

II. Ueber Dioxydiphenylketon von Fr. Gail.

Benzoyläther des Dioxydiphenylketons, $\text{CO} = [\text{C}_6\text{H}_4 \dots \text{O} \dots \text{C}_7\text{H}_5\text{O}]_2$, aus Benzoyläther des Dioxydiphenylmethans durch Oxydation mittelst CrO_3 in Eisessig erhalten, bildet weisse, glänzende Blättchen, Schmp. $181-182^\circ$; leicht löslich in Eisessig und heissem Benzol, wenig löslich in Aether und in Alkohol.

Dioxydiphenylketon, $\text{CO} = [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}]_2$, aus der vorigen Verbindung durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's, bildet aus Wasser krystallisirt Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol compacte, wahrscheinlich monokline Krystalle; Schmp. 210° ; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und in kohlen saurem Natrium.

Essigäther des Dioxydiphenylketons, $\text{CO} = [\text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]_2$, aus der vorigen Verbindung und Acetylchlorid, und durch Oxydation aus dem Essigäther des Dioxydiphenylmethans, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln; Schmp. 152° .

Aethyläther des Dioxydiphenylketons. Aus Dioxydiphenylmethannatrium und Aethyljodid hatte Beck den Diäthyläther des Dioxydiphenylmethans dargestellt, welcher ihm bei der Oxydation den bei 131° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden neutralen Aether des Dioxydiphenylketons lieferte. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Dioxydiphenylketon, alkoh. KOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Bei dieser letzteren Reaction bildete sich jedoch stets noch ein anderer aus Alkohol in compacten Krystallen ausschliessender Körper vom Schmp. $146-147^\circ$. Während sich der neutrale Aethyläther nicht in kalter Natronlauge löst, wurden die compacten Krystalle leicht davon aufgenommen. Sie scheinen den sauren Aethyläther vorzustellen.

185. W. Staedel: Ueber Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem ich durch Einwirkung von Chlor auf bei 74° siedendes, reines Trichloräthan oder Dichloräthylidenchlorid das bei 127.5° (uncorr.) siedende Tetrachloräthan dargestellt habe, ist die Reihe der, nach unseren heutigen Anschauungen, theoretisch möglichen Chlor-derivate des Aethans complet. Es ist wohl schon des Oefteren versucht worden, eine Beziehung der Siedepunkte dieser Chlorverbindungen unter einander aufzufinden; anscheinend jedoch vergeblich. Und doch existirt eine Regelmässigkeit in diesen Siedepunkten von überraschender Einfachheit.

An sich interessant, gewinnt diese Thatsache durch ihre Form eine erhöhte Bedeutung, weil sie uns den Weg zeigt, auf welchem

Gesetzmässigkeiten oder Regelmässigkeiten unter den Siedepunkten auch anderer Gruppen von Verbindungen nachgegangen werden könnte.

Die folgende Zusammenstellung ist ohne Commentar verständlich.

C_2H_5Cl 12°	$CH_2Cl \dots CH_2Cl$ 84°	Differenz 72°	} Bei Uebergang der ersten Verticalreihe in die zweite findet Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl statt.
$CH_3 \dots CHCl_2$ 58°	$CH_2Cl \dots CHCl_2$ 114°	56°	
$CH_3 \dots CCl_3$ 74°	$CH_2Cl \dots CCl_3$ 128°	54°	
$CH_2Cl \dots CH_3$ 12°	$CHCl_2 \dots CH_3$ 58°	Differenz 46°	} Das Gemeinsame dieser Uebergänge ist die Verwandlung von CH_2Cl in $CHCl_2$.
$CH_2Cl \dots CH_2Cl$ 84°	$CHCl_2 \dots CH_2Cl$ 114°	30°	
$CH_2Cl \dots CHCl_2$ 114°	$CHCl_2 \dots CHCl_2$ 147°	33°	
$CH_2Cl \dots CCl_3$ 128°	$CHCl_2 \dots CCl_3$ 158°	30°	
$CHCl_2 \dots CH_3$ 58°	$CCl_3 \dots CH_3$ 74°	Differenz 16°	} Das Gemeinsame dieser Uebergänge ist die Verwandlung von $CHCl_2$ in CCl_3 .
$CHCl_2 \dots CH_2Cl$ 114°	$CCl_3 \dots CH_2Cl$ 128°	14°	
$CHCl_2 \dots CHCl_2$ 147°	$CCl_3 \dots CHCl_2$ 158°	11°	
$CHCl_2 \dots CCl_3$ 158°	$CCl_3 \dots CCl_3$ 182°	24°	

Aehnliche Beziehungen finden sich bei den gechl. ten Propanen.

Wie bei den genannten Chlorverbindungen, so tritt eine annähernd gleiche Siedepunktsverschiebung bei Ueberführung von CH_3 in CH_2Cl oder CH_2 in $CHCl$, welche Gruppen Bestandtheile verschiedenartigster Verbindung sein können auch noch in vielen andern Fällen ein, was durch nachfolgende Beispiele erhärtet werden mag.

Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl .

Propylalkohol 98°	$CH_2Cl \dots CH_2 \dots CH_2OH$ 160°	Differenz 62°
Aethylalkohol 78°	$CH_2Cl \dots CH_2OH$ 128°	50°
Aethylbromid 39°	Aethylenchlorobromid 108°	69°
Propylenchlorhydrin 127°	β -Dichlorhydrin 182°	55°
Propylenglycol 188°	Monochlorhydrin 227°	39°
Isopropylalkohol 82°	α -Dichlorhydrin 174°	$2 \times 46^\circ$
$CH_3 \dots CHCl \dots O \dots C_2H_5$ 98—99°	$CH_2Cl \dots CHCl \dots O \dots C_2H_5$ 145°	46°
$CH_3 \dots CH_2 \dots O \dots CHCl \dots CCl_3$ 190°	$CH_2Cl \dots CH_2 \dots O \dots CHCl \dots CCl_3$ 235°	45°

Umwandlungen von CH_2 in CHCl .

Propylalkohol 98°	Propylenchlorhydrin 127°	29°
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{OH}$ 160°	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CHCl} \cdots \text{CH}_2\text{OH}$ 182°	22°
Trimethylenalkohol 216°	$\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{CHCl} \cdots \text{CH}_2\text{OH}$ 235°	19°
$\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 98—99°	$\text{CH}_3 \cdots \text{CHCl} \cdots \text{O} \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 98—99°	18°

Hieran reihen sich nun einige chlorfreie Verbindungen an.

Essigsäure 119°	Methylelessigsäure 140°	Dimethylelessigsäure 154°	Trimethylelessigsäure 161°
Differenzen	21°	14°	7°
Carbinol 67°	Methylcarbinol 78°	Dimethylcarbinol 82°	Trimethylcarbinol 82°
Differenzen	11°	4°	0°

Die Analogie dieser Fälle z. B. mit

CH_3	CH_2Cl	CHCl_2	CCl_3
⋮	⋮	⋮	⋮
CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CHCl_2	CHCl_2
58°	114°	147°	158°
Differenz	56°	33°	11°

springt in die Augen.

Sodann sehen wir in den verschiedensten Körpergruppen einer Verwandlung von $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_2$ in $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}$ eine bestimmte, annähernd jedoch nicht ganz gleiche Siedepunktserhöhung entsprechen.

1) Alkohole.

Propylalkohol 98°	Isobutylalkohol 109°	Differenz 9°
norm. Butylalkohol 117°	$(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{OH}$ 128°	11°
secund. Butylalkohol 99°	Methylisopropylalkohol 108°	9°

2) Säuren.

Propionsäure 141°	Isobuttersäure 154°	13°
norm. Buttersäure 163°	Isopropylelessigsäure 175°	12°
Valeriansäure 185°	Isobutylelessigsäure 199°	14°

3) Ketone.

Aethylmethylketon 81°	Isopropylmethylketon 93.5°	12.5°
Diäthylketon 104°	Diisopropylketon 126°	2+11°

4) Aldehyde.

Propylaldehyd 38°	Isobutylaldehyd 61°	12°
norm. Butylaldehyd 75°	Isopropylacetaldehyd 92°	17°

Es ist bekannt, dass A. Naumann seiner Zeit eine Zusammenstellung von Siedepunkten gegeben hat, die der hier ausgeführten ähnlich ist und dass Er aus derselben einige Schlüsse gezogen hat, auf die Natur der Umstände, welche die Siedepunkte der Stoffe beeinflussen. Seine auf mechanische Prinzipien gegründete, hieran sich anschliessende Erklärung gewisser Siedepunktbeziehungen hat, wie es scheint vielfach Anklang gefunden und ist neuerdings von einer Autorität ersten Ranges adoptirt worden.

Schwer möchte es nun fallen diese Naumann'sche Erklärung auf die oben gezeigten Beziehungen unter den Siedepunkten der Chlorivate des Aethans anzuwenden. Bei den isomeren Verbindungen dieser Gruppe liegt der Siedepunkt um so höher je symmetrischer die Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind. Es ist nicht einzusehen, wie hier der Unterschied einer einfachen Kette von einer Verzweigung von Seitenketten sich bethätigen soll. Ebenso wenig lässt sich, ohne eine immerhin gewagte Hypothese, einsehen, wie durch die eine oder andere Anordnung der Atome in den Molekeln der isomeren Chlorverbindungen eine häufigere oder seltenere Berührung der ungleichartigen Atome der Einzelmolekeln veranlasst sein soll. Der Naumann'sche Versuch der mechanischen Erklärung jener Siedepunktbeziehungen, unstreitig recht geistreich, vermag die hier vorliegenden Verhältnisse nicht zu erklären.

Ohne selbst einen neuen Versuch zur Erklärung unternehmen zu wollen, möchte ich doch auf einen Umstand mehr Gewicht legen, als bisher geschehen ist und der wohl geeignet erscheint den Weg zu zeigen auf welchem eine mechanische Erklärung der Siedepunktbeziehungen möglicherweise einmal versucht werden könnte.

Wir sehen aus den oben citirten Fällen, dass (setzen wir die supponirte genetische Beziehung als gegeben voraus) die Ueberführung einer Atomgruppe, die ein Bestandtheil der verschiedenartigsten Verbindungen sein kann, z. B. CH_3 in eine andere z. B. CH_2Cl oder CH_2CH_3 einer gewissen Siedepunktverschiebung der betreffenden Verbindungen entspricht, in deren Molekel diese Umwandlung sich vollzogen hat. Die Umwandlung von CH_3 in CH_2CH_3 entspricht im Allgemeinen einer Siedepunktserhöhung von 20° , die Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl von ca. $50\text{--}70^\circ$, die Umwandlung von CH_2Cl in CHCl_2 von 30° , diejenige von CHCl_2 in CCl_3 von 15° . Lassen wir ganz bei Seite, dass die Zahlen 15, 30 und 60, ferner die Zahlen 7, 14 und 21 untereinander in einem einfachen Verhältniss stehen, so drängen sich doch noch eine Reihe von wichtigeren Fragen auf. Die enge Grenze, welche den Mittheilungen in diesen Berichten gesteckt sein muss, verbieten ein näheres Eingehen auf diese letzteren. Ich behalte mir vor dieselben später und an einer anderen Stelle zu diskutieren und will nur noch bemerken, dass wenn eine experimentelle

Lösung der hierdurch vorgezeichneten Probleme überhaupt möglich ist, dieselbe wohl aus naheliegenden Gründen am besten mit Hilfe der Chlorderivate des Aethans angebahnt werden kann. Ich habe Hrn. Stud. Hahn aus Petersburg daher veranlasst, diese Verbindungen einer erneuten und eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Vielleicht lässt sich dann auch ein Grund für die an sich höchst auffallende Thatsache finden, dass aus C_2H_5Cl und Chlor nur Aethylidenchlorid, nicht Aethylenchlorid entsteht, während sich aus diesen beiden Letzteren beim weiteren Chloriren alle theoretisch möglichen Derivate bilden. Hr. Julius Denzel, der auf meine Veranlassung die Einwirkung von Brom auf C_2H_5Cl einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dadurch eine werthvolle Ergänzung meiner vor 10 Jahren begonnenen Untersuchungen über die Haloïdderivate des Aethans geliefert hat, fand ähnliche Verhältnisse. C_2H_5Cl sowohl wie C_2H_5Br und Brom geben zunächst nur Aethylidenchlorobromid resp. Aethylidenbromid. Aus C_2H_4BrCl und Brom entstehen dann bei weiterem Bromiren mehrere Isomere $C_2H_3Br_2Cl$. Hr. Denzel wird die Resultate seiner theils hier, theils im Strassburger Universitätslaboratorium ausgeführten Untersuchung in einer demnächst erscheinenden Abhandlung veröffentlichen.

186. E. Paternò: Ueber einige Abkömmlinge des Tetrachloräthers.
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (No. 5, S. 445) findet sich eine Notiz von J. Busch, in welcher er die Verbindung $CCl_2 = CClOC_2H_5$, erhalten durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf den Tetrachloräther von Henry, als neu beschreibt. Auch das Bromadditionsprodukt jenes Trichloräthers wird als neu angeführt. Ich muss hierzu bemerken, dass jene Verbindungen schon im Jahre 1872 von mir und Hrn. G. Pisati dargestellt worden sind und sowohl in der Gazzetta chimica II, p. 333 als auch in der Correspondenz aus Florenz (diese Berichte V, 1054) beschrieben worden sind.

Für die erste der beiden Verbindungen ist der corr. Siedepunkt bei 755 Mm. Druck zu $154.8^\circ C.$ und das specifische Gewicht zu 1.3725 angegeben.

Für den zweiten Körper ist beobachtet worden, dass er bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siede, hingegen bei 4 Centimeter Druck bei 135 überdestillire. Er wurde erhalten in Gestalt eines schweren Oeles, das bei starker Abkühlung leicht erstarrt. Wir müssen den Versuchen Busch's hinzufügen, dass die Einwirkung der alkoholischen Kalilösung je nach ihrer Concentration eine ganz verschiedene ist. Der bisher besprochene Trichloräthers bildet sich haupt-