

### 332. P. Walden: Ueber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 22. Mai 1902.)

#### Einleitung.

Durch die experimentell und theoretisch hervorragenden Arbeiten von Gomberg<sup>1)</sup> ist die Frage nach der Valenz des Kohlenstoffs in eine neue Phase getreten. Neben der normalen Vierwerthigkeit dieses Elementes und neben der namentlich von Nef<sup>2)</sup> so erfolgreich vertretenen Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs, tritt nunmehr die Annahme hervor, dass der Kohlenstoff auch dreiwertig sein kann. Gegen diese Annahme sind sofort Bedenken<sup>3)</sup> laut geworden, die weniger durch Thatsachen, als vielmehr durch die herrschenden Theorien gestützt werden<sup>4)</sup>, indem man den von Gomberg als freies Triphenylmethyl angesprochenen Kohlenwasserstoff dem Schema eines Derivates des zweiwerthigen Kohlenstoffs einreichte, d. h. als Diphenylphenylenmethan<sup>5)</sup> interpretirte. (Norris und Sanders.)

Aus diesem Anlass sei auf einige Daten hingewiesen, die für die Frage nach der Valenz des Kohlenstoffs von Interesse sein dürften. Dass der Kohlenstoff sowohl zwei-, als auch vier-wertig auftritt, hat bekanntlich zuerst Kolbe gelehrt, nachdem er bereits seit etwa 1850 den Kohlensäuretypus allen organischen Verbindungen zu Grunde gelegt hatte. In seinem originellen Lehrbuch spricht nun Kolbe<sup>6)</sup> (1860—1864) folgende Ansicht aus: »Der Kohlenstoff:  $C_2$ , ist nicht absolut ein vieratomiges Element, sondern auch zweiatomig (sogar dreiatomig in der Oxalsäure:  $2HO.C_4O_6$ )«. Es ist dies die erste Quelle für die Annahme der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs.

Es ist ebenfalls Kolbe<sup>7)</sup> (1860—1864), welcher zuerst die Ansicht vertrat, dass die Zwei-, Drei- und Vier-Wertigkeit des Kohlenstoffs nicht die einzigen sind, die diesem Element zukommen, »zumal da die Erfahrung vorliegt, dass der Kohlenstoff, den man allgemein höchstens als vieratomig annimmt, noch ein Atom Sauerstoff mehr, über die vier Atome Sauerstoff der Kohlensäure oder über die vier Atome Schwefel des Schwefelkohlenstoffs hinaus, bindet«.

<sup>1)</sup> Gomberg, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 757 [1900]; diese Berichte **33**, 3150 [1900]; **34**, 2726 [1901]; Amer. Chem. Journ. **25**, 317 [1901].

<sup>2)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **270**, 280, 287, 298, 309, 318.

<sup>3)</sup> Norris und Sanders, Amer. Chem. Journ. **25**, 54, 117 [1901]; Kehrman, diese Berichte **34**, 3815 [1901]; **35**, 622 [1902].

<sup>4)</sup> Vergl. die Bemerkungen von A. Werner, Chem. Zeitschr. **1**, 214 [1902].

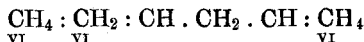
<sup>5)</sup> Von Gomberg (Amer. Chem. Journ. **25**, 338) erwogen und widerlegt.

<sup>6)</sup> Kolbe, Ausführl. Lehrbuch der organ. Chemie **2**, 578 [1860—1864].

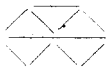
<sup>7)</sup> Kolbe, Ausführl. Lehrbuch **2**, 744 [1860—1864].

Diese Ansicht hat Kolbe in der Folgezeit wiederholt geäußert, so 1870<sup>1)</sup> wo er die Fünfwertigkeit des Kohlenstoffs als theoretisch zulässig hinstellt, und 1883<sup>2)</sup>, wo er in seinem kurzen Lehrbuch Folgendes sagt: »Kohlensulfidsaures Aethyloxyd, Kohlensulfidsäureäther:  $(CS_2)OC_2H_5$ . Namen und Formel drücken die Vorstellung aus, dass das Kohlensulfid in der Verbindung als einwerthiges Radical fungirt, und dass also der Kohlenstoff nicht bloss zwei- und vierwerthig ist, sondern auch fünfwertig sein kann.« Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass erst neuerdings thatsächlich eine Ueberkohlensäure<sup>3)</sup> entdeckt worden ist, indem Constan und von Hansen (1896) Salze vom Typus  $M_2C_2O_6$  und Tanatar (1899) das Salz einer Säure  $H_2CO_4$  isolirten. —

Dass der Kohlenstoff auch sechswertig sei, hat unlängst (1901) Kanonnikoff<sup>4)</sup> auf Grund seiner spectrometrischen Messungen abgeleitet; und zwar zeigen diese Sechswertigkeit die gesättigten Fettkohlenwasserstoffe bei ihrem Uebergang aus dem gewöhnlichen Zustand in die kritischen Zustände, wobei z. B. das Methan  $CH_4$ <sup>IV</sup> übergeht in  $H_4C$ <sup>VI</sup>, normales Hexan wird



u. s. w. Anders liegen die Verhältnisse bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen; so ist z. B. Benzol bei gewöhnlichen Verhältnissen entsprechend Kekulé:  $HC \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{CH} : \text{CH} \end{smallmatrix} CH$ , bei der kritischen Temperatur jedoch geht diese Formel in die Diagonalformel



über. »Bei den entsprechenden Aenderungen der Temperatur und des Druckes kann der Kohlenstoff seine Valenz ändern und aus einem vierwerthigen in ein sechswertiges Element sich verwandeln«. —

#### Basische Eigenschaften der Triphenylmethanderivate.

Anschliessend an die Frage nach der Trivalenz des Kohlenstoffs hat sich das Problem nach der basischen Natur dieses Elementes in neuer Gestalt eingestellt. Norris und Sanders<sup>5)</sup>, sowie Gom-

<sup>1)</sup> Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. (2), 1, 435 [1870].

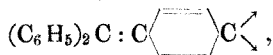
<sup>2)</sup> Kolbe, Kurzes Lehrbuch der Chemie 2, 83 [1883].

<sup>3)</sup> Constan und von Hansen, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 137, 445; Tanatar, diese Berichte 32, 1544 [1899].

<sup>4)</sup> Kanonnikoff, Journ. Russ. phys.-Chem. Gesellsch. 33, 219 ff. [1901].

<sup>5)</sup> Norris und Sanders, Amer. Chem. Journ. 25, 54 [1901].

berg<sup>1)</sup> und Kehrman<sup>2)</sup> haben von dem Triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_5)_3C.Cl$ , Doppelsalze darstellen können, welche sich durch eine intensive Gelbfärbung auszeichnen, trotzdem die Componenten farblos sind. Auf Grund dieser Thatsachen nimmt nun Kehrman an, dass die Grundsubstanz, das Triphenylchlormethan, in zwei vielleicht desmotropen Formen existirt, von denen die eine gelbgefärbt, die andere farblos ist; die Erstere wird als ein Derivat des Diphenylphenylenmethans:



aufgefasst, wobei der zweiwerthige Kohlenstoff die Salzsäure bindet: »Das zweiwerthige Kohlenstoffatom hat basische Eigenschaften.«

Unabhängig von diesen Vorstellungen, kann man auf Grund formaler Analogien die Frage aufwerfen, ob nicht  $(C_6H_5)_3C.OH$ , bezw.  $(C_6H_5)_3C.Cl$  Elektrolyte sein können, d. h. ob nicht das Triphenylcarbinol eine schwache Base ist, das zugehörige Chlorid alsdann die Eigenschaften eines »Salzes« aufweist, genau wie die Körper vom Typus  $R.OH$  und  $R.Cl$  Base und Salz sind und mit gewissen Chloriden »Doppelverbindungen« liefern, z. B.  $KCl + AlCl_3$ ;  $NaCl + AlCl_3$ , oder  $K_2SnCl_6$ ,  $(NH_4)_2SnCl_6$  u. s. w., dem stehen gegenüber:  $(C_6H_5)_3CCl + AlCl_3$ ,  $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$  u. s. w.

Bereits Gombert<sup>3)</sup> hat die Frage nach dem elektrischen Leitvermögen des Triphenylchlormethans zu lösen versucht, um eine Klärung des Mechanismus der Einwirkung von Zink auf das erwähnte Chlorid herbeizuführen, bezw. die etwaige Hydrolyse desselben in Triphenylcarbinol und Chlorwasserstoff zu messen. Es ergab sich, dass Lösungen in Essigsäureäthylester (trocken oder feucht) keine messbare elektrische Leitfähigkeit zeigten.

Da nun Essigsäureäthylester ein Lösungsmittel repräsentirt, dessen Ionisungsvermögen sehr wenig ausgeprägt ist, so sind die negativen Versuche Gombert's für meine Fragestellung — in wiefern Triphenylcarbinol und Triphenylmethylchlorid zur Ionenbildung neigen — von nur nebensächlicher Bedeutung.

Das Versuchsmaterial bestand aus Triphenylcarbinol, Trimethylcarbinol, Triphenylmethylchlorid, Triphenylmethylchlorid + Zinnchlorid, Triphenylmethylbromid und dessen Verbindung mit Zinntetrabromid.

1. Triphenylcarbinol,  $(C_6H_5)_3C.OH$ , (Merck) wurde aus Benzol umkrystallisirt und zeigte den Schmp.  $159^\circ$ . 2. Trimethylcarbinol,  $(CH_3)_3C.OH$ , (Merck) wurde destillirt und fractionirt er-

<sup>1)</sup> Gombert, diese Berichte 34, 2727 [1901]; Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 497 [1901].

<sup>2)</sup> Kehrman, diese Berichte 34, 3818 [1901].

<sup>3)</sup> Gombert, Amer. Chem. Journ. 25, 323 f. [1901].

starren gelassen. 3. Triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_5)_3CCl$ , wurde aus Triphenylcarbinol und Phosphorpentachlorid<sup>1)</sup> in Benzollösung dargestellt; trotz mehrmaligen Krystallisirens aus Aether bezw. Aether + Ligroin waren die Krystalle gelb gefärbt, deshalb wurden sie in heissem Ligroin + Schwefelkohlenstoff mit trockner Knochenkohle behandelt<sup>2)</sup>; aus der filtrirten, farblosen Lösung schieden sich ungefärbte, compacte Krystalle aus, deren Schmp.  $105-109^0$  betrug. 4. Die Doppelverbindung von 3. mit Zinntetrachlorid<sup>3)</sup> wurde gewonnen durch Lösen von 3.2 g  $(C_6H_5)_3CCl$  in 24 g trockenem Nitrobenzol und Hinzubringen von 3 g frisch destillirtem Zinntetrachlorid, wobei sofort eine rothgelbe Lösung entstand; beim Versetzen derselben mit 70 g trockenem Schwefelkohlenstoff begann die Krystallisation der Verbindung  $(C_6H_5)_3C.Cl + SnCl_4$ . 5. Triphenylmethylbromid,  $(C_6H_5)_3CBr$ , wurde aus Triphenylmethan und Brom hergestellt<sup>4)</sup>; durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Behandeln mit Knochenkohle wurden nahezu farblose Krystalle vom Schmp.  $152^0$  isolirt. 6. Doppelsalze des Triphenylmethylbromids scheinen bisher nicht dargestellt worden zu sein, dagegen existirt ein Perjodid<sup>5)</sup> und Perbromid<sup>5)</sup> dieses Körpers:  $(C_6H_5)_3CBr.J_4$  resp.  $(C_6H_5)_3CBr.Br_4$ . Bekanntlich geben nun die Salze der Alkalimetalle und der Ammoniumbasen derartige Polyhalogenverbindungen, sodass man auf Grund dieses analogen Verhaltens rückwärts folgern dürfte, dass dem Triphenylmethanbromid der Charakter eines wahren Salzes zukommt. Da nur das Trimethylchlorid Doppelsalze liefert, so erschien es nahezu gewiss, dass die Salznatur des Triphenylmethylbromids noch ausgesprochener sich äussern und zur Vereinigung mit anderen Salzen führen würde.

In weiterer Ausdehnung des ursprünglichen Arbeitsplanes wurden noch hergestellt und untersucht: 7. Methyljodid,  $H_3C.J$ , 8. Allyljodid,  $CH_2:CH.CH_2.J$ , Sdp.  $102-105^0$ , 9. Benzylbromid,  $C_6H_5.CH_2.Br$ , Sdp.  $198-199^0$ , 10. Jodessigsäureäthylester,  $CH_2J.COOC_2H_5$ , Sdp.  $178-180^0$ , 11.  $\delta$ -Phenylbromessigsäureisobutylester<sup>6)</sup>, 12.  $\omega$ -Bromstyrol, 13. Jodbenzol,  $C_6H_5.J$ , 14.  $\alpha$ -Bromnaphtalin,  $C_{10}H_7Br$ , 15. tertiäres Butyljodid,  $(CH_3)_3C.J$ , 16. Dipentendihydrobromid und 17. Dipentendihydrojodid,  $C_{10}H_{16}.2HJ$ .

Als Lösungsmittel diene flüssiges Schwefeldioxyd; die Temperatur war  $t = 0^0$ ; v bedeutet die Anzahl Liter, in denen ein Mole-

<sup>1)</sup> Hemilian, diese Berichte 7, 1207 [1874].

<sup>2)</sup> Norris und Sanders, Amer. Journ. 25, 60 [1901].

<sup>3)</sup> Kehrman und Wentzel, diese Berichte 34, 3818 [1901].

<sup>4)</sup> Allen und Kolliker, Ann. d. Chem. 227, 110.

<sup>5)</sup> Gomberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 773, 790 [1898]; Chem. Centrblatt 1898, II, 1131, 1132; vergl. auch diese Berichte 33, 3159 [1900].

<sup>6)</sup> Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 717 [1895].

kül des Körpers gelöst ist;  $\Lambda$  ist die (Aequivalent-)Leitfähigkeit in reciproken Ohm. Ueber weitere Einzelheiten der Versuchsmethode verweise ich auf eine ausführliche Arbeit<sup>1)</sup>, die dem Studium des Schwefeldioxyds gewidmet ist.

Tabelle I. Triphenylcarbinol,  $(C_6H_5)_3C.OH$ , Mol.-Gew. = 260.16.

v	$\Lambda$	v	$\Lambda$
319.3 . . .	6.98	167.6 . . .	5.35
260.0 . . .	6.23	123.7 . . .	4.69
217.4 . . .	5.88	85.59 . . .	4.04

Die Lösung war hellgelb gefärbt; diese Färbung — trotz der beiden farblosen Componenten — deutet a priori auf einen chemischen Vorgang beim Lösungsvorgang hin. Bei concentrirten Lösungen scheiden sich in geringer Menge allmählich gelbe Flitter aus, die bei 152° unter Schwärzung schmelzen, während beim Abdunsten des Lösungsmittels das Triphenylcarbinol mit dem normalen Schmelzpunkt (158—159°) resultirt. Des Weiteren ist bemerkenswerth, dass der  $\Lambda$ -Werth anfänglich veränderlich ist und erst nach längerem Stehen constant wird.

Aus den tabellirten Daten ersehen wir, dass das Triphenylcarbinol ein relativ guter Elektrolyt ist. Wenn wir uns nach Vergleichsobjecten umschauen, so finden wir solche einestheils in den tertiären Basen<sup>2)</sup> (Chinolin, Pyridin,  $\alpha$ -Picolin), anderentheils in dem Dimethylpyron<sup>3)</sup>, und zwar ist die Reihenfolge dieser Elektrolyte (auf Grund ihrer Leitfähigkeiten in flüssigem Schwefeldioxyd) die folgende:

tertiäre Basen, Triphenylcarbinol, Dimethylpyron.

Wenn wir uns die Fähigkeit des Triphenylcarbinols, die HO-Gruppe gegen Halogene auszutauschen, vergegenwärtigen, können wir sagen, dass das Triphenylcarbinol — in flüssiger Schweflige Säure — als eine Base wirkt, welche in Bezug auf ihre Elektrolytnatur den tertiären Stickstoffbasen (mit ringförmiger Bindung) sich an die Seite stellt.

Dass die ringförmige Bindung bzw. die Phenylreste hierbei eine hervorragende Rolle spielen, ist aus dem Verhalten des Trimethylcarbinols ersichtlich.

Tabelle II. Trimethylcarbinol,  $(CH_3)_3C.OH$ , Mol.-Gew. = 74.10.

v: 20.5 . . . . .  $\Lambda$ : 0.0066.

<sup>1)</sup> Walden und Centnerszwer, Zeitschr. für physikal. Chemie 39, 517 [1902]; Zeitschr. für anorgan. Chemie 30, 150 [1902].

<sup>2)</sup> Walden und Centnerszwer, Zeitschr. für physikal. Chemie 39, 556 ff. [1902]; Zeitschr. für anorgan. Chemie 30, 201 [1902].

<sup>3)</sup> Walden, diese Berichte 34, 4194 [1901].

Diese Lösung . . . . . 16 . . . . . sich von der Lösung des Triphenylcarbinols: gab das Letztere eine gelb gefärbte Lösung, so löst sich das Trimethylcarbinol farblos. Die elektrische Leitfähigkeit ist so gering, dass sie für die Bestimmung der basischen Natur des Trimethylcarbinols praktisch nicht in Betracht kommt. Dieses Ergebniss ist bemerkenswerth, da umgekehrt erwartet werden sollte, dass die als »positiv« bekannten Methylreste, im Vergleich zu den »negativen« Phenylradicalen, entschieden eine stärkere Base zu bilden im Stande sind! Man wird daher zu der Annahme gedrängt, dass, wenigstens im vorliegenden Fall, gerade den Phenylresten ein positivirender, den Methylresten aber ein negativirender Charakter zukommt<sup>1)</sup>.

Man kann nun den Einwand machen, dass die basischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols weniger durch die Anhäufung von Kohlenstoffatomen, als durch die specifischen Eigenschaften des Sauerstoffs, d. h. die basische Natur derselben bedingt seien. Wäre dies der Fall, dann müsste aber das Trimethylcarbinol ebenfalls eine starke Base sein, da ja in beiden Körpern dasselbe basischmachende Element (bezw. die OH-Gruppe) vorhanden ist; da nun das Letztere unzutreffend ist, so müssen wir folgern, dass gerade die Anhäufung von Kohlenstoffatomen bezw. die besondere Bindung derselben in dem Benzolring, oder kurz gesprochen, dass es der Kohlenstoff ist, welcher basische Eigenschaft erzeugt. Ist dieses der Fall, dann muss das Triphenylmethylchlorid ein Salz, d. h. ein Elektrolyt, sein und eine den Salzen analoge identische Leitfähigkeit besitzen.

Tabelle III. Triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_5)_3CCl$ , Mol.-Gew. = 278.6.

v	$\Lambda$	v	$\Lambda$
284.0 . . .	22.97	94.3 . . .	14.05
199.1 . . .	22.31	51.3 . . .	10.43
172.0 . . .	18.87	34.3 . . .	8.34
135.9 . . .	16.87	Die Lösung war gelb gefärbt.	

IV.  $N(CH_3)_3 \cdot Cl$  (Monomethylammoniumchlorid):

v	$\Lambda$	v	$\Lambda$
266 . . .	22.76	64 . . .	12.94
128 . . .	16.99	32 . . .	10.15

Aus dem Verlauf und der Grösse der Werthe für  $\Lambda$  erkennen wir, dass thatsächlich das Triphenylmethylchlorid ein guter Elektrolyt ist, dessen Verhalten bei der Verdünnung genau das Verhalten von binären Salzen ist. Zum besseren Vergleich habe ich die Aequi-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu auch Vorländer, Ann. d. Chem. 320, 99 ff. [1902], wo zahlreiche Beispiele für die positive Natur des Phenyls und die negative des Methyls angeführt sind.

valentleitfähigkeit eines wahren Salzes, des Monomethylammoniumchlorids, nebenan gestellt; wir erkennen, dass beide Verbindungen sowohl qualitativ als auch quantitativ denselben Verlauf der  $\Lambda$ -Werthe zeigen. Auf Grund dieser Messungsergebnisse müssen wir folgern, dass das Triphenylmethylchlorid sich wie ein wahres, binäres Salz verhält.

Diese Analogie äussert sich noch weiter in dem Verhalten des Doppelsalzes,  $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$ .

Tabelle V. Zinntetrachlorid,  $SnCl_4$ , Mol.-Gew. = 260.3.

$v$	$\Lambda$
5.0 . . . . .	0.0075
14.0 . . . . .	0.040
139.0 . . . . .	0.262

Die Leitfähigkeit des Zinntetrachlorids allein ist eine sehr geringe. Wenn wir nun die Doppelverbindung des Triphenylmethylchlorids mit Zinntetrachlorid der Leitfähigkeitsmessung unterwerfen, so erhalten wir folgendes unerwartete Resultat:

Tabelle VI. Doppelverbindung  $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$ , Mol.-Gew. = 533.9.

$v$	$\Lambda$
518.0 . . . . .	87.16
404.0 . . . . .	83.05
219.0 . . . . .	72.36
113.0 . . . . .	60.82

Die Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

Dieses Salz erweist sich als ein vorzüglicher Elektrolyt; es leitet besser als das Triphenylmethylchlorid. Ferner erkennen wir, dass es kein Doppelsalz ist, das leicht in seine Componenten zerfällt, sondern ein wahres, complexes Salz repräsentirt, dessen Leitfähigkeit an die der besten Elektrolyte, z. B. des Kaliumjodids, heranreicht, wie aus den folgenden Daten ersichtlich ist.

Tabelle VII. Kaliumjodid<sup>1)</sup>, KJ, Mol.-Gew. = 166.0.

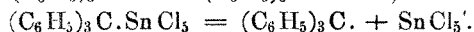
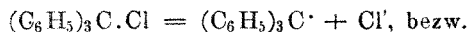
$v = 64$	128	256	512
$\Lambda = 51.6$	61.7	75.3	92.7

Es fällt auf, dass beide Körper nahezu die gleichen Daten für die Äquivalentleitfähigkeit besitzen.

Aus den Ergebnissen der Messungen (Tab. III und VI) ergibt sich nun, dass das Salz Triphenylmethylchlorid und das complexe

<sup>1)</sup> Walden und Centnerszwer, Zeitschr. für physikal. Chemie 39, 527 [1902]; Zeitschr. für anorgan. Chemie 30, 168 [1902]. Die  $\Lambda$ -Werthe wurden aus den  $\mu$ -Werthen durch Multiplication mit 1.069 erhalten.

Salz  $[(C_6H_5)_3C.]SnCl_3$  das gemeinsame positive Ion  $(C_6H_5)_3C^+$  liefern müssen:



Wenngleich der Typus dieses complexen Zinnsalzes kein Analogon in der Reihe der anorganischen Salze des vierwerthigen Zinns findet, so haben wir bei anderen vierwerthigen Elementen gleich zusammengesetzte (im Verhältniss von 1:1 gebaute) Doppelsalze, z. B.



Als weiteres Versuchsobject kam nunmehr das Triphenylmethylbromid,  $(C_6H_5)_3C.Br$ , in Betracht.

Tabelle VIII. Triphenylmethylbromid,  $(C_6H_5)_3CBr$ , Mol.-Gew. = 323.1.

Erste Versuchreihe (Verdampfungsmethode):		Zweite Versuchsreihe (Aussugsmethode):	
v	A	v	A
295.0 . . .	126.4	185.0 . . .	119.1
229.1 . . .	122.1	380.3 . . .	130.4
196.5 . . .	119.4	934.9 . . .	143.0
152.7 . . .	115.3	2001.0 . . .	152.1
95.6 . . .	108.5		

Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt.

Die Aequivalentleitfähigkeit dieses Körpers übertrifft alle Erwartungen; die Verbindung erweist sich nicht allein als ein messbarer Elektrolyt, sondern als einer der besten Elektrolyten, die wir für die Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd kennen. Die Daten für A stehen nahe denjenigen für die Chloride, Bromide und Jodide der quaternären Ammoniumbasen, bzw. denjenigen für Trimethylsulfoniumjodid, wie die nachstehenden Werthe<sup>3)</sup> erweisen:

Tabelle IX.

Trimethylsulfoniumjodid,  $(CH_3)_3SJ$ .

v = 64	128	256	512	1024
A = 91.9	107.5	123.1	141.3	156.2

Tetramethylammoniumchlorid,  $(CH_3)_4NCl$ .

v = 128	256	512	1024	2048
A = 110.6	128.3	145.1	161.6	178.6

Tetramethylammoniumbromid,  $(CH_3)_4NBr$ .

v = 128	256	512	1024	2048
A = 113.2	123.0	143.1	158.9	174.4

<sup>1)</sup> Vergl. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chemie **19**, 172 [1899].

<sup>2)</sup> Wells, Amer. Chem. Journ. **26**, 399 ff. [1901].

<sup>3)</sup> Walden und Centnerszwer, l. c.



Da wir nun die letztgenannten Körper als wahre Salze betrachten, welche die Kationen  $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$ , bzw.  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ , sowie die Anionen  $\text{J}'$ , bzw.  $\text{Cl}'$ , bzw.  $\text{Br}'$  liefern und bei den hohen Verdünnungen praktisch in diese zerfallen sind, so dürfen wir wohl, unter Berücksichtigung des analogen Baues dieser wahren Elektrolyte und der analogen Leitfähigkeitswerthe gegenüber dem Triphenylmethylbromid, den Schluss ziehen, dass das Letztere ebenfalls einem wahren binären Salztypus sich einordnet und ebenfalls (nahezu vollständig) in das Kation  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  und das Anion  $\text{Br}'$  zerfallen ist.

Die Salze Triphenylmethylchlorid und Triphenylmethylbromid sind daher als das Chlorid bzw. Bromid der Base  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.OH}$  (Triphenylcarbinol), d. h. des Triphenylcarboniumhydroxyds, anzusprechen; als Triphenylcarboniumchlorid und Triphenylcarboniumbromid liefern sie das Kation  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  (Triphenylcarbonium-Ion), genau wie wir das Tetramethylammonium-Ion, Trimethylsulfonium-Ion u. ä. kennen. Als einfachster Repräsentant dieser Carboniumbasen wäre  $\text{H}_3\text{C.OH}$  (Methylalkohol) anzusehen, analog wie wir die Urtypen der Ammonium-, Sulfonium-, Oxonium-, Jodonium- und ähnlicher Basen in den Körpern  $\text{NH}_4.\text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{S.OH}$ ,  $\text{H}_3\text{O.OH}$ ,  $\text{H}_2\text{J.OH}$  u. s. w. zu erblicken berechtigt sind. Durch Wasserentziehung gelangen wir bei diesen Reihen z. B. zu den Aminen (bzw. Ammoniak), Sulfiden (bzw. Schwefelwasserstoff), Aethern (bzw. Wasser), Alkyljodiden (bzw. Jodwasserstoff) u. s. w., deren chemischer Charakter mit der Natur des Elementes (N, P, S, O etc.) und der Natur und Zahl der mit ihm verbundenen Gruppen variiert. Dagegen zeigen die einfachsten Typen (die Wasserstoffverbindungen) ein nahezu gleiches chemisches Verhalten; sowohl  $\text{NH}_3$  als auch  $\text{SH}_2$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{JH}$  sind ungesättigte Verbindungen; bleibt die Sättigungsstufe erhalten, so wirken sie (basischen Metallen gegenüber) alle als »Säuren«, indem sie Metall-Verbindungen liefern, wie z. B.  $\text{H}_2\text{NMe} \dots \text{NMe}_3$  (Nitride),  $\text{HSMe} \dots \text{SMe}_2$  (Sulfide),  $\text{HOMe} \dots \text{OMe}_2$ ,  $\text{JMe}$  u. s. w. Wenn sie hingegen ihren Valenzgrad erhöhen, indem sie durch Addition in gesättigte (fünf-, bzw. vier- und dreiwertige) Elemente übergehen, was namentlich Säuren gegenüber der Fall ist, so treten sie als basische Elemente auf, wobei sie Kationen der obigen Form bilden.

Wenn wir nun dem Carboniumhydroxyd  $\text{H}_3\text{C.OH}$ , bzw. den substituirten Carboniumhydroxyden die Elemente des Wassers entzogen denken, so gelangen wir zum zweiwerthigen Kohlenstoff  $\text{H}_2\text{C}<$ , bzw.  $\text{R}_2\text{C}$  oder  $\text{R.C.C.R.}$  Analog mit den obigen Typen sollten auch das Methylen und seine Substitutionsproducte saure Eigenschaften haben; thatsächlich weisen die Derivate des zweiwerthigen Kohlen-

stoffs einen ausgeprägt negativen Charakter auf<sup>1)</sup>: es sei nur an das Kohlenoxyd  $\overset{\text{II}}{\text{CO}}$  erinnert, das mit Metallen Carbonyle liefert, an das Acetylen  $\overset{\text{II}}{\text{HC}}.\overset{\text{II}}{\text{CH}}$ , welches Metallverbindungen (Salze, Carbide) bildet u. s. w. Durch Additionsreactionen geht der saure zweiwerthige Kohlenstoff in den dreierwerthigen (z. B.  $\overset{\text{Br}}{\text{H}} > \overset{\text{III}}{\text{C}}.\overset{\text{III}}{\text{C}} < \overset{\text{Br}}{\text{H}}$ , bezw.  $\overset{\text{III}}{\text{H}_2\text{C}}.\overset{\text{III}}{\text{CH}_2}$ ), d. h. in den Aethylenkohlenstoff über, dessen

Charakter wenig ausgeprägt ist und der erst nach Uebergang in den vierwerthigen Kohlenstoff — durch Aufnahme von Halogenverbindungen, Anlagerung von Schwefelsäure u. s. w. — den basischen Charakter erwirbt. Diese Additionsphänomene sind daher ganz analog dem Vorgang der Salzbildung aufzufassen, wie er nur für die Typen  $\text{NR}_3$ ,  $\text{SR}_2$  u. ä. geläufig ist. Während nun bei einer Anhäufung von Phenylresten ein dreierwerthiges Kohlenstoffatom existenzfähig ist, z. B. in dem Gombert'schen Triphenylmethyl  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\text{III}}{\text{C}}$ , tritt z. B. in der Fettreihe das dreierwerthige Kohlenstoffatom nie vereinzelt, sondern stets mit anderen Kohlenstoffatomen gepaart (wie in den Aethylen-derivaten  $\overset{\text{III}}{\text{R}}'\overset{\text{III}}{\text{R}}''\overset{\text{III}}{\text{C}}.\overset{\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{III}}{\text{R}}'''\overset{\text{III}}{\text{R}}''''$ ) auf. In gleicher Weise ist auch ein mit

Wasserstoff oder Alkylen verbundenes zweierwerthiges Kohlenstoffatom unter den gewöhnlichen Bedingungen unbeständig und nur in Verbindung mit anderen Kohlenstoffatomen existenzfähig (z. B. in den Acetylenverbindungen  $\overset{\text{II}}{\text{R}}'\overset{\text{II}}{\text{C}}.\overset{\text{II}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{R}}''$ ). Es liegt aber die Vermuthung

nahe, dass es gelingen wird, ein Methylenderivat mit aromatischen Radicalen, ausgehend etwa vom Diphenyl- oder Dinaphtyl-Methan, zu isoliren<sup>2)</sup>. Desgleichen ist die Kolbe'sche Ansicht von der Fünferwerthigkeit des Kohlenstoffs der experimentellen Prüfung — unter Verwendung des Triphenylmethyls — zugänglich. Wenn wir schliesslich auch die Sechserwerthigkeit des Kohlenstoffs (nach Kanonnikoff) als möglich in Betracht ziehen, so kann man aus den Polyhalogenverbindungen des Triphenylmethylbromids,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}.\text{X}_4$ , selbst eine Achterwerthigkeit des Kohlenstoffs ableiten.

Meine Versuche und Betrachtungen waren bis hierher gediehen, als die originelle Untersuchung von A. v. Baeyer und Villiger<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Nef's Arbeiten, sowie van't Hoff's Vorlesungen III, 106 (1900); Hinrichsen, Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 304 [1901], Billitzer, ibid. 40, 535 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. auch das Phenylmethylen von Nef, Ann. d. Chem. 298, 248.

<sup>3)</sup> A. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1194 [1902, März]. — Bereits im März cr. habe ich einem Collegen nach Amerika (Gombert) von den Leitfähigkeitsmessungen am Triphenylcarbinol und Triphenylmethylchlorid geschrieben.

über Triphenylmethan erschien; nach diesen Forschern ist Triphenylcarbinol keine Base und Triphenylmethylchlorid ist kein Salz, »jedoch wird Letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt.« Die obigen Messungen erweisen jedoch, dass diese Ansicht nicht stichhaltig ist, indem das Triphenylcarbinol eine messbare Leitfähigkeit aufweist und das Triphenylmethylchlorid und Triphenylmethylbromid als solche ein Leitvermögen besitzen, wie es wahren Salzen, z. B. dem Kaliumjodid und Tetramethylammoniumbromid u. ä., zukommt.

Um die Wirkung »negativer Chloride« bzw. Bromide auf das Triphenylmethylbromid zu prüfen, habe ich zu den Lösungen dieses Salzes in Schwefeldioxyd Arsentribromid,  $\text{AsBr}_3$ , Antimontribromid,  $\text{SbBr}_3$ , und Zinntetrabromid,  $\text{SnBr}_4$ , hinzugegeben. In allen Fällen trat eine Abnahme der Leitfähigkeit ein, d. h. eine Bildung von Doppelsalzen, wobei die Letzteren ein geringeres Leitvermögen haben als das Carboniumbromid; demnach tritt hier das Umgekehrte ein wie beim Carboniumchlorid und Zinntetrachlorid.

#### Primäre, secundäre und tertiäre Carboniumsalze.

Die weitere Frage bestand nun darin, ob nur tertiäre, oder ob auch secundäre und primäre Carboniumsalze ein messbares, elektrisches Leitvermögen besitzen?

Primäre Carboniumsalze vom Typus  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R} - \text{C} - \text{X}, \text{ wo } \text{X} = \text{Br} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

oder J bedeutet. Als Untersuchungsobjecte wurden gewählt: 1. Benzylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , 2. Allyljodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{J}$ , 3. Jodessigsäureäthylester,  $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; hierbei sollte zugleich die etwaige Rolle der verschiedenen Radicale geprüft werden, indem  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , bzw.  $\text{CH}_2:\text{CH}$ , bzw.  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  war. Sämmtliche drei Objecte ergaben in Schwefeldioxydlösung, bei  $v = \text{ca. } 20 \text{ L}$  und einem Widerstande in Ohm  $\omega = 1000$ , eine kaum messbare Leitfähigkeit, — am deutlichsten beim Benzylbromid, am geringsten beim Allyljodid —, sodass von einer genauen Ermittlung der Werthe für  $\lambda$  vorläufig abgesehen werden konnte. Die primären Carboniumsalze sind also in  $\text{SO}_2$  praktisch Nichtleiter.

Secundäre Carboniumsalze vom Schema  $\text{R}'\text{R}''\text{HC}\cdot\text{X}$ , wo  $\text{X} = \text{Br}$ . Untersucht wurden: 1. Phenylbromessigsäureisobutylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_4\text{H}_9$ , und 2.  $\omega$ -Bromstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{Br}$ .

Für  $\omega$ -Bromstyrol wurde — unter den obigen Bedingungen — eine ganz geringe Abnahme, für Phenylbromessigsäureisobutylester eine ganz geringe Zunahme der Leitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds constatirt. Die Aenderungen waren so geringfügig, dass von

einer eingehenden Untersuchung Abstand genommen wurde: praktisch sind also diese secundären Carboniumsalze Nichtleiter.

Es sei betont, dass sowohl die primären, als auch die secundären Salze farblose Lösungen lieferten.

Tertiäre Carboniumsalze vom Schema  $R'''R''R'C.X$ , wo  $X = Br$  oder  $J$ . Auf Grund des Verhaltens des Triphenylcarbonium-Chlorids und -Bromids liess sich erwarten, dass die tertiären Carboniumsalze am ehesten den obigen Darlegungen und Erwartungen entsprechen würden. Zur Untersuchung gelangten Körper, welche eine grosse Mannichfaltigkeit der Radicale  $R$  ermöglichten: 1. Jodbenzol,  $C_6H_5J$ ; die Lösung im flüssigen Schwefeldioxyd war farblos und zeigte keine messbare Leitfähigkeit; 2.  $\alpha$ -Bromnaphthalin,  $C_{10}H_7Br$ ; farblose Lösung, keine messbare Leitfähigkeit (bei  $\omega = 1000 \text{ Ohm}$ ); 3. Trimethylmethyljodid,  $(CH_3)_3C.J$ , die Lösung schwach gelblich, messbare Leitfähigkeit. Dieser Körper wurde daher eingehender untersucht.

Tab. X. Trimethylmethyljodid,  $(CH_3)_3C.J$ , Mol.-Gewicht  $= 183.94$ . Es wurde dargestellt aus dem oben (Tab. II) gemessenen reinen Trimethylcarbinol,  $(CH_3)_3C.OH$ , durch Einwirkung von rothem Phosphor und Jod; das Reactionsproduct wurde mit Eiswasser gewaschen, mit calcinirtem Kaliumcarbonat und Natriumsulfat getrocknet und fractionirt destillirt; zur Untersuchung gelangte die bei  $99-100^\circ$  siedende Fraction, nachdem sie vorher mit einem trocknen Luftstrom behandelt worden war, um etwaige Spuren von Jodwasserstoff zu entfernen.

Bei der Messung fiel es auf, dass — analog dem Triphenylcarbinol (Tab. I) — der Anfangswerth der Leitfähigkeit eine Aenderung aufweist, indem der ansteigende Werth erst nach längerer Zeit constant wird, wobei die hellgelbe Lösung dunkler wird; das Anwachsen des  $A$ -Werthes vollzieht sich bei  $0^\circ$ . Demnach wurden die Leitfähigkeitsmessungen nach zweierlei Richtungen hin ausgeführt; erstens wurden die Daten bei möglichst schnellem Arbeiten (die Anfangswerthe) ermittelt, zweitens wurde der constante Werth für die ursprüngliche Verdünnung abgewartet und nun erst die weitere Verdünnung der Lösung und die Messung der Leitfähigkeit vorgenommen, wobei die Endwerthe erhalten wurden.

Anfangswerthe (schnelles Arbeiten)		Endwerthe (nach Eintritt der Constanz)	
$\nu$	$A$	$\nu$	$A$
51.7	0.69	16.7	(Anfangswerth $A = 0.68$ )
—	—	—	Endwerth $A = 1.30$
125.2	0.91	43.7	0.95
260.6	1.14	112.5	0.99
614.0	1.41	266	1.41
1557.0	1.84	697	2.54

Anm.: Die Daten für  $A$  stellen die Aequivalentleitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds dar.

Aus diesen Tabellen ergibt sich, dass dem Trimethylcarboniumjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{J}$ , eine nennenswerthe Leitfähigkeit zukommt, bzw. dass dieser Körper einen Elektrolyten (ein Salz) repräsentirt, wobei einerseits das Kation  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ , andererseits das Jodion sich bildet.

Behufs Heranziehung weiterer Objecte und zur Prüfung von tertiären Carboniumverbindungen auf ihre Leitfähigkeit habe ich schliesslich einige Halogenverbindungen der Terpene der Messung unterworfen. Der hierbei zu Grunde liegende Gedankengang war der folgende: das Limonen (bzw. Dipenten) und Pinen zeigen in dem chemischen Verhalten eine beachtenswerthe Analogie mit dem Triphenylmethyl Gomberg's. Dipenten und Pinen absorbiren lebhaft den Sauerstoff; Pinen verbindet sich leicht mit Wasser, Halogenwasserstoffen, Halogenen u. s. w. und bildet Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, Pikrinsäure u. a.; Limonen vereinigt sich direct mit Halogenwasserstoffen, mit Halogenen etc., giebt z. B. Additionsproducte mit Trichloressigsäure, Alkohol u. a.; Triphenylmethyl ist äusserst ungesättigt, absorbirt Luftsauerstoff, vereinigt sich zu Doppelverbindungen mit Aether, Essigester, addirt Jod.

Wenn nun Triphenylmethyl ein dreiwertiges Kohlenstoffatom enthält und mit Halogenen — wie oben gezeigt worden ist — wahre Elektrolyte (Salze) liefert, so konnten, auf Grund der herangezogenen ähnlichen Eigenschaften, auch die genannten Kohlenwasserstoffe möglicherweise dreiwertige Kohlenstoffatome enthalten und nach Anlagerung von Halogenen, bzw. Halogenwasserstoffen, Elektrolyte liefern?

Zu diesem Behufe wurden 1. Dipentendibromhydrat, 2. Dipentendijodhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot 2\text{HJ}$ , frisch dargestellt und auf die elektrische Leitfähigkeit im flüssigen Schwefeldioxyd geprüft. Beide erwiesen sich als Stromleiter, wobei das Jodderivat erheblich besser leitete als das Bromderivat. In Folge dessen wurden eingehendere Messungen nur an dem Ersteren durchgeführt.

Tab. XI. Dipentendihydrojodid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot 2\text{JH}$ , Mol.-Gew. = 391.88. Farblose Krystalle aus Lignoïn, Schmp. 77–78°.

Die Lösungen waren hellgelb, zeigten jedoch — analog den in Tab. I und X aufgeführten Stoffen — eine mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit, wobei die Farbe intensiver (bräunlicher) wurde. Daher wurden, wie im Falle X, zweierlei Versuchswege eingeschlagen, damit die beim schnellen Arbeiten (Anfangswerthe) erhältlichen Daten für die Leitfähigkeit neben den nach eingetretener Constanz zu ermittelnden Daten erhalten werden.

Anfangswerthe		Endwerthe	
(schnelles Arbeiten, die Verdünnungen geschahen ohne Abwarten der Constanz der $\lambda$ -Werthe):		(die $\lambda$ -Werthe wurden nach Eintritt der Constanz notirt):	
$v$	$\lambda$	$v$	$\lambda$
121.4	12.6	618.0	26.4
327.1	16.5	1467	30.4
825.7	23.4	3020	92.7
1952	31.8	—	—

Anm.: Das Ansteigen der Leitfähigkeit tritt bei einer Temperatur von 0° (Versuchstemperatur) und sowohl in Gefässen mit platinirten, als auch mit blanken Elektroden ein.

Wir erkennen unschwer, dass die untersuchte Verbindung zu der Zahl der guten Elektrolyte gezählt werden muss; dieses Salz leitet nahezu ebenso wie Monomethylammoniumchlorid und Triphenylmethylchlorid (vergl. Tab. III und IV). Ob die Veränderlichkeit der  $\lambda$ -Werthe durch chemische Veränderungen des Elektrolyten (Umlagerung desselben, Addition des Lösungsmittels u. ä.) oder durch physikalische Vorgänge (Änderungen in der Molekulargrösse, z. B. des gelösten Körpers) bedingt ist, soll hier nicht weiter erörtert werden, da diese an sich interessante Thatsache für die vorliegende Fragestellung von geringer Bedeutung ist.

Wenn wir noch hinzufügen, dass auch das reine Methyljodid,  $\text{CH}_3\text{J}$ , sowohl frei, als in Gegenwart von Zinntetrajodid,  $\text{SnJ}_4$ , im flüssigen Schwefeldioxyd keine messbare Leitfähigkeit ergibt, so lässt sich das in diesem Abschnitt ermittelte Thatsachenmaterial dahin zusammenfassen, dass es nur die tertiären Carboniumsalze (Chloride, Bromide, Jodide) sind, welche eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit besitzen, dass nur sie wahre Elektrolyte (Salze) repräsentiren. Es bestimmt daher die Anzahl der am vierwerthigen Kohlenstoffatom befindlichen Reste die Fähigkeit der elektrolitischen Dissociation seiner Halogenverbindungen; der Grad der Dissociation wird dagegen in hohem Maasse bedingt durch die Natur dieser Radicale: gerade das »negative« Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der »Ammonium«- und »Sulfonium«-Basen nicht theilnimmt, aber mit dem negativen Jod die Jodoniumbasen erzeugt<sup>1)</sup>, erscheint auch hier vorzugsweise befähigt, Carboniumbasen und Carboniumsalze zu erzeugen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem Hilfsassistenten Hrn. Teletow für seine eifrige Mitwirkung bestens zu danken.

Riga, physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnicums, 5./18. Mai 1902.

<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte 27, 506 [1894].