

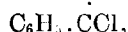
526. Walther Löb:

Zur Kenntniss des dreiwertigen Kohlenstoffes.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Bonner chemischen Universitätsinstitut.]

(Eingegangen am 8. August 1903.)

Durch meine Arbeiten über die pyrogene Zersetzung des Chloroforms¹⁾ und die in der voranstehenden Abhandlung kurz mitgetheilten Versuche über das pyrogene Verhalten des Benzylchlorides, Benzalchlorides und Benzotrichlorides bin ich zu der Auffassung geführt worden, dass bei organischen Verbindungen Dissociationserscheinungen auftreten, welche zu Dissociationsproducten mit Kohlenstoff von geringerer als der in dem Ausgangsproducte sich bethätigenden Werthigkeit führen. Für die Beständigkeit solcher Verbindungen, wie des Dichlormethylens, des Phenyl- und Diphenyl-Methylens u. a. wird, ausser den Bedingungen des Druckes und der Temperatur, die Grösse und die Natur der am Kohlenstoff haftenden Elemente oder Radicale von maassgebender Bedeutung sein. So wird z. B. zweifellos ein Diphenylmethylen oder ein Chlorphenylmethylen leichter erhältlich sein als das freie Methylen. Jedoch ist die Darstellung dieser Substanzen noch nicht gelungen. Hingegen zeigte Gomberg durch seine bekannten Arbeiten, dass eine Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, an dessen Existenz man viel weniger als an die des zweiwertigen dachte, das Triphenylmethyl, sich äusserst leicht bildet. Am Schlusse meiner voranstehenden Mittheilung der Berichte streifte ich die Annahme einer Dissociation in Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff. Diese Annahme fusste auf dem Verhalten des Tolantetrachlorides unter bestimmten Bedingungen, auf Versuchen, die noch nicht zum Abschluss gekommen sind. Dieselben legten es mir nahe, an die Möglichkeit eines Tolantrichlorides,



mit einem dreiwertigen Kohlenstoffatom zu denken. Jedoch führten Experimente zu seiner Darstellung zu dem von Blank²⁾ beschriebenen Ditolanhexachlorid. Bei näherer Betrachtung der Eigenschaften dieser Substanz gelangte ich aber zu der Ansicht, dass das Blank'sche Ditolanhexachlorid nichts anderes ist als das Trichlorid mit dreiwertigem Kohlenstoff.

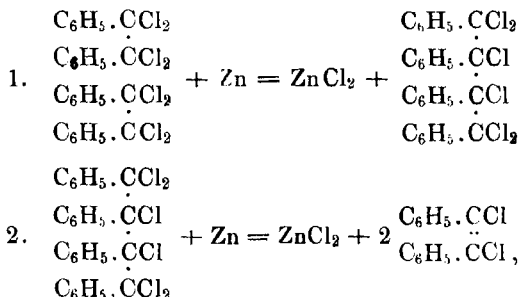
Wenn diese Anschauung auch noch weiterer Stützen bedarf und zunächst nur mit Vorbehalt ausgesprochen werden soll, so möchte ich

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 7, 903 [1901].

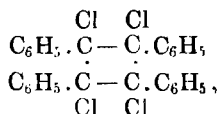
²⁾ Ann. d. Chem. 248, 29 u. f. [1888].

doch bei dem augenblicklichen Interesse an dieser Frage schon jetzt die Gründe für sie an Hand des bekannten Thatsachenmaterials kurz anführen.

1. Das sogenannte Ditolanhexachlorid entsteht aus dem Tolantetrachlorid in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit wenig Zinkstaub. Diese Bildungsweise ist also analog der des Triphenylmethyls. Wendet man etwas mehr Zinkstaub an, so resultiren die Tolandichloride. Formulirt man diese Reactionen in der Blank'schen Weise:

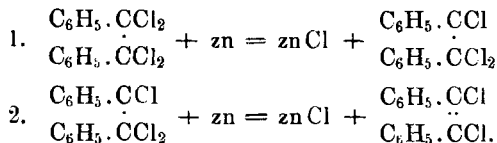


so sieht man ohne weiteres, dass diese Folge unwahrscheinlich ist. In der ersten Stufe findet durch das Zink eine Condensation, in der zweiten eine Spaltung statt, und zwar nicht an der Stelle, auf welche das Zink einwirkt. Vielmehr wäre nach der zweiten Reaction die Condensation zu einem Tetramethylenderivat,



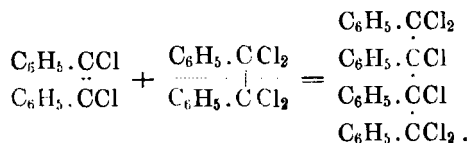
zu erwarten; dasselbe entsteht aber nicht.

Die Annahme, dass die gelindere Einwirkung des Zinks zunächst nur ein Chloratom dem Tetrachlorid entreisst, vermeidet diese Schwierigkeiten:



2. Ferner entsteht der Blank'sche Körper durch Erwärmen der Dichloride mit dem Tetrachlorid. Kommt ihm die Zusammensetzung des Hexachlorides zu, so müsste sich ein Molekül des Tolandichlo-

rides in ein Molekül des Tetrachlorides eingelagert haben unter Sprengung der Bindung zwischen den beiden Hälften des Letzteren:

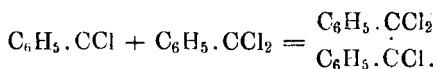


Das α -Tolandichlorid vereinigt sich bereits in alkoholischer Lösung beim Kochen mit dem Tetrachlorid, während für das β -Tolandichlorid längeres Erwärmen auf 180° erforderlich ist.

Blank erklärt die Verschiedenheit des Verhaltens aus den räumlichen Formeln der Dichloride.

»Im axialsymmetrischen Chlorid muss die Intensität der doppelten Bindung der beiden Kohlenstoffatome, weil dieselbe durch die grösseren Affinitäten zwischen Chlor und Phenyl unterstützt wird, auch eine grössere sein als im plansymmetrischen. In Folge dessen wird das Letztere unter gewissen Einflüssen die eine seiner Bindungen leichter und bei niedrigerer Temperatur lösen als das centrisc-symmetrische.«

Die oben skizzirte Reaction bedingt eine vorherige Dissociation des Tetrachlorides. Da durch meine Versuche die des Dichlorides äusserst wahrscheinlich gemacht ist, so würde eine Dissociation der beiden reagirenden Substanzen wieder zu der Formulirung führen:



Die Verschiedenheit im Verhalten des α - und β -Dichlorides er giebt sich ohne weiteres aus der leichteren Dissociirbarkeit des α -Dichlorides, die auch veranlasst, dass eine Umwandlung in das β -Dichlorid in stärkerem Maasse erfolgt als der umgekehrte Vorgang.

3. Beide Dichloride geben bei der Behandlung mit Chlor das »Hexachlorid«, welches nur schwierig in das Tetrachlorid übergeführt wird. Hierher gehört auch das Verhalten des Benzotrichlorides bei seiner pyrogenen Zersetzung, welches ich in der voranstehenden Mittheilung kurz beschrieben habe. Bei einer einfachen Chloraddition zu den ungesättigten Dichloriden ist die Bildung des Ditolanhexachlorides ohne complicirte Annahmen unverständlich. Hingegen liegt in der Auffassung, dass das Dichlorid zunächst ein Atom Chlor unter Bildung des Trichlorides aufnimmt, durchaus keine Schwierigkeit. Dass die weitere Aufnahme von Chlor nicht leicht erfolgt, ist aus sterischen Gründen verständlich.

Eine Polymerisation aber zum Ditolanhexachlorid, d. h. die Aufnahme eines grossen Molekülcomplexes an die noch freie Kohlenstoffbindung kann natürlich nur noch schwieriger eintreten als die eines

Chloratomes. Auch sprechen Gombert's Erfahrungen mit dem Triphenylmethyl durchaus gegen eine solche Polymerisation.

Das sogenannte Ditolanhexachlorid entsteht also leicht durch Chlorentziehung aus dem Tetrachlorid und durch Chloraufnahme aus dem Dichlorid. Es ist deshalb zweifellos ein Zwischenproduct der beiden Substanzen, in der einfachsten Deutung das Trichlorid, für dessen Beständigkeit die molekulare Anordnung zufällig günstig ist.

4. Bei der Destillation des »Ditolanhexachlorides« treten vor allem die Dichloride auf; ausserdem entsteht Salzsäure, das ungemein widerstandsfähige Tetrachlorid hingegen nicht. Ist das Hexachlorid das sich leicht bildende Vereinigungsproduct des Tetrachlorides und des Dichlorides, so müsste man bei seinem Zerfall jedenfalls den beständigsten Componenten, das Tetrachlorid, vor allem erwarten. Sein Fehlen und das Vorhandensein der Salzsäure lässt sich aber verstehen, wenn der Körper als Trichlorid zum grössten Theil in das Dichlorid übergeht, während ein kleiner Theil der Substanz durch das sich abspaltende Chlor unter Salzsäurebildung weitgehend zersetzt wird, wie es das Resultat des Versuches ist.

5. Der Schmelzpunkt des Blank'schen Körpers liegt bei 150°, also niedriger als der des Tetrachlorides (163°) und höher als der der Dichloride (63° und 143°). Wäre die Zusammensetzung die des Ditolanhexachlorides, so müsste der Schmelzpunkt nach allen Erfahrungen ein höherer sein als der des Tetrachlorides.

6. Schliesslich hat bereits Blank durch Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen, dass seinem Hexachlorid in Benzollösung nur die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes zukommt.

Blank giebt an:

»Merkwürdiger Weise zeigt das Ditolanhexachlorid nach der Raoult'schen Methode nur das halbe Molekulargewicht. Die erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

	Angewendet		Beobachtete Depression	Gefundenes Molekulargewicht
	Substanz	Benzol		
1.	0.1556 g	15.1 g	0.19°	266
2.	0.2450 g	15.1 g	0.3°	265

$$\text{Mol.-Gewicht für } C_{28}H_{20}Cl_6 = 568.4. \quad \frac{\text{Mol.-Gewicht}}{2} = 284.2.$$

Dieses Resultat würde, da es kein Tolantrichlorid geben kann, darauf hindeuten, dass das Ditolanhexachlorid keine einheitliche Verbindung, sondern ein zusammenkrystallisirendes Gemenge von Tolan-Dichlorid und -Tetrachlorid vorstelle. Gegen diese Annahme sprechen jedoch

verschiedene der angeführten chemischen Thatsachen, vor allem die Entstehung dieses Körpers aus den beiden Dichloriden durch Chlorgas und durch Umsetzung mit Tolantetrachlorid. Da diese Facta gewichtiger sind als das Resultat der Raoult'schen Methode, welch' letztere sich noch nicht in ihrer Anwendung auf alle Körperklassen bewährt hat, so muss die untersuchte Substanz als einheitliche, als Ditolanhexachlorid bezeichnet werden.«

Alle diese Thatsachen sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass in dem bekannten »Ditolanhexachlorid« eine beständige, gut charakterisirte Verbindung des dreiwertigen Kohlenstoffes, das Tolantrichlorid, vorliegt. Die geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff erklärt sich leicht aus der Belastung des Moleküls mit Chloratomen.

Die noch ausstehende Untersuchung, in wie weit die Verbindung gegenüber anderen Agentien als »ungesättigte« fungirt, soll demnächst in Angriff genommen werden.

527. Fritz Ach und Ludwig Knorr: Ueber Oxydationsproducte des Codeïns.

[Mitgetheilt von L. Knorr.]

(Eingegangen am 10. August 1903.)

Das Morphin ist als Phenol gegen Oxydationsmittel ausserordentlich empfindlich und liefert Oxydationsproducte, die zu weiteren Untersuchungen wenig einladen, sodass die zahlreichen Versuche, die wir ausgeführt haben, um die verschiedenen Oxydationsmethoden zur Aufklärung der Morphinconstitution heranzuziehen, bisher ganz erfolglos geblieben sind. Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem Methyläther des Morphins, dem Codeïn. Es liessen sich unter verschiedenen Bedingungen ans dem Codeïn hauptsächlich zwei Oxydationsproducte darstellen, die im Folgenden durch die Namen Oxycodeïn und Codeïnon unterschieden werden sollen.

1. Das *Oxycodeïn* entsteht als Hauptproduct der Oxydation, wenn man Codeïn bei einer 5—10° nicht übersteigenden Temperatur durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydirt. Es besitzt die Formel $C_{18}H_{21}NO_4$, bildet sich also aus Codeïn nach der Gleichung:



Das Oxycodeïn unterscheidet sich vom Codeïn durch den höheren Schmelzpunkt (207—208°) und durch eine sehr charakteristische Reaction (Rothfärbung) beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Base in ein Diacetyl-