

Die Hydrolyse von Triarylmethylsalze

SVEN BODFORSS und STEN AHRLAND

Institution für anorganische und physikalische Chemie der Universität, Lund, Schweden

Die Triphenylmethanderivate treten oft in zwei Formen auf: eine farblose und eine farbige Reihe, die, nach den spektralen Beobachtungen zu urteilen, diskontinuierlich im einander übergehen¹. Die gefärbten Verbindungen, die auch in manchen »indifferenten« Lösungsmitteln Elektrolyte sind, z. B. Triphenylmethylperchlorat, werden nach Hantzsch¹ als Carbonsalze bezeichnet. Die farblosen Formen sind als echte Methanderivate, homöopolare Verbindungen, aufzufassen, z. B. Triphenylcarbinol, Triphenylmethylcyanid usw.

Die beiden Formen können angeblich mitunter in Lösungsgleichgewicht miteinander stehen, das durch „indifferente“ Zusätze, durch Temperaturveränderung oder durch Lichtstrahlung verschoben werden kann. So werden die gelben Lösungen von Tritylchlorid durch Äthyläther gebleicht oder entfärbt, durch Amyläther violett gefärbt¹. Tritylbromid wird bei Temperatursteigerung in $C_2H_2Cl_2$ dunkler, in $C_2H_2Cl_4$ heller gefärbt. Krystallviolettcyanidlösung wird im Licht intensiv violett².

Gegen diese angenommenen Gleichgewichtsänderungen kann man anführen: Farbänderungen mit der Temperatur und den Lösungsmitteln sind bei vielen anderen Stoffen beobachtet worden, ohne dass man Veranlassung gehabt hat, stoffliche Gleichgewichtsänderungen anzunehmen. So sind z. B. die Azokörper für Lösungsmitteländerung sehr empfindlich.

Die Angabe³, dass Triphenylmethylchlorid in Azetylentetrachlorid beim Erhitzen reversibel gelb gefärbt werde, haben wir nicht bestätigen können. Das gilt zwar für HCl-saure unreine Lösungsmittel. Wird die Flüssigkeit aber mit K_2CO_3 getrocknet und destilliert, so wird die Tritylchloridlösung in der Hitze nicht merklich dunkler, sondern im Gegenteil vielleicht ein wenig heller.

Ob die Farbänderungen, die im Licht eintreten, wirklich immer reversibel sind, dürfte fraglich sein. Vorläufige Versuche mit alkoholischer Krystallviolettcyanidlösung haben nach Bestrahlung keine Reversibilität gezeigt.

Eine durch Überschuss von Alkali fast ausgebleichte Lösung von Phenolphthalein wird, wie wir kontrolliert haben, in Quecksilberlicht reversibel rot. Die Stoffe, die hier in Lichtgleichgewicht miteinander stehen, sind Phenolphthalein und sein Hydrolysenprodukt Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure.

Die heteropolaren Formen entstehen nach Lifschitz⁴ aus den homöopolaren durch Einlagerung von Lösungsmittel oder anderen Molekülen. Die Verbindungsreihen sind nach ihm optisch verschieden, obgleich gewöhnlich nur im Ultraviolett. Ist der Ligand stark polarisierbar oder besteht er aus einem zweiten Molekül des Elektrolyten (Autokomplexbildung), so ist die Farbe besonders ausgesprochen. Die Molgewichtsbestimmungen⁵ von Tritylderivaten in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen z. B., dass die stark gefärbte Lösung von Trianisylmethylperchlorat in CHCl_3 assoziiert ist. Dieselbe Verbindung ist aber in Azeton und Nitrobenzol, subjektiv geschätzt, ebenso stark gefärbt, die ebullioskopischen Versuche zeigen aber Dissoziation an. Irgend eine Stütze für seine Postulate kann aus den Versuchen von Lifschitz wahrscheinlich nicht erhalten werden. In einem Lösungsmittel von niedriger Dielektrizitätskonstante ist bei einem Salz immer eine Assoziation zu erwarten.

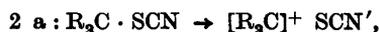
Das Triphenylmethylnrhodanid zeigt nach Lifschitz und Girbes bei der Leitfähigkeitsprüfung in Alkohol ein Zeitphänomen. Die Leitfähigkeit ist momentan wahrscheinlich gleich null und erreicht in 24 Stunden einen Endwert, der nur etwa 17 % von dem des »Normalelektrolyten«, Tetraäthylammoniumjodid, beträgt. Das Di-*p*-anisylphenylmethylnrhodanid zeigt keinen merklichen Zeiteffekt. Lifschitz und Girbes deuten das Zeitphänomen als eine langsame Einlagerung des Lösungsmittels. Nun haben Hantzsch und Burawoy⁶ gefunden, dass die Methylalkohollösung von Tritylrhodanid weniger hydrolysiert ist als die des Chlorids, Bromids und Perchlorats. Die drei letzteren Lösungen gaben etwa dieselben Werte. Der Befund wird dadurch erklärt, dass die Rhodanwasserstoffsäure in dem Alkohol eine schwache Säure wäre. Das ist eine ad hoc aufgestellte und wenig wahrscheinliche Hypothese.

Die Angaben von Lifschitz,⁵ dass Tritylrhodanid aus siedendem Alkohol unverändert krystallisierbar sei, ist nach unseren Beobachtungen nicht richtig. Der Schmelzpunkt wird immer niedriger, es tritt eine langsame Zersetzung ein. Die ebullioskopischen Molgewichtsbestimmungen in Alkohol sind also wertlos.

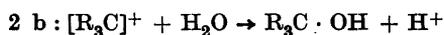
Die Zersetzung in Alkohol ist sicher nur eine partielle Alkoholyse. Sie lässt sich leicht qualitativ demonstrieren. Eine frische Lösung von Tritylrhodanid, mit einer Spur Eisenchlorid versetzt, ist farblos, wird aber bald unter Bildung von Eisenrhodanid rot. Wie wir gefunden haben, lässt sich Tritylrhodanid ganz einfach durch Umsetzung von Tritol mit Kaliumrhodanid in

Eisessig herstellen. Die Reaktion $R_3C \cdot OH + HSCN \rightleftharpoons R_3C \cdot SCN + H_2O$ ist also reversibel.

Das Tritylrhodanid ist in festem Zustande, und in allen untersuchten indifferenten Lösungsmitteln farblos, und die Lösungen zeigen keine Leitfähigkeit. Es ist demnach als eine homöopolare Verbindung zu formulieren. Die Hydrolyse (Alkoholyse) kann auf zwei verschiedenen Wegen verlaufen: 1. Eine direkte Verseifung unter Wasseraddition und Spaltung in Analogie mit der Verseifung der Carbonsäureestern (deren Mechanismus noch unsicher ist), 2. Eine primäre Bildung von echtem Salz



folgt von einer Reaktion zwischen Carboniumjon und Wasser (Alkohol)



Da die Reaktion farblos erfolgt, muss die Konzentration der Carboniumjone jedenfalls sehr niedrig sein.

SAURE HYDROLYSE VON TRIANISYLMETHYLPERCHLORAT

Nach Baeyer⁷ u. a. werden die Triarylmethylcarboniumsalze, z. B. Trihalogen-tritylsulfate und Trianisylmetylsulfat, durch wässrigen Alkohol sofort entfärbt.

Giesst man eine Azetonlösung von Trianisylmethylperchlorat (die Lösung ist stark bichromatrot gefärbt) in verdünnten Alkohol oder Azeton, so wird sie ebenfalls momentan entfärbt. Enthält aber das Verdünnungsmittel im voraus etwas Natriumhydroxyd oder einen zweckmässigen Acetatpuffer, so ist die Entfärbung, wie wir beobachtet haben, nicht mehr momentan und kann reaktionskinetisch als Funktion der Wasserstoffjonekonzentration verfolgt werden.

Die ersten Versuche wurden folgendermassen gemacht. Eine Reihe kleiner Glaskolben wurden mit je 15 ml K-acetat-Essigsäurepuffer oder NaOH-Lösungen, die aus 50 %igem Alkohol (resp. 50 %igem Azeton) bereitet waren, beschickt. Jeder Kolben wurde dann mit 0,5 ml 0,046 C Azetonlösung von Trianisylmethylperchlorat versetzt und die Entfärbungszeit gemessen. Da dieser Zeitpunkt ziemlich subjektiv ist, war es besser, die Entfärbung bis zu einer bestimmten schwachen Vergleichsfarbe zu verfolgen. Im diffusen Sonnenlicht bei konstanter Zimmertemperatur gelang es auf diese primitive Weise verwendbare Resultate zu bekommen (Tabelle 1). Für eine pseudo-

monomolekulare Reaktion ist die auf diese Weise bestimmte Entfärbungszeit (t) der Geschwindigkeitskonstanten umgekehrt proportional.

Die Versuche zeigen, dass der Ausdruck

$$\frac{t [\text{HAc}]}{[\text{KAc}]} \text{ konstant ist (in der Tabelle = } K_0\text{).}$$

Das bedeutet, dass in »sauren« Pufferlösungen die Hydrolysegeschwindigkeit des Perchlorats proportional der Wasserstoffjonenkonzentration ist, aber fast unabhängig von der absoluten Konzentration des Salzes (also von der Ionenstärke) verläuft. Letzteres scheint nur für Acetatgemische, nicht für Neutralsalze, siehe unten, zu gelten.

Tabelle 1. Entfärbungszeit von Trianisylmethylperchlorat in Acetatpuffer.

I. 50 % Alkohol, II. 50 % Azeton.

KAc-Lösung 0,25 C, HAc-Lösung 1,0 C. Zu jeder Probe 0,5 ml 0,046 C

Trianisylmethylperchloratlösung in Azeton.

Gesamtvolymen 15,5 ml.

I				II			
ml KAc	ml HAc	Zeit Min	K_0	ml KAc	ml HAc	Zeit Min	K_0
0,5	4	0,42	13	1	1	4,66	19
1	4	0,83	13	2	1	10	20
1	2	1,18	10	3	1	14,5	19
1,3	1	3,84	12	4	1	19	19
1,6	1	4,66	12	5	1	25	20
2,0	1	5,5	11	10	1	50	20
3	1	8,0	11	1	2	2,5	20
3,5	1	9,5	11	1	3	1,66	20
4,1	1	13	13	1	5	0,92	18
5,0	1	15	12	0,5	5	0,42	17
10	1	24	10	K_0 im Mittel			19,2
10	0,5	50	10				
K_0 im Mittel			11,6				

Die kinetischen Versuche in alkalischen Lösungen können nur ein enges $[\text{OH}^-]$ -Gebiet umfassen. Bei grösserem $[\text{OH}^-]$ verläuft die Reaktion zu schnell, bei zu geringer Alkalität treten Störungen auf.

Die Versuche in Azeton sind in Fig. 1 wiedergegeben, wo das pH so berechnet ist, als ob das Lösungsmittel reines Wasser wäre ($pK_s = 5$). Wie aus

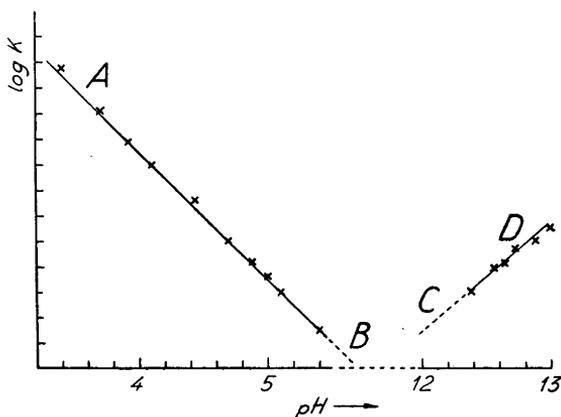


Fig. 1. Verseifungsgeschwindigkeit von Trianisylmethylperchlorat in 50 %igem Azeton. pH-Skala relativ.

der Figur deutlich hervorgeht, ist $\log K$ ($= \log 1/t$) eine geradlinige Funktion des relativen pH der Lösungen. Da die R. G. mit abnehmendem $[\text{OH}^-]$ immer kleiner wird (D—C), aber in reinem verdünnten Lösungsmittel unmessbar gross ist, muss in diesem Falle ein Katalysator vorhanden sein, der von OH-Jonen vernichtet wird. Das kann nichts anderes als die durch die Hydrolyse freigemachte Überchlorsäure sein, da wir gesehen haben, dass in saurem Gebiet (A—B) die R. G. von H-Jonen katalysiert wird.

Die Hydrolyse des Trianisylmethylperchlorats durchläuft also eine *katalytische Kettenkurve*, etwa wie man es bei der Hydrolyse von Estern, Säureamiden, Lactonen gefunden hat. Wir haben also bei einem Tritylderivat einen Reaktionsverlauf beobachtet, der auch bei einfachen aliphatischen Verbindungen gefunden worden ist. Diese formale Ähnlichkeit dürfte ein Ausgangspunkt für ein besseres Verständnis der Konstitution der Tritylverbindungen bilden können.

Die Reaktion ist wahrscheinlich eine Hydrolyse unter Bildung von Trianisylcarbinol (Formel oben 2 b). Da das Carbinol sehr schlecht krystallisiert, konnte das Reaktionsprodukt nicht isoliert werden. Nun ist bekannt, dass viele Carbinole oder Carbinolsalze mit Alkohol leicht unter Ätherbildung reagieren. Eine solche Reaktion ist in verdünntem Spiritus nicht sehr wahrscheinlich, um aber diese denkbare Komplikation zu vermeiden, sind die meisten Versuche in wässrigem Azeton gemacht.

Die genaueren quantitativen Versuche wurden mit einem Beckmannschen Spektralphotometer gemacht. Die Lampe war in etwa 0,5 Meter Entfernung aufgestellt, und das Licht mittels einer grossen Quarzlinse in den Apparat

geworfen. Das wassertempериerte Kuvettenhaus und das ebenfalls thermostatierte Zimmer gewahrten eine genugend konstante Temperatur in den Kuvetten. Die Extinktion wurde bei 4000 Å gemessen. Die Originalkuvetten von Beckman sind für fluchtige Lösungsmittel nicht zu empfehlen; die Kuvettenführung ist ausserdem etwas primitiv. Es wurden 2 geschlossene Kuvetten benutzt, die auf einem besonderen Schlitten mit Schwalbenschwanzführung montiert waren.

In Tabelle 2 ist als Beispiel ein beliebiger Versuch angeführt. E ist die bei der Zeit t gemessene Extinktion (Schichtdicke 3 cm), E_{∞} die wahrscheinlich von Verunreinigungen herrührende, nach etwa 24 Stunden bleibende Extinktion. Da die Anfangsextinktion E_0 nicht genau gemessen werden kann, wird die Geschwindigkeitskonstante K für jede Einzelmessung nach der Formel

$$K = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{E_t - E_{\infty}}{E_0 - E_{\infty}}$$

berechnet oder auch graphisch ermittelt.

Mit derselben Methode wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Pufferlösungen gemacht, die in Tabelle 3 kurz zusammengestellt sind. Der Acetatgehalt ist in allen Versuchen konstant. Die H-Jonenkonzentration ist durch den Gehalt an Essigsäure C_{HAc} variiert worden. Es zeigt sich, dass das

Tabelle 2. Hydrolysgeschwindigkeit von Trianisylmethylperchlorat (T_p) in 50 % Azeton mit Acetatpuffer.

$C_{\text{KAc}} = 0,294$; $C_{\text{HAc}} = 0,0237$; $C_{T_p} = 0,00136$. (k mit $^{10}\log$ ber.)

K (log nat.) im Mittel rechnerisch 0,0115, graphisch 0,0114.

Zeit Min	E	$2 + \log(E - E_{\infty})$	$k \cdot 10^4$	Zeit Min	E	$2 + \log(E - E_{\infty})$	$k \cdot 10^4$
4	0,630	1,788	52	50	0,377	1,558	51
5	0,620	1,781		60	0,337	1,507	49
6	0,613	1,776		70	0,303	1,458	50
7,5	0,603	1,769		80	0,272	1,408	50
9	0,594	1,762		90	0,244	1,358	46
10,5	0,585	1,755	50	100	0,221	1,312	47
12	0,574	1,747		110	0,200	1,265	50
15	0,557	1,733	49	120	0,180	1,215	50
18	0,538	1,718		140	0,146	1,114	52
24	0,501	1,686	53	160	0,118	1,009	48
30	0,468	1,655	52	180	0,098	0,914	
40	0,421	1,608	47	∞	0,016	—	
			50				

Tabelle 3. Hydrolysgeschwindigkeit von Trianisylmethylperchlorat in 50 % Azeton mit Acetatpuffer.

$E_0 - E_\infty$ wahrsch. im Mittel 0,64. ϵ_0 (Mol. Extinktionskoeff.) 157 bei 4000 Å.
 $C_{\text{KAc}} = 0,294$ C.

Nr	K	C_{HAc}	K/C_{HAc}
1 a	0,215	0,470	0,458
1 b	0,220	0,470	0,469
2 a	0,108	0,237	0,456
2 b	0,112	0,237	0,472
3 a	0,0557	0,118	0,471
4 a	0,0228	0,0474	0,481
4 b	0,0220	0,0474	0,464
5 a	0,0114	0,0237	0,481
6 a	0,0057	0,0118	0,482
6 b	0,0057	0,0118	0,482
im Mittel			0,473

Verhältnis K/C_{HAc} konstant ist, d. h. die Geschwindigkeit ist (in dem untersuchten Gebiet) der H-Jonenkonz. genau proportional, wie Tabelle 1 auch belehrte.

Sämtliche Versuche verlaufen wie der Versuch in Tabelle 2 streng nach einem pseudomonomolekularen Schema. Da dieser Reaktionsverlauf in der verdünnten Lösung a priori anzunehmen ist, kann man umgekehrt aus den gut übereinstimmenden Reaktionskonstanten schliessen, dass für die Lösung das Beersche Gesetz gilt. Hantzsch¹ hat früher diese Gültigkeit auf Grund von sehr primitiven Versuchen behauptet.

Vorläufige Versuche in absolutem Alkohol über die Umsetzung zwischen Trianisylmethylperchlorat und Na-acetat zeigen, dass die Reaktion hier ebenfalls durch HAc katalysiert wird. Das Endprodukt ist jedoch hier unzweifelhaft der Carbinoläther.

HYDROLYSE IN ALKALISCHER LÖSUNG

Diese Versuche können nur ein enges Konzentrationsgebiet umfassen. Ein einwandfreies Puffergemisch haben wir nicht gefunden. Das Lösungsmittel ist wie früher wässriges Azeton.

Die vorläufigen, subjektiven Resultate sind in Fig. 1 Kurve C—D eingetragen und die lichtelektrischen Messungen in Tabelle 4 wiedergegeben. Sämtliche Lösungen sind mit CO_2 -freiem NaOH und ausgekochtem Azeton bereitet

Tabelle 4. Alkalische Hydrolyse von Trianisylmethylperchlorat in 50 %igem Azeton.
 $C_{KAc} = 0,294 C$.

Nr	C_{NaOH}	K	$K/[OH^-]$
1	0,0758	0,208	2,75
2	0,0379	0,104	2,75
3	0,0190	0,0495	2,61
4	0,00992	0,0210	2,12
5	0,00496	0,00547	1,1
		Wahrsch. Wert	2,7

und enthalten alle 0,294 C Kaliumacetat, um die Jonenstärke einigermaßen konstant zu halten. Die Gegenwart von Acetatjonen dürfte keine prinzipielle Änderung im Reaktionsmechanismus verursachen, da die vorläufigen Versuche ohne Acetat ungefähr dasselbe Bild zeigen.

Die Reaktion $[R_3C]^+ + OH^- = R_3C \cdot OH$ ist bimolekular. Wenn $[OH^-]$ genügend gross ist, verläuft die Reaktion pseudomonomolekular. In Versuch 1 und 2 ist $K/[OH^-]$ konstant. Obwohl sämtliche Versuche graphisch monomolekular verlaufen, ist das Verhältnis $K/[OH^-]$ für kleineres $[OH^-]$ nicht mehr konstant. Dieses Verhalten ist vielleicht auf mangelnde Pufferkapazität zurückzuführen.

GESCHWINDIGKEIT IN FORMIATPUFFER

Die saure Hydrolyse des Perchlorats lässt sich nur in Puffermischungen genau verfolgen. Es ist dabei an sekundäre Reaktionen zu denken. 1. Das Endprodukt kann (in dem Acetatpuffer) Trianisylcarbinolacetat sein. Präparativ konnte die Sache nicht geprüft werden, da das Produkt nicht kristallisierbar war. Die Bildung des Acetylderivats in der wasserhaltigen Lösung ist aber unwahrscheinlich, da bekanntlich das Tritolacetat sehr leicht verseift wird. Das Perchlorat löst sich auch in Gegenwart von Natriumacetat ohne Farbänderung in Eisessig oder Acetanhydrid auf.

2. Das Trianisylmethylperchlorat ist als ein wahres Salz aufzufassen. Die hohe elektrische Leitfähigkeit in indifferenten Lösungsmitteln spricht u. a. stark dafür. Bei Zusatz von Acetat kann man sich die Bildung eines wenig dissoziierten Komplexsalzes denken etwa wie Silberperchlorat mit Natriumacetat komplexes Silberacetat bildet⁸. Wenn eine solche Verbindung entsteht und viel langsamer mit Wasser reagiert als das Carboniumjon, so ist die gemessene Reaktion die Dissoziationsgeschwindigkeit des Acetatkomplexes. Das scheint aber nicht der Fall zu sein und zwar aus folgenden Gründen.

a. Die kinetischen Vorversuche (Tabelle 1) zeigen, dass die Geschwindigkeit nur von dem Verhältnis HAc/NaAc bestimmt war, nicht aber von der Totalkonzentration (vgl. unten Salzeffekt).

b. Wir machen vergleichende Versuche in einem zweiten Puffer mit einem Anjon, von dem wir annehmen können, dass es eine geringere Tendenz hat, komplexe Verbindungen zu bilden. Das gilt für das Formiatjon. Quantitative Komplexuntersuchungen mit Formiaten liegen leider noch nicht vor, halbquantitative orientierende Messungen weisen aber in diese Richtung. Wir haben deshalb einige Hydrolysenversuche mit Trianisylmethylperchlorat in Ameisensäure-Formiatpuffer ausgeführt. Lösungsmittel wie früher 50 %iges Azeton. Es galt dabei einen Acetat- und einen Formiatpuffer mit demselben pH und von derselben Jonenstärke zu bereiten. Als Acetatpuffer wurde die Lösung 2 (Tabelle 3) gewählt. Der Formiatpuffer wurde durch potentiometrische Titration gegen die Acetatlösung als Standard ausprobiert. Es wurde zu diesem Zwecke folgende Kette gebaut:

Au	Acetatpuffer 2 Chinhydron	Ges. KCl	0,294 C K-Formiat Chinhydron	Au
----	------------------------------	----------	---------------------------------	----

Zu dem rechten Halbelement wurde aus einer Mikrobürette eine azetonhaltige Ameisensäurelösung, die 0,294 C K-Formiat enthielt, zugesetzt, bis die EMK der Kette gleich 0 geworden war. Die Messungen zeigten, dass in dem azetonhaltigen Medium ein Formiatpuffer $\text{H}_{\text{Fo}} = 0,0132 \text{ C}$, $\text{K}_{\text{Fo}} = 0,294$ dieselbe H-Jonenaktivität wie die erwähnte Acetatlösung besitzt.

Die kinetischen Versuche mit jenem Puffer ergaben eine Geschwindigkeitskonstante ($\log.\text{nat}$) $K = 0,125$. Das ist innerhalb der Fehlergrenzen fast derselbe Wert wie mit dem entsprechenden Acetatpuffer. Es liegt also von kinetischem Standpunkt keine Andeutung vor, dass das Trianisylderivat in den zwei Pufferlösungen in verschiedenen Zuständen resp. Konzentrationen vorliegt. Wir haben durch diese Versuche keine Veranlassung, die Bildung eines Acetatkomplexes anzunehmen, dessen Zerfall geschwindigkeitsbestimmend wäre. Die untersuchte Reaktion ist nach diesen Versuchen eine Umsetzung zwischen dem Carboniumjon und Wasser.

SPEKTRALANALYTISCHE BEOBACHTUNGEN

Hantzsch hat aus seinen Lichtabsorptionsmessungen geschlossen, dass die Triphenylmethylverbindungen in zwei (und nur zwei) scharf gesonderten Gruppen existieren, die diskontinuierlich ineinander übergehen. Von dem Standpunkt der Mesomerie sind aber für ein solches Gleichgewicht z. B.

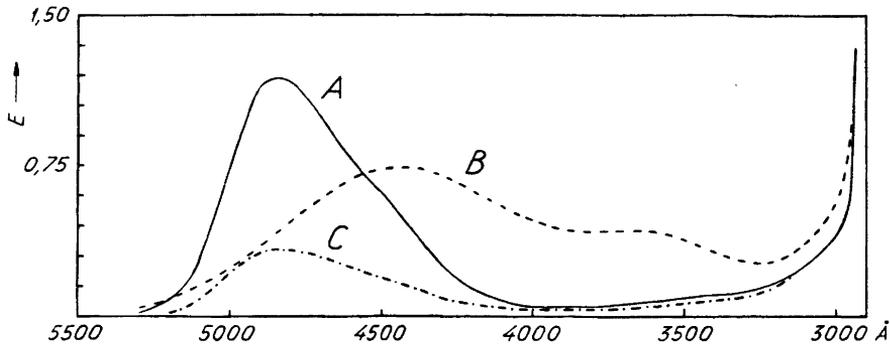


Fig. 2. Lichtabsorption in absolutem Alkohol. A Trianisylmethylperchlorat, B nach Zusatz von 0,1 C NaAc, C nach Zusatz von 0,1 C NaSCN.

$(C_6H_5)_3C \cdot Cl \rightleftharpoons [(C_6H_5)_3C]^+ Cl^-$, alle Zwischenstufen denkbar, da es sich nur um Verschiebungen von Elektronbahnen handelt.

Fig. 2 gibt einige Absorptionsspektren in absolutem Alkohol wieder. Sämtliche Lösungen sind in bezug auf Trianisylmethylperchlorat 5 mC, Schichtdicke 1 cm. Diese Perchloratlösungskurven sind nicht gut reproducierbar, da sie stark von Wasserspuren abhängig sind. Alle Kurven von reinem Perchlorat sind aber gleichförmig, und haben ein Maximum bei 4850 Å, wie z. B. Kurve 2 A. Macht man die Lösung 0,1 C auf (wasserfreiem) Natriumacetat, bekommt man ein ganz anderes Kurvenbild, 2 B, mit einem Hauptmaximum bei 4400 Å. Diese Resultate widersprechen also den kinetischen. Es scheint, als ob bei der Einwirkung von Acetat auf das Perchlorat eine neue Verbindung entstanden ist, das sich in optischer Beziehung scharf von dem Carboniumsalz und von dem Trianisylcarbinol (das im sichtbaren Spektrum keine Absorption besitzt) unterscheidet. Bei etwa 3000 Å laufen alle Kurven zusammen. Im Ultraviolett sind sie wieder verschieden. Der Unterschied ist aber weniger charakteristisch und wird deshalb nicht näher besprochen. Setzt man dem Perchlorat 0,1 C Natriumrhodanid statt Acetat hinzu, bekommt man die Kurve 2 C. Das Tritylrhodanid ist farblos und ein Nichtleiter, also eine homöopolare Verbindung. Das Trianisylmethylrhodanid wird als ein gelber Körper beschrieben⁶. Da die Kurve 2 C mit 2 A sehr übereinstimmt, scheint das Anisylrhodanid merkwürdigerweise wie das Perchlorat ein Carboniumsalz zu sein, sofern die Lösung nicht ein Gleichgewicht zwischen Carboniumjon und undissoziiertes (farbloses) Rhodanid enthält.

MECHANISMUS DER TRIANISYLMETHYLSALZHYDROLYSE

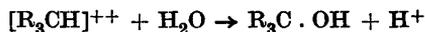
Obwohl die optischen Versuche eine »Komplexbildung« zwischen dem Trityljon und Acetat angedeutet haben, dürfte die untersuchte von H-Jonen katalysierte Hydrolyse eine Reaktion zwischen Carboniumjon und Wasser sein, da sie auch ohne Gegenwart von Acetat von OH-Jonen in mässiger Konzentration gehemmt wird. Die Hydrolysenkinetik kann ausserdem sehr gut in Anilin-Anilinhydrochlorid-Puffer gemacht werden. Unter dieser Annahme können über den Mechanismus folgende Bemerkungen gemacht werden.

Eine Lösung des Perchlorats enthält, wie Hantzsch¹ einmal angenommen hat, ein Gleichgewicht zwischen Carboniumsalz und Ester:



Über Perchlorsäureester ist nicht viel bekannt. Nehmen wir aber an, das ein solcher Ester sich wie die Carbonsäureester verhält, haben wir eine annehmbare Erklärung für die beobachtete Kettenkurve. Diese Betrachtungsweise scheint aber wenig zufriedenstellend, da es plausibler scheint, dass das Jon wesentlich schneller als der Ester reagiert. Die Annahme einer Esterverseifung ist mit dem gefundenen grossen Neutralsalzeffekt nicht gut verträglich.

Wir möchten lieber annehmen, dass ein Stosskomplex zwischen Triarylmethyljon und Proton entsteht, der als sehr unbeständig schnell mit Wasser reagiert, da die Bindungsenergie $\text{R}_3\text{C} \rightarrow \text{OH}$ gross ist (vgl. Hückel⁹)



Die Existenz dieser Zwischenstufe entspricht der Bildung von »sauren« Triarylmethylsalzen, die mehrmals in festem Zustande isoliert worden sind.

Der grosse und positive Salzeffekt spricht zugunsten einer Reaktion zwischen zwei gleichgeladenen Ionen; die Bildung des Stosskomplexes würde demnach ordnungsbestimmend sein.

NEUTRALSALZWIRKUNG

Die Verseifung in Acetatpuffern zeigten, dass die Geschwindigkeit, solange C_{salz} konstant war, genau proportional der $C_{\text{säure}}$ verlief. Bei einer Verdoppelung der Pufferlösungskonzentration wurde ein Geschwindigkeitszuwachs von 10 % beobachtet. Ändert man aber die Ionenstärke des Puffers durch Zusatz von Neutralsalzen, so tritt ein bedeutend grösserer Effekt auf. So haben Natriumchlorid, -perchlorat usw. einen viel grösseren Salzeffekt als das Acetat. Die Versuche sind in Tabelle 5 zu finden. Sie beziehen sich wie früher auf eine 50%-ige Azetonlösung.

Tabelle 5. Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse in 50 % Azeton mit Acetatpuffer.

$$C_{\text{HAc}} = 0,0592, C_{\text{NaAc}} = 0,147 \text{ C.}$$

Nr	Neutralsalz	C_M	Jonenstärke	C_{ClO_4}	K
1	—	—	0,147	0	0,051
2	NaClO ₄	0,147	0,294	0,147	0,0741
3	LiClO ₄	0,147	0,294	0,147	0,0782
4	Ba(ClO ₄) ₂	0,049	0,294	0,098	0,0823
5	»	0,0735	0,368	0,147	0,100
6	NaCl	0,147	0,294	—	0,0704
7	NaSCN	0,147	0,294	—	0,0791

Der Neutralsalzeffekt dürfte sowohl eine Anionen- wie eine Katjonenwirkung einschliessen. Bei dem Perchlorat steigt die Wirkung deutlich in der Reihe Na < Li < Ba. Mit dem Ba-perchlorat sind die Versuche auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt. In einem Versuch (Nr 4) ist die Jonenstärke dieselbe wie in den übrigen (Nr 2, 3, 5, 6). Im Versuch 5 ist die Perchloratjonenkonz. dieselbe wie in 2 und 3. Die genannte Reihenfolge von Na, Li und Ba gilt für beide Fälle. Vergleicht man die drei untersuchten Natriumsalze untereinander, so finden wir die Anionenreihe Cl < ClO₄ < SCN.

Um diese Salzwirkung möglicherweise etwas näher beleuchten zu können, sollen unten einige andere, in nichtwässriger Lösung gemachte Beobachtungen mitgeteilt werden.

Das Triphenylcarbinol (Tritol) ist in Eisessig farblos, erst im Ultraviolett (bei etwa 2600 Å) tritt ein Absorptionsband auf (Fig. 3 A). Versetzt man die verdünnte Tritollösung ($c = 3,3 \text{ mC}$) mit Litiumperchlorat ($c = 1,0 \text{ C}$), wird sie stark gelb gefärbt. Das Absorptionsspektrum ist in Fig. 3 B gezeichnet. Die Höhe der Kurve ist schwierig zu reproduzieren, da sie für Wasserspuren sehr empfindlich ist. (Die Farbstärke kann als ein Reagens auf die Güte des Eisessigs benutzt werden.) Die Lage der Maxima bleibt immer dieselbe (Figur B₁ und B₂). Das ultraviolette Absorptionsband des Tritols wird durch das Perchlorat einwenig höher, sonst nicht merkbar verändert. Setzt man zu dieser gelben Tritol-NaClO₄-Lösung LiNO₃ oder LiCl ($c = 0,2 \text{ C}$), wird sie sofort fast entfärbt. Kurve 3 C ist die Absorption der chloridhaltigen Lösung. Die Kurve für LiNO₃ liegt noch niedriger.

Das Perchlorat hat also auf einer Tritolessiglösung dieselbe Wirkung wie ein Zusatz einer starken Säure, es wirkt, als ob die Essigsäure viel stärker geworden ist. Man kann auch die Annahme machen, dass das Tritol in der Perchloratlösung stärker basisch reagiert. Welche Hypothese vorzuziehen ist,

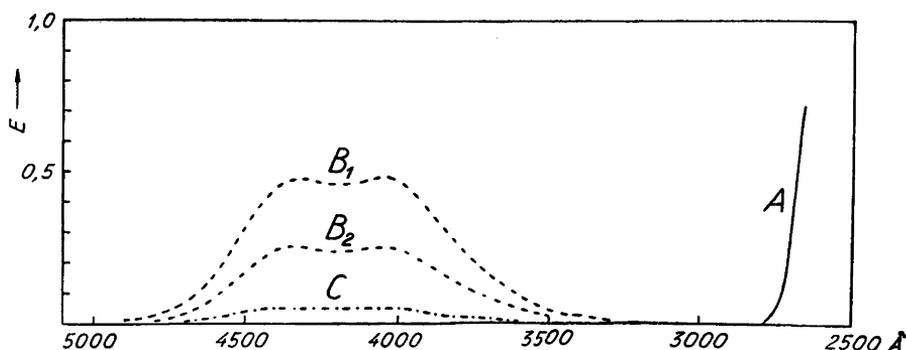


Fig. 3. A Lichtabsorption von Tritol in Eisessig. B_1 – B_2 in Gegenwart 1 C LiClO_4 , C nach Zusatz von 0,2 C LiCl .

mag dahingestellt bleiben. Das grösste Interesse knüpft sich an die Beobachtung, dass Chloride und Nitrate dem Perchlorateffekt entgegenwirken.

Die Perchlorat- und Nitrat-Wirkung haben wir für einige andere säurebasenempfindliche Systeme qualitativ untersucht. Als Beispiel sei angeführt:

1. *Dianisalazetonperchlorat* in reinem oder alkoholhaltigem Azeton wird durch LiNO_3 entfärbt.

2. *Dianisalazeton* in Eisessig. Die gelbe Lösung wird durch NaClO_4 orange und durch NaNO_3 oder LiNO_3 wieder gelb.

3. *4,4'-Dimethoxyazobenzol*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, (und das entsprechende Äthylderivat): Die gelbe Eisessiglösung wird durch NaClO_4 (LiClO_4) orange und nach Zusatz von NaNO_3 (LiNO_3) wieder gelb. Wird die alkoholische Lösung der Azoverbindung durch eine Spur konz. Schwefelsäure orange gefärbt, so schlägt die Farbe mit LiNO_3 um. Setzt man nun LiClO_4 in fester Form zu, so wird die Lösung wieder etwas rötlich.

4. *Acetyl-p-aminoazobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist in Eisessig gelb. NaClO_4 ist ohne Effekt. Färbt man aber die Eisessiglösung mit einer Spur konz. Schwefelsäure orange (partielle Salzbildung), so ruft ein Zusatz von NaClO_4 eine Verstärkung der Farbe hervor. Bei Zusatz von LiNO_3 wird sie wieder gelb.

Es sind auch Fälle gefunden, wo Perchlorate und Nitrate in derselben Richtung («als Säuren») wirken.

5. *Rosolsäure* (Corallin) ist in Eisessig orangerot, NaClO_4 und LiNO_3 machen die Farbe gelb.

6. *Benzal-p-aminoazobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist in Eisessig orange-gelb, LiClO_4 , LiNO_3 und auch NaSCN färben die Lösung tief orangerot. Aminoazobenzol verhält sich analog.

Die antagonistische Wirkung von Perchlorat und Nitrat könnte dadurch erklärt werden, dass die Salpetersäure in der Eisessiglösung viel schwächer als Überchlorsäure ist. Die Nitratwirkung wäre mit der von Natriumacetat zu vergleichen. Diese Erklärungsweise dürfte aber gemäss Beispiel 5 und 6 nicht stichhaltig sein. In Wasserlösung dürfte Salpetersäure mit HClO_4 und HCl gleichwertig sein¹⁰. Eine antagonistische Anjonenwirkung bei Dinitrophenolat in Wasserlösung ist von Kortüm¹¹ beobachtet worden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Hydrolyse von *p*-Trianisylmethylperchlorat wird sowohl von H^+ wie OH^- -Ionen gefördert. Sie durchläuft also eine »katalytische Kettenkurve«, etwa wie die Verseifung von Carbonsäureestern.

2. Die Hydrolyse, in azetonhaltigem Acetatpuffer untersucht, zeigte sich von der Ionenstärke des Puffers sehr wenig abhängig, wurde aber bei Zusatz von Neutralsalzen stark beschleunigt. Es konnte sowohl ein Anjonen- als ein Katjoneneffekt nachgewiesen werden.

3. Es wurde für einige säurebasenempfindliche Stoffe in nichtwässrigen Lösungen eine mitunter antagonistische Wirkung von Perchlorat und Nitrat beobachtet.

4. Der Mechanismus der Anisylperchlorathydrolyse wird besprochen.

LITTERATUR

1. Hantzsch, A. *Ber.* 54 (1921) 2573.
2. Lifschitz, I. *Ber.* 52 (1919) 1919.
3. Hofmann, K. A., Kirmreuther, H., und Thal, A. *Ber.* 43 (1910) 183.
4. Lifschitz, I. *Ber.* 64 (1931) 161.
5. Lifschitz, I., und Girbes, G. *Ber.* 61 (1928) 1463.
6. Hantzsch, A., und Burawoy, A. *Ber.* 63 (1930) 1181.
7. Baeyer, A. *Ber.* 38 (1905) 1156.
8. Leden, I. *Svensk Kem. Tid.* 58 (1946) 129.
9. Hückel, E. *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 830.
10. v. Halban, H., und Seiler, M. *Z. phys. Chem. A* 181 (1937) 70.
11. Kortüm, G. *Z. phys. Chem. B* 30 (1935) 317; v. Halban, H., und Szigeti, B. *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 746; v. Halban, H., und Litmanowitsch, M. *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 38.

Eingegangen am 9. Dezember 1950.