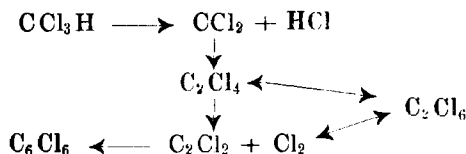


525. Walther Löb: Pyrogene Reactionen mittels des elektrischen Stromes. Das Verhalten des Benzylchlorides, Benzalchlorides und Benzotrichlorides.

[Dritte vorläufige Mittheilung¹⁾ aus dem Bonner chem. Universitätsinstitut.]

(Eingegangen am 6. August 1903.)

Vor zwei Jahren²⁾ habe ich aus dem pyrogenen Verhalten des Chloroforms den Schluss ziehen können, dass ein primärer Zerfall in Salzsäure und Dichlormethylen stattfindet. Das Letztere condensirt sich sofort zu Perchloräthylen, welches nunmehr selbst eine Spaltung in Dichloracetylen und Chlor erleidet. Das Chlor wird vom Perchloräthylen unter Bildung von Perchloräthan sogleich aufgenommen, das Dichloracetylen polymerisirt sich momentan zu Perchlorbenzol. Ich gab damals das folgende Zersetzungsschema, in welchem die beständigen Endproducte fett gedruckt sind und durch die Pfeile die Richtung und die mögliche Umkehrbarkeit der Reactionen ausgedrückt ist:



Die intermediäre Existenz des Dichlormethylens wurde aus dem Einfluss des Wassers bei der pyrogenen Zersetzung des Chloroforms gefolgert. Es entstand reichlich Kohlenoxyd: $\text{CCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{HCl}$; ferner fand bei Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von Phosgen statt: $\text{CCl}_2 + \text{O} = \text{CCl}_2\text{O}$. Zusatz von Anilin führte zum Triphenylguanidin, dessen Bildung in folgender Weise gedeutet wurde:

1. $\text{CCl}_2 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl}$,
2. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C} + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C}:\text{Cl}_2$,
3. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C}:\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \langle \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \rangle \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

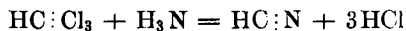
Analog verhält sich der Tetrachlorkohlenstoff.

Es wurde weiter auf die Bedeutung hingewiesen, welche die primäre Dissociation des Chloroforms in Salzsäure und Dichlormethylen für die Auffassung der Hofmann'schen Isonitrilreaction und die Con-

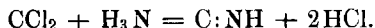
¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte **34**, 915 [1901]; Zeitschr. für Elektrochemie **7**, 903 [1901]; **8**, 775, 777 [1902].

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 903 [1901].

stitution der Blausäure besitzt. Zumal konnte die bisher zu Gunsten der Nitrilformel verwerrhete Bildung der Blausäure aus Chloroform und Ammoniak:



nunmehr umgekehrt als Stütze für die Isonitrilformel herangezogen werden:

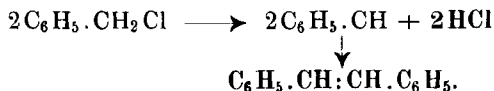


Die Versuche führten zu dem Schluss, dass das Dichlormethylen unter Aufnahme von Energie, die entweder in Form von Wärme oder als chemische Energie — bei Umsetzungen des Chloroforms mit anderen Substanzen ohne erhebliche Wärmezufuhr — geliefert werden muss, entsteht, dass aber seine grosse Reactions- und Condensations-Fähigkeit auch bei hoher Temperatur seine dauernde Existenz unmöglich macht. Die Versuche, das Dichlormethylen selbst zu gewinnen, wurden deshalb zunächst aufgegeben.

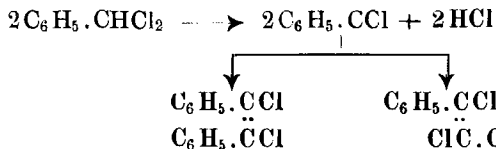
Bei der weiteren Behandlung der Frage, ob Substitutionsproducte des Methylen durch pyrogene Reactionen erhältlich sind, wurden Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die Versuchsanordnung blieb die bei dem Chloroform gewählte. Die Resultate sind die Folgenden.

Alle drei Substanzen verhalten sich dem Chloroform analog. Es tritt, wie ich annehme, zunächst eine Dissociation in Chlor oder Salzsäure und eine Verbindung mit zweiwerthigem Kohlenstoff ein, welche letztere sich sofort polymerisirt.

Aus dem Benzylchlorid entsteht unter Salzsäureabspaltung glatt Stilben:

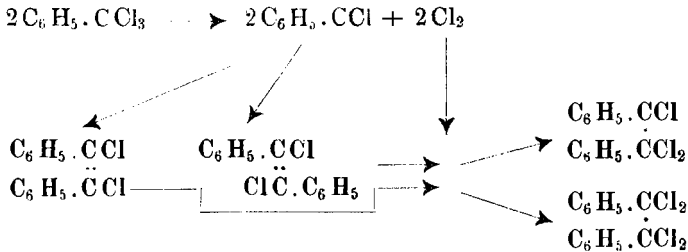


Benzalchlorid spaltet gleichfalls Salzsäure ab, nicht aber Chlor, und es resultirt ein Gemisch von α - und β -Tolandichlorid:



Benzotrichlorid schliesslich giebt primär Chlor ab, das aber nicht entweicht, sondern von einem Theil der zunächst entstehenden Tolandichloride unter Bildung des Tolan-Trichlorides und Tetrachlorides aufgenommen

wird. Das Trichlorid, welches als Hauptproduct neben den anderen Substanzen auftritt, ist identisch mit dem früher von Blank ¹⁾ beschriebenen Ditolanhexachlorid. Die Gründe, die mich zu der angegebenen Constitution und zur Annahme eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms in dieser Verbindung bestimmen, sind in der nachstehenden Notiz »Zur Kenntniss des dreiwertigen Kohlenstoffes« zusammengestellt.



Es gelang bei diesen Reactionen nicht, das Phenylmethylen oder das Chlorphenylmethylen selbst zu fassen. Jedoch schien mir die Möglichkeit, die Existenz des Letzteren nachzuweisen, in dem Umstand zu liegen, dass bei der Destillation unter Atmosphärendruck (bei ca. 320°) die beiden Tolandichloride sich in einander umwandeln lassen, und zwar ohne weitergehende Zersetzung. Nach meiner Auffassung beruht diese Umwandlung der beiden Stereoisomeren in einander lediglich auf der thatsächlich stattfindenden Dissociation in zwei Chlorphenylmethylenmoleküle, welche zu den beiden Tolandichloriden zusammentreten. Und zwar wird bei einem bestimmten Mengenverhältniss der beiden Isomeren ein Gleichgewicht eintreten. Eine solche Dissociation muss also bei dem Siedepunkt der Tolandichloride bestehen, jedoch kann der Dissociationsgrad so verschwindend klein sein, dass er sich der Beobachtung entzieht. Die Frage, ob eine messbare Dissociation stattfindet, lässt sich durch Dampfdichtebestimmungen entscheiden. Ich führte dieselben nach dem Victor Meyer'schen Verfahren im Dampfe des Quecksilbers, des Schwefels und des Phosphorpentasulfides bei Atmosphärendruck aus. Die Resultate sprechen thatsächlich für eine geringe Dissociation; jedoch betrachte ich meine Ergebnisse nur als vorläufige, da diese wichtigen Bestimmungen unter besonderen Cautelen bei verschiedenen Drucken wiederholt werden. Bemerket sei nur, dass eine Zersetzung der Tolandichloride bei den gewählten Temperaturen nicht stattfindet; nach Beendigung des Versuches wurde die angewandte

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 29 u. f. [1888].

Substanz quantitativ wiedergewonnen. Einige Controllbestimmungen seien mit angeführt.

I. Bestimmungen im Schwefeldampf.

Substanz	Angewandte Menge	v_0 ccm	b_0	M gefunden	M berechnet
Chloroform . . .	0.1094	21.65	758.74	113.3	119.36
Naphtalin . . .	0.0892	15.76	751.13	126.8	128.08
Stilben	0.0896	11.24	758.24	178.7	180.12
α -Tolandichlorid .	0.1205	12.47	754.20	216.7	249
»	0.1175	12.15	750.10	216.6	249

II. Bestimmungen im Quecksilberdampf.

α -Tolandichlorid .	0.1071	11.03	752.76	217.6	249
»	0.0956	10.34	755.25	207.2	249
β -Tolandichlorid .	0.0788	8.32	754.39	212.4	249

III. Bestimmungen im Phosphorpentasulfiddampf.

α -Tolandichlorid .	0.0853	8.71	754.12	219.5	249
»	0.0860	9.085	751.14	212.2	249
β -Tolandichlorid .	0.0806	8.607	748.52	209.9	249

Es war vorauszusehen, dass ähnliche Erscheinungen bei dem Stilben, welches ja bis jetzt überhaupt nur in einer Form bekannt ist, nicht auftreten.

Alle experimentellen Einzelheiten und specielleren Consequenzen werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht. Nur soll hier noch kurz darauf hingewiesen werden, dass die Annahme der Dissociation in Reste mit zweiwerthigem Kohlenstoff für die Umwandelungserscheinungen stereoisomerer Verbindungen vom Typus der Malein- und Fumar-Säure weit einfachere Anschauungen ergibt, als die bisher geäusserten¹⁾, welche auf Rotation der Kohlenstoffatome bei Doppelbindung basiren. Ob es zweckmässig ist, auch bei den stereoisomeren Verbindungen vom Typus der Weinsäure die Annahme der freien Rotation der Kohlenstoffatome durch die einer intermediären Dissociation in Moleküle mit dreiwertigem Kohlenstoff zu ersetzen, soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

¹⁾ Werner: Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz (Zürich 1891), S. 16; Skraup: Monatshefte 12, 146 [1891]; Deslisle: Ann. d. Chem. 269, 97 [1891].