

Zweite Leukobase, $C_{24}H_{21}ON_3$.

Auch in dieser Reihe lassen sich die beiden gefärbten Basen mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung leicht reduzieren. Das Leukoderivat, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 198—200°; am schönsten krystallisiert erhält man es aus dem blauen Imin beim Erhitzen mit Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse* sind dieselben wie bei den vorausgehend beschriebenen Leukobasen.

0.2470 g Sbst.: 0.7109 g CO_2 , 0.1264 g H_2O . — 0.1186 g Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber. C 78.42, H 5.77, N 11.46.
Gef. » 78.50, » 5.71, » 11.69.

Die Leukoverbindung wird vom Luftsauerstoff leicht oxydiert, namentlich bei Gegenwart einer Spur Alkalilauge.

Die wichtigsten Merkmale der beschriebenen Imine sind in der Tabelle auf S. 2688 zusammengestellt.

364. F. Straus und F. Caspari: Über Dicinnamenyl-chlorcarbinole.

(II. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan¹⁾.)

(Eingegangen am 15. Mai 1907.)

Wirkt feuchtes Silberoxyd auf die Ketochloride der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons in ätherischer Lösung, so wird eines der beiden Chloratome durch die Hydroxylgruppe ersetzt.



Die Körper wurden früher schon als Di-cinnamenyl-chlor-carbinole bezeichnet²⁾ und stehen zu den Ketochloriden in der gleichen Beziehung wie Triphenylcarbinol zum Triphenylchlormethan. Derivate der Carbinole, Anhydride und Äther, sind bereits beschrieben und im Anschluß daran Vermutungen über die Eigenschaften der Carbinole selbst geäußert worden, die sich jedoch als unzutreffend erwiesen haben.

Wir haben wieder den gleichen Weg eingeschlagen, der sich bei der ersten Untersuchung in diesem Gebiete bewährt hatte, die Reaktion bei den durchweg höherschmelzenden und schwerer löslichen Derivaten des *p*-dichlor substituierten Ketons studiert und dann auf das

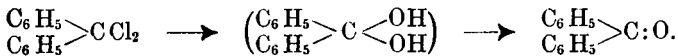
¹⁾ I. Mitteilung: F. Straus u. O. Ecker, diese Berichte **39**, 2977 [1906].

²⁾ Ebenda S. 2980.

einfache, leichter zugängliche Keton übertragen; in diesem speziellen Falle gesellte sich noch der besondere Vorteil durchweg größerer Beständigkeit der in Betracht kommenden Körper in der chlorsubstituierten Reihe dazu; die typischen Reaktionen gleichen sich aber so vollkommen, daß eine getrennte Betrachtung im theoretischen Teil sich erübrigt.

Die Carbinole sind farblose Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Ihre Darstellung gelingt mit Sicherheit und in guter Ausbeute, wenn die Reaktion rasch zu Ende geht, so daß Verschmierung der empfindlichen Ketchloride tunlichst vermieden werden kann; dies ließ sich erst erreichen, als wir das feuchte, durch Natronlauge geällte Silberoxyd mit Infusorienerde zu einer trocknen Masse verrieben und mit der ätherischen Chloridlösung auf der Maschine schüttelten. Dieser Kunstgriff, der sich in der Patentlitteratur häufig angewendet findet, bewährte sich vortrefflich, da neben der feinen Verteilung in diesem speziellen Falle auch der Umstand noch eine Rolle spielt, daß durch Aufsaugen des Wassers in der Infusorienerde die Berührung der reagierenden Silberverbindung mit der ätherischen Lösung eine viel innigere ist.

In dem Reagieren nur eines der beiden Chloratome, des typischen, wie es früher bezeichnet wurde, schließt sich die Reaktion den bereits beschriebenen Umsetzungen der Ketchloride an, ebenso darin, daß auch hier der scharfe Unterschied gegen die entsprechenden Derivate des Benzophenons besteht¹⁾; Benzophenonchlorid, unter gleichen Bedingungen mit Silberoxyd behandelt, regeneriert glatt das Keton:



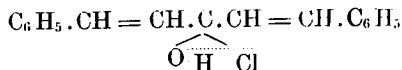
Da die Reaktion offenbar über das unbeständige Hydrat hinweggeht, entspricht sie vollkommen dem sofortigen Austausch beider Chloratome gegen den Methoxylrest.

Die mangelnde Reaktionsfähigkeit des zweiten Chloratoms, wenn das erste durch Hydroxyl oder Methoxyl ersetzt ist, wurde bei den Methyläthern ausführlich diskutiert²⁾; um das Auffällige der Erscheinung noch mehr hervorzuheben, sei nachträglich darauf hingewiesen, daß Chloratome am gleichen Kohlenstoffatom mit ätherartig gebundenem Sauerstoff sonst sogar durch eine gesteigerte Leichtigkeit des Austauschs ausgezeichnet sind³⁾. Für das Ausbleiben des Über-

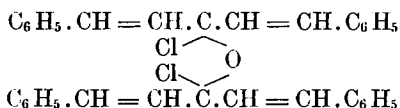
¹⁾ Diese Berichte **39**, 2986 [1906]. ²⁾ Ebenda S. 2981.

³⁾ Vergl. z. B. das Verhalten der Aceto-chlor- und -bromglucosen (diese Berichte **34**, 957 [1901]), des asymmetrischen Bichloräthers, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$ (Ann. d. Chem. **146**, 185), des sogen. Äthylidenoxychlorids, $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{O}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ (Ann. d. Chem. **112**, 13) u. a.

ganges: Carbinol \longrightarrow Dibenzalaceton, käme aber nicht nur die Fähigkeit auch des zweiten Chloratoms zur doppelten Umsetzung in Betracht; der Strukturformel nach sind die Carbinole ja auch aufzufassen als Chlorhydrine der Ketone:



gehören also einer Körperklasse an, die im allgemeinen nicht existenzfähig ist. Dieser Erfahrung gegenüber nehmen die Dicinnamenchlor-carbinole schon durch ihre Beständigkeit eine besondere Stellung ein; eine Abspaltung von Salzsäure in der durch die punktierte Linie angedeuteten Richtung konnten wir aber selbst durch so energisch wirkende Mittel wie Pyridin, alkoholisches Kali, kochende alkoholische Lösungen von Natriumacetat oder Silbernitrat nicht erreichen. Die Zersetzung, welche die Carbinole beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleiden, also unter Bedingungen, welche eine derartige Dissoziation am meisten begünstigen sollten, besteht im wesentlichen in einer Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen; wie im experimentellen Teil ausführlich begründet ist, verdankt die in geringer Menge nachweisbare Salzsäure ihre Entstehung sicherlich nicht der einfachen, monomolekularen Spaltung des Carbinols. Die gebildeten Anhydride,

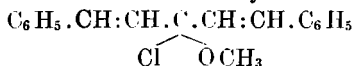


sind bereits früher¹⁾ beschrieben und — wie sich jetzt herausstellt, mit Recht — ihre Entstehung auf primär gebildetes Carbinol zurückgeführt worden. Zu bemerken ist, daß das Derivat des chlosubstituierten Ketons ebenfalls in zwei, auch äußerlich analogen Formen auftritt, daß aber nach dieser Methode stets die höherschmelzenden Formen überwiegend erhalten werden.

Sonst zeigen die Dicinnamenchlor-carbinole in den Eigenschaften der Hydroxylgruppe eine ganz überraschende Analogie mit dem Verhalten des Triphenylcarbinols; auf der einen Seite die charakteristischen Reaktionen, die zur Prägung des Begriffes des »aktiven Hydroxyls« durch Baeyer Veranlassung gaben²⁾: vor allem die leichte Ätherifizierbarkeit. Sie scheint in diesem Falle sogar noch ausgeprägter zu sein, als bei dem echten Triphenylmethanderivate. Wir konnten die glatte Bildung der Methyläther schon bei längerem Stehen der kalten Lösung der Carbinole in Methylalkohol, ohne Zusatz von Säure, und ohne daß bei der Reaktion abgespaltene Salz-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2996 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 3015 [1902].

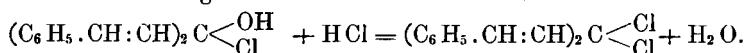
säure nachweisbar war¹⁾, beobachten, sehr rasch (innerhalb einer Stunde) durch Kochen. Nach dieser Methode ist uns jetzt auch die Reindarstellung des einfachen Dicinnameryl-chlorcarbinol-methyläthers:



gelingen, der auf dem bisher zur Darstellung dieser Körper eingeschlagenen Weg — Umsetzung des Ketochlorids mit Natriummethylat — nur als Öl erhalten worden war; wir fanden das aus den Reaktionen des unreinen Körpers abgeleitete Verhalten bei dem kristallisierten Produkt bestätigt.

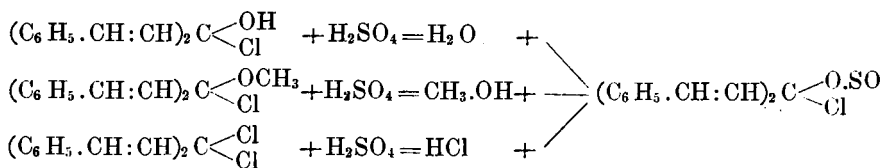
In zweiter Linie werden die Dicinnametylchlorcarbinole durch ihre Umsetzungen als die zugehörigen Basen der Ketochloride charakterisiert, aus den gleichen Erwägungen, die für diese Auffassung der Beziehungen zwischen Triphenylcarbinol und Triphenylchlormethan maßgebend gewesen sind:

Gasförmige Salzsäure verwandelt das Carbinol selbst in verdünnter Benzollösung fast momentan in das Chlorid zurück:



Auch durch Acetylchlorid wird unter den gleichen Versuchsbedingungen die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, also kein Acetat gebildet²⁾.

Die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sind violett bis blau und stimmen im Farbton vollkommen mit denen der zugehörigen Ketochloride überein. Da Salzsäure hierbei nicht abgespalten wird, konnten wir damit den noch ausstehenden³⁾ exakten Beweis liefern, daß an der Bildung dieser gefärbten Sulfate das zweite Chloratom nicht direkt beteiligt ist; ihre übereinstimmende Bildung aus Carbinol, Methyläther und Chlorid kann also, wie folgt, formuliert werden:



¹⁾ Vergl. diese Berichte **36**, 384 Anmerkung [1903]. Auch hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit des typischen Chloratoms zeigen sich Unterschiede in gleicher Richtung, diese Berichte **39**, 2982 [1906]. Untersuchungen über den Ersatz des Hydroxyls durch Wasserstoff sind im Gange.

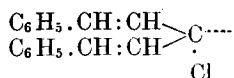
²⁾ Über die entsprechenden Reaktionen beim Triphenylcarbinol: Diese Berichte **35**, 2401 [1902] und **36**, 3925 [1903].

³⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2991 [1906].

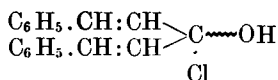
⁴⁾ Vergl. dazu Gomberg, diese Berichte **35**, 2400 [1902] u. a.

Dabei muß vorläufig noch dahin gestellt bleiben — ist für die Betrachtung auch bedeutungslos —, ob den krystallisierten Sulfaten die angenommene einfache Formel zukommt, oder ob sie sich vielleicht von einer »Dimolschwefelsäure«¹⁾ ableiten.

Aber auch das Carbinol selbst bildet in dem stark ionisierenden flüssigen Schwefeldioxyd analog gefärbte Lösungen; die identische Farbe ist selbstverständlich, da sie in allen Fällen auf Bildung des gleichen Ions



zurückzuführen ist. Walden²⁾ hat die gleiche Erscheinung für das Triphenylcarbinol gefunden und eine erhebliche Spaltung in Ionen durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt; wir haben in unserem Fall diese Bestimmung unterlassen, da das Carbinol in der Lösung geringe Zersetzung erleidet und nach den beim Dicinnamendichlormethan früher gemachten Erfahrungen³⁾ nur sehr geringe Leitfähigkeiten zu erwarten waren; schlagend ist aber die im experimentellen Teil näher beschriebene Abhängigkeit der Färbung von der Konzentration. Durch diese Dissoziationsfähigkeit unterscheiden sich die Dicinnamenchlorcarbinole scharf von ihren Methyläthern, denen, wie aus der Farblosigkeit ihrer Lösungen in Schwefeldioxyd gefolgert werden muß⁴⁾, diese Eigenschaft in nachweisbarer Größe nicht zukommt. Nach der Baeyerschen Ausdrucksweise ist also die Hydroxylgruppe der Carbinole, wie das typische Chloratom der Chloride durch eine »Carboniumvalenz« gebunden, d. h. sie kann



als Ion abdissoziieren.

Das ganze Bild der beschriebenen Erscheinungen bestätigt in überraschender Weise die bisher vertretene Ansicht, diese Derivate des Dicinnamenchlormethans als Triphenylmethanderivate aufzufassen, in deren Molekül einer der Phenylkerne, nicht nur formal, durch Chlor ersetzt ist.

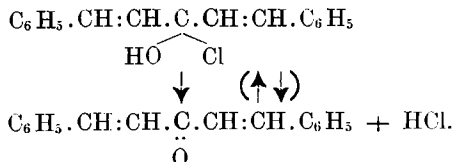
In scheinbarem Widerspruch steht damit nur die Unbeständigkeit der Carbinole gegen Wasserstoffionen. Ebenso leicht, wie Salzsäure in Benzollösung die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, bewirkt sie

¹⁾ Vergl. Baeyer, diese Berichte **38**, 1156 [1905].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2022 [1902]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 2992 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 2985 [1906]; vergl. auch den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit.

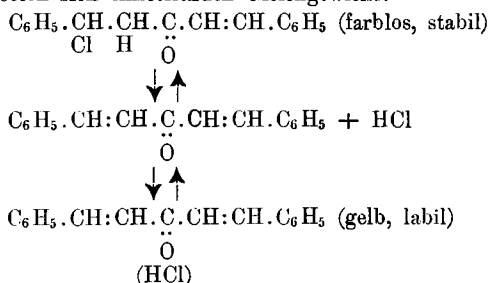
in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wie Alkohol oder Eisessig Übergang in das Keton, also Abspaltung von Salzsäure:



Das Vorhandensein eines auch nur spurenweise sich in diesen Lösungen einstellenden Dissoziationsgleichgewichts (im Sinne der eingeklammerten Pfeile) wird durch das Verhalten gegen Basen (cfr. oben) ausgeschlossen; es müßte zudem durch freie Salzsäure in einer der Ketonbildung entgegengesetzten Richtung beeinflusst werden¹⁾.

Unter den gleichen Bedingungen wurde früher²⁾ der analoge leichte Zerfall unter Bildung von Keton bei den Methyläthern der Carbinole beobachtet, damals aber durch primäre Verseifung zu den noch unbekanntenen freien Carbinolen interpretiert, die als unbeständige Verbindungen den weiteren Übergang in das Keton vermitteln sollten: durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, vor allem den Nachweis von der Beständigkeit der Carbinole fällt diese Auffassung. Bedenkt man, wie leicht die Carbinole die Äther und Acetate zurückbilden, so scheint umgekehrt deren Bildung voranzugehen. Dann muß aber der leichte Zerfall des Moleküls unter Ketonbildung an eine nicht faßbare Reaktionszwischenstufe gebunden sein, die wir uns vielleicht als labiles Additionsprodukt der Säure an den ätherartig gebundenen Sauerstoff vorzustellen haben, und die als primärer Vorgang bei jeder derartigen Verseifung aufzufassen ist³⁾. Die Bindungs-

¹⁾ Damit stimmt überein, daß in dem bei der Einwirkung von Salzsäure auf Dibenzalacetone sich einstellenden Gleichgewicht:

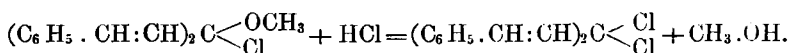


(diese Berichte **37**, 3280 [1904]) das Carbinol nicht nachgewiesen wurde.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2981 [1906].

³⁾ Vergl. z. B. Faworsky: Über die Umwandlung von Äthylenglykol in Acetaldehyd, Chem. Zentralblatt **1907**, I, 15.

verhältnisse der einzelnen Gruppen an das zentrale Kohlenstoffatom wären gegenüber dem Carbinol und dem Äther selbst dadurch so verschoben zu denken, daß ein wesentlicher Unterschied in der Festigkeit der Bindung des zweiten Chloratoms und der das typische Chloratom ersetzenden Gruppe nicht mehr besteht¹⁾. Für die Richtung des Zerfalls ist nun, wie im Anschluß an das Verhalten der Carbinole neuerdings für ihre Methyläther festgestellt wurde, die Natur des Lösungsmittels von entscheidendem Einfluß; in Benzollösung wird im wesentlichen die Methoxylgruppe durch Chlor ersetzt, Keton also nicht gebildet; schematisch:



Diese Reaktion beobachteten wir als einzige bei dem Äther des *p*-Dichlor-dicinnamenyl-chlor-carbinols, während bei dem Derivat des im Kern nicht substituierten Carbinols eine ganz untergeordnete Bildung von Keton, im Gegensatz zu dem Verhalten des freien Carbinols, unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen nie vermieden werden konnte; hier erfolgt ein Zerfall also in beiden Richtungen, wenn auch in ganz verschiedenem Maße. Wir möchten darauf hinweisen, daß die Gesamtheit der Erscheinungen die experimentellen Beweise stützt, die Baeyer gegen eine durch Platzwechsel eines Radikals bedingte chinoide Umformung des Moleküls in den gefärbten Salzen des Trianisylcarbinols²⁾ und Trichlor-triphenyl-carbinols³⁾ beigebracht hat.

Die Darstellung der Dicinnamenylchlorcarbinole bringt nun auch die Frage der gefärbten Salzsäureadditionsprodukte des Dibenzalacetons zu einem gewissen Abschluß. Da ihre Entstehung auf diesem Wege von vornherein möglich erscheint, kam diese Formulierung für die labilen Salzsäureadditionsprodukte sehr wohl in Betracht, wurde späterhin⁴⁾ von Baeyer sogar bevorzugt. Nachdem in einer früheren

¹⁾ Ähnliche Überlegungen vermögen für die Beständigkeit der Carbinole gegen Alkalien eine Vorstellung zu geben, wenn man, wie es Neil (Ann. d. Chem. **309**, 141) früher schon diskutierte, für die Abspaltung von Halogenwasserstoff eine vorherige Addition an das Chloratom annimmt, die in diesem Fall bei der festen Bindung, d. h. völligen Absättigung des Chloratoms, nicht stattfindet.

Diese und andere, auf das Affinitätsproblem bezügliche Folgerungen, die sich aus der Untersuchung des Dicinnamendichlormethans ergeben, sollen im Zusammenhang besprochen werden, wenn die im Gange befindlichen Arbeiten abgeschlossen sind.

²⁾ Diese Berichte **35**, 1196 [1902]. ³⁾ Diese Berichte **38**, 570 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 582 [1905].

Abhandlung¹⁾ die Gründe, die Baeyer dafür anführte, widerlegt werden konnten, wird der wirkliche Gegenbeweis durch Feststellung der Eigenschaften der dieser Strukturformel entsprechenden Körper geführt und damit die letzte Möglichkeit ausgeschlossen, die labilen Hydrochloride des Ketons durch Addition von Salzsäure unter Auflösung einer der doppelten Bindungen des Moleküls zu formulieren.

Neuerdings hat auch Hantzsch²⁾ zu dieser Frage Stellung genommen; die dort gegebene Übersicht über Entwicklung und gegenwärtigen Stand der Anschauungen nötigt den einen von uns zur Berichtigung und Wahrung eigener Priorität. Erst nach der ersten Untersuchung der farbigen Salzsäureadditionsprodukte durch Baeyer lernte der Verfasser die farblosen Salzsäureadditionsprodukte an die Äthylenbindung des Moleküls kennen³⁾. Nicht Baeyer, sondern Vorländer hat dann, nachdem er die Zusammensetzung der gefärbten Körper als Bishydrochloride festgestellt hatte, zunächst die Theorie aufgestellt, sie bildeten labile Vorstufen der normalen farblosen Additionsprodukte⁴⁾. Vorländer⁵⁾ hat diese Auffassung zu Gunsten anderer Vorstellungen über diese Isomerie, auf die einzugehen hier nicht der Platz ist, aufgegeben, im Gegensatz zu Baeyer aber daran festgehalten, daß in beiden Reihen an der Kohlenstoffdoppelbindung Addition erfolge. In einer ausführlichen Abhandlung⁶⁾, die Hantzsch nur für einen unwesentlichen Punkt zitiert⁷⁾, hat Verfasser dann durch eingehende Untersuchung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Dibenzalacetone auftretenden Gleichgewichte experimentell nachgewiesen, daß beide Arten isomerer Hydrochloride stets nebeneinander im Gleichgewichte auftreten und die eine Art der Addition jeweils die Bildung von Additionsprodukten der anderen Art bei dem gleichen Molekül ausschließt. Für den Ort der Addition ergab die Arbeit die wesentliche experimentelle Feststellung, daß die Rolle beider Salzsäuremoleküle nicht gleichwertig ist, also die Existenz von Bishydrohalogeniden in Kombination mit dem Vorhandensein zweier Äthylenbindungen im Dibenzalacetone von Vorländer zur Stütze seiner Anschauungen nicht herangezogen werden kann⁸⁾. Aus dem Verhalten des Dibenzalacetons und seiner Additionsprodukte gegen Metall-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2981 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **349**, 1.

³⁾ Diese Berichte **36**, 2375 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 3528 [1903].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **341**, 1.

⁶⁾ Diese Berichte **37**, 3277 [1904].

⁷⁾ Ann. d. Chem. **349**, 16.

⁸⁾ Die Einwände von Vorländer (Ann. d. Chem. **341**, 13) gegen diese Anschauung scheinen mir bei dem prinzipiell, nicht nur graduell verschiedenen Verhalten der beiden Salzsäuremoleküle obigen Schluß nicht zu entkräften.

salzmoleküle wurde damals schon der Schluß gezogen, dem sich jetzt auch Hantzsch anschließt, daß es sich um Komplexe handle, und nur die Frage nach der inneren Struktur des Komplexes $(\text{HCl})_2$ als mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht lösbar, wurde offen gelassen¹⁾; in dieser Richtung ermöglicht auch die von Hantzsch neu aufgedeckte Klasse solcher Additionsprodukte keinen Fortschritt. Die Farbe der labilen Additionsprodukte wurde ausdrücklich auf eine durch diese lokale Addition an den Sauerstoff bedingte, durch unsere Strukturformeln nicht ausdrückbare Verschiebung in den Bindungsverhältnissen des ganzen Moleküls und damit auch des Benzolkerns zurückgeführt, also durch eine Vorstellung, die sich sowohl für die spezielle Frage des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution, als auch für das viel allgemeinere Problem des verschiedenen Verhaltens der gleichen Atomgruppen bei scheinbar sie nicht direkt berührenden Veränderungen im übrigen Teil des Moleküls immer notwendiger erweist²⁾.

¹⁾ Auch die von McIntosh erhaltenen Polyhydrochloride des Acetons, Äthers und anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen habe ich damals schon in gleichem Sinne interpretiert und zur Erklärung für die Erscheinungen beim Dibenzalaceton mit herangezogen.

F. Straus.

²⁾ Vorgreifend sei bemerkt, daß ihre konsequente Durchführung zu einer Modifikation der Baeyerschen Auffassung zwingt. Es ist gesondert zu betrachten die Fähigkeit des einen Radikals, als Ion abzu dissoziieren. Sie ist bedingt und in ihrem relativen Betrag abhängig durch die das zentrale Kohlenstoffatom substituierenden Gruppen. Die bei der Ionisation auftretende Farbe ist sekundär hervorgebracht durch eine Verschiebung in den Bindungsverhältnissen der das Kation zusammensetzenden Atome, so lange das Radikal als Ion besteht, und verschwindet mit dem Aufhören dieser Verschiebung im nichtdissoziierten Molekül. Das abdissoziierte Radikal tritt dabei nicht aus der Bindungssphäre des zentralen Kohlenstoffatoms, wandert also nicht etwa an ein paraständiges Kohlenstoffatom eines Benzolkerns, wie dies Kehrman annimmt. Die Möglichkeit, daß je nach der speziellen Natur der substituierenden Gruppen sich Übergänge zu echten Chinonabkömmlingen finden, wie sie ausgesprochen in den stickstoffhaltigen Farbstoffen wohl vorliegen, daß unter Umständen beide Formen bei dem gleichen Molekül getrennt neben einander vorkommen, wurde bereits früher diskutiert (diese Berichte **39**, 2988 [1906]). Die Derivate des Dicinnamyl-chlormethans bieten eine Reihe experimenteller Angriffsmöglichkeiten für das Problem, die sich bei den Abkömmlingen des Triphenylmethans nicht finden. Da nach den vorstehenden Arbeiten beide Gruppen gemeinsam betrachtet werden müssen, so erwarte ich aus im Gang befindlichen Arbeiten in dieser Richtung den experimentellen Beweis für die oben skizzierte Auffassung. Bis dahin möchte ich eine ausführliche Diskussion verschieben und noch bemerken, daß sich auch die beim Triphenylmethyl und seinen Lösungen beobachteten Erscheinungen trefflich einfügen.

F. Straus.

Zu berichtigen ist noch ¹⁾, daß für das Zustandekommen der labilen farbigen Hydrohalogenide die Gruppierung $\text{C}=\text{C}.\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}=\text{C}$ nicht

genügt, sondern, wie aus den Untersuchungen von Vorländer ²⁾ und denen des Verfassers ³⁾ sich ergibt, mindestens einseitige Bindung dieser Kette an Phenyl notwendig ist.

Experimentelles.

Dicinnamenyl-chlor-carbinol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\overset{\text{HO}}{\text{C}}.\overset{\text{Cl}}{\text{C}}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5.$

Das aus 5 g Silbernitrat (ber. für 1 Mol. = 3.1 g) mit Natronlauge gefällte Oxyd wird gut dekantiert, abgesaugt und mit soviel Infusorienerde in der Reibschale innig verrieben, daß ein trockenes Pulver entsteht. Damit schüttelt man die Lösung von 5 g Dicinnamenyl-dichlormethan ⁴⁾ (in der Folge kurz als Ketochlorid bezeichnet) in alkoholfreiem Äther ca. 2 Stunden auf der Maschine, bis eine filtrierte Probe der Lösung, mit frischem Silberoxyd geschüttelt, Chlorsilber nicht mehr bildet. Die meist schwach gelb gefärbte Ätherlösung wird kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbad vorsichtig konzentriert, schließlich im Vakuum zur Trockne gedampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Verreiben mit Petroläther in wenigen Augenblicken. Weiße, meist radial angeordnete Nadelchen oder lange, feine Nadeln, wenn die Lösung in wenig warmem Benzol oder Schwefel-

¹⁾ Ann. d. Chem. **349**, 13.

²⁾ Diese Berichte **36**, 3536 [1903].

³⁾ Diese Berichte **37**, 3294 [1904].

⁴⁾ Wir haben die in der vorhergehenden Abhandlung (diese Berichte **39**, 2988 [1906]) gegebene Vorschrift zur Darstellung von Dibenzalacetone weiterhin verbessert und die vorherige Reindarstellung von Benzalacetone ganz vermieden. 200 g Benzaldehyd und 52 g reines Aceton werden in 2 l 96-proz. Alkohol und 800 ccm Wasser gelöst und mit 360 ccm 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit zunächst ölig und erstarrt zu einem Krystallbrei des Ketons. Ausbeute: 75—80% des angewandten Aldehyds an umkrystallisiertem Produkt.

Für die ebendort beschriebene Darstellung der Ketochloride ergab sich inzwischen als wesentlich, auch den geringsten Überschuß an Phosphorpentachlorid zu vermeiden. Man verwendet vorteilhaft um ein geringes weniger als die für 1 Molekül berechnete Menge in fein gepulverter Form und sorgt gegen Ende durch energisches Erhitzen auf dem Wasserbad, daß die letzten Reste möglichst rasch zur Einwirkung gelangen. Durch diese Beobachtung haben die dort (S. 2989) erwähnten wechselnden Ausbeuten ihre Aufklärung gefunden. Geringe Mengen unangegriffenen Ketons sind bei der Reinigung leicht zu beseitigen und kommen gegenüber der enormen Verbesserung der Ausbeute an Chlorid nicht in Betracht.

kohlenstoff mit Petroläther versetzt wird. Schmp. 56°. Wird die Schmelze wenige Minuten auf dieser Temperatur gehalten, so trübt sie sich plötzlich unter Gelbfärbung durch Ausscheidung feiner Wassertröpfchen (über die hierbei entstehenden Körper vergl. unten). Der Körper ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Ausbeute: 60—70 % der Theorie an umkrystallisiertem Produkt. Zur Analyse wurde die Substanz nach den später mitgeteilten Erfahrungen beim *p*-dichlorsubstituierten Carbinol aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisiert, nachdem auch hier bei Verwendung von Benzol zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten worden waren.

0.1499 g Sbst.: 0.4171 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0855 g AgCl. — 0.2100 g Sbst. in 9 g Benzol: Erniedrigung des Gefrierpunkts 0.418°.

C₁₇H₁₅OCl. Ber. C 75.42, H 5.54, Cl 13.11, Mol.-Gew. 270.5.
Gef. » 75.89, » 5.69, » 13.37, » 274.0.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Carbinol allmählich.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett mit rotviolettem Dichroismus, von einer Lösung des Ketochlorids nicht zu unterscheiden¹⁾. Den gleichen Farbton zeigt eine hinreichend verdünnte Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd.

Läßt man eine solche Lösung abdunsten, so verschwindet die Farbe allmählich bei fortschreitender Konzentration, kehrt aber auf Zugabe neuen Lösungsmittels wieder. Der Verdunstungsrückstand krystallisierte nicht mehr, gab aber mit konzentrierter Schwefelsäure die reine blauviolette Farb-reaktion. Verwendet man von vornherein zu viel Substanz (0.3—0.5 g auf ca. 10 ccm Schwefeldioxyd), so erhält man direkt wenig charakteristische Lösungen von gelblichem oder grünlichem Farbton.

Sonst verläuft die Einwirkung von Säuren auf das Carbinol ganz verschieden je nach dem Lösungsmittel, in dem die Reaktion sich abspielt: sie ermöglicht sowohl Überführung in das Keton wie Rückverwandlung in das Ketochlorid.

1. Umwandlung in Dicinnameryl-dichlor-methan.

1 g Carbinol wurde in 10 ccm Benzol gelöst und trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet. Schon nach einer Minute trübte sich die Lösung. Das Einleiten wurde noch eine Viertelstunde fortgesetzt, über Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Chlorid hinterblieb direkt fest (mit Ligroin von etwas Schmiere befreit = 0.7 g vom Schmp. 71°, Mischprobe 74—75°).

Ebenso wirkte Acetylchlorid; eine Esterifizierung der Hydroxylgruppe erfolgt also nicht.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 2991 [1906].

Wird eine Lösung von 1 g Carbinol in 15 ccm Benzol mit 5 g Äthylchlorid versetzt, so tritt spontane Erwärmung ein. Als nach zweistündigem Stehen die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft wurde, blieb Ketchlorid zurück. (Schmelzpunkt nach Waschen mit kaltem Ligroin 70°, Mischprobe 72—73°.)

2. Überführung in Dibenzal-aceton.

0.3 g Carbinol wurden in Alkohol gelöst; auf Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Salzsäure blieb die Lösung in der Kälte zunächst farblos, färbte sich bei schwachem Erwärmen aber sofort gelb. Nach 10 Minuten langem Kochen gab eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure die Reaktion des Ketons. Aus der konzentrierten Lösung kristallisierten gelbe Blättchen von Dibenzalaceton (Schmp. 107°, Mischprobe, Schwefelsäurereaktion).

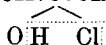
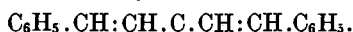
Die gleiche Umwandlung tritt ein beim Erwärmen mit Eisessig oder Eisessig und Natriumacetat. Die Reaktion erklärt sich durch Bildung des Acetats, das offenbar die erste Stufe der Einwirkung darstellt¹⁾.

0.3 g Carbinol wurden in 12 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt; schon nach ca. 5 Minuten trat intensive Gelbfärbung ein. Beim Aufarbeiten in der üblichen Weise resultierte Dibenzalaceton, das nach dem Waschen mit Äther fast rein war (Schmp. 108°, Mischprobe).

0.3 g wurden mit einer Lösung von 1 g Natriumacetat in 10 ccm Eisessig $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbad erwärmt; Gelbfärbung der Lösung trat langsamer ein. Das erhaltene Keton war weniger rein (Schmelzpunkt des Rohprodukts 100 - 101°).

Einwirkung salzsäureabspaltender Mittel auf

Dicinnameryl-chlor-carbinol,



Die Versuche wurden in der Erwartung angestellt, durch einfache Abspaltung von Salzsäure eine glatte Überführung in Dibenzalaceton zu erzielen. Da das Nichteintreten dieser Reaktion für die theoretische Betrachtung von Bedeutung ist, so seien im folgenden die Versuchsbedingungen im einzelnen angeführt, zugleich mit dem Bemerkten, ob abgespaltene Salzsäure nachweisbar war. Die Aufarbeitung erfolgte, wo nichts anderes bemerkt ist, auf die gleiche Weise: die Lösungen wurden in Wasser gegossen, die organische Substanz mit Äther aufgenommen und in der wäßrigen Schicht mit Silbernitrat auf Salzsäure geprüft. Krystallisiertes Carbinol wurde in keinem der

¹⁾ Vergl. dazu diese Berichte 39, 2995 [1896] und die von Baeyer zuerst angewandte Methode zur Verseifung der Ketchloride mit Kaliumacetat in Eisessiglösung (diese Berichte 85, 2696 [1902]).

Fälle zurückerhalten, trotzdem die Ätherrückstände durchweg mit konzentrierter Schwefelsäure die violette Farbreaktion rein gaben; offenbar war teilweise Zersetzung in anderer Richtung erfolgt.

Eine Lösung des Carbinols in Alkohol wurde mit alkoholischem Silbernitrat gekocht. Keine Abscheidung von Chlorsilber; sie trat ein auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure.

Eine Benzollösung von 0.2 g Carbinol wurde 1 Stunde mit gepulvertem Silbernitrat gekocht: das Silbersalz war klar in Wasser löslich. Der gleiche Versuch mit Natriumacetat: kein Chlorsilber.

0.3 g Carbinol wurden mit einer Lösung von 1 g Natriumacetat in 20 ccm Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht: kein Chlorsilber.

0.3 g Carbinol blieben in 15 ccm 10-prozentigem methylalkoholischem Kali gelöst über Nacht stehen: kein Chlorsilber.

0.5 g Carbinol standen mit 2 ccm Pyridin über Nacht; die Lösung hatte sich bräunlich gefärbt. Salzsäure war nicht abgespalten.

0.3 g Carbinol wurden in Pyridinlösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; die Lösung war braun. Eine geringe Fällung von Chlorsilber wurde beobachtet.

Anhydridbildung des Dicinnamenyl-chlor-carbinols.

4.8 g Carbinol wurden in 4 Portionen im Vakuum unter ständigem Saugen mit der Pumpe auf 60° erhitzt; die geschmolzene Masse schäumte heftig auf, dann erfolgte keine sichtbare Reaktion mehr, trotzdem das Erhitzen $\frac{3}{4}$ Stunden fortgesetzt wurde. Wurde die beim Erkalten glasig erstarrte, fast farblose Schmelze mit wenig kochendem Äther in Lösung gebracht, so fielen sofort farblose Krystalle in reichlicher Menge aus. Ausbeute 1.3 g = 27 %. Feine, blendend weiße Nadelchen aus Benzol-Petroläther, die bei 160° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen (sintern schon ab 150°).

0.1492 g Sbst.: 0.0830 g AgCl. — 0.4105 g Sbst. in 25.3 g Benzol: Erhöhung des Sdp. 0.08° (im Landsbergerschen Apparat).

$C_{34}H_{28}OCl_2$. Ber. Cl 13.58, Mol.-Gew. 523.

Gef. » 13.75, » 541.

Konzentrierte Schwefelsäure löst allmählich mit grüner Farbe und braunroter Fluorescenz. Danach liegt ein Gemisch der bereits früher¹⁾ beschriebenen Anhydride des Carbinols vor, in dem das höher schmelzende stark überwiegt.

Bei einem der später zu besprechenden Zersetzungsversuche unter Atmosphärendruck konnten auf mechanischem Wege auch wirklich geringe Mengen der charakteristischen, harten Prismen (Schmp. 136°, Zersetzung) neben feinen, weichen Nadelchen (Schmp. 158°, Zersetzung) isoliert werden; eine vollständige Durchführung der mühsamen Trennung verbot sich durch Mangel an Material.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2996 [1906].

Die vereinigten ätherischen Laugen aus den obigen Versuchen gaben mit konzentrierter Schwefelsäure noch die violette Farbreaktion des Carbinols; sie wurden daher abdestilliert und der ölige, bräunliche Rückstand neuerdings im Vakuum auf 60° während $\frac{5}{4}$ Stunden erhitzt. Die Masse blähte sich dabei stark und rauchte beim Öffnen. Beim Aufnehmen in Äther erfolgte keine Krystallisation; nach längerem Stehen schied sich jedoch in reichlicher Menge (0.7 g) feine, zu Warzen vereinigte, gelbliche Nadelchen ab, die in der gleicher Form und wieder mit dem charakteristischen gelben Schimmer aus Essigester krystallisierten. Schmp. 161—162.5°. Konzentrierte Schwefelsäure löst rasch mit grüner Farbe und rotbrauner Fluoreszenz. Die Mischprobe bestätigte die danach zu erwartende Identität mit dem Körper, der mit Eisessig aus einem der Anhydride schon früher¹⁾ dargestellt wurde.

Die Äthermutterlauge dieses zweiten Körpers gab die Farbreaktion nicht mehr. Ihr Rückstand wurde in Chloroformlösung bromiert; da ein schwer lösliches Bromid sich nicht abschied, ist die Entstehung erheblicherer Mengen von Dibenzalaceton bei der Reaktion ausgeschlossen²⁾, da unter den Versuchsbedingungen eine nachträgliche Zersetzung etwa gebildeten Ketons nicht eintreten kann.

Diese Versuche ergaben unzweideutig, daß auch unter dem Einfluß höherer Temperatur mehr Neigung zur Wasserabspaltung zwischen 2 Molekülen als zur Abspaltung von Salzsäure innerhalb des Moleküls besteht.

Wir haben dann noch einige Zersetzungsversuche unter Atmosphärendruck mit Anwendung einer Wassersperrung angestellt, das Reaktionsprodukt mit viel Äther gelöst, den Äther mit Wasser entsäuert und etwa abgespaltene Salzsäure in der wäßrigen Flüssigkeit durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Kalilauge bestimmt.

Die Temperatur bei diesen Versuchen betrug 70—75°.

Angewandte Substanz	Dauer des Erhitzens	Verbrauch $\frac{1}{10}$ -KOH	Bruchteil der für Abspaltung von 1 Atom Cl berechneten Menge
g	Std.	ccm	%
1	$\frac{1}{2}$	2.5	6.8 (entstanden = 0.3 g Anhydridgemisch)
1	$\frac{1}{2}$	1.1	3.0
1	$\frac{1}{2}$	1.35	3.6 ber. f. 1 Cl = 0.1312 g
1	$\frac{1}{4}$	0.65	1.76

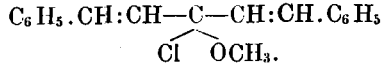
Die Menge der abgespaltenen Salzsäure ist also sehr gering, sie schwankt zudem bei anscheinend gleich gestalteten Versuchsbedingungen. Da die Hauptzersetzung sofort beim Schmelzen erfolgt, so handelt es sich offenbar um eine Nebenreaktion, vielleicht bedingt durch das abgespaltene Wasser, das ja bei

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2997 [1906].

²⁾ Über diesen Nachweis geringer Mengen Dibenzalaceton in Gemischen vergl. diese Berichte **37**, 3280 und 3291 [1904].

dieser Anordnung mit der erhitzten Schmelze fortdauernd in Berührung bleibt, oder aber durch allmähliche Zersetzung primär gebildeten Anhydrids in der Schmelze.

Methyläther des Dicinnamenyl-chlor-carbinols,



Wird das Carbinol mit wenig Methylalkohol übergossen, so löst es sich spielend; bei längerem Stehen an einem kühlen Ort scheidet sich der Methyläther reichlich in zu Warzen vereinigten Krystallen ab. Hat sich der Körper, was ohne sichtliche Veranlassung zuweilen beobachtet wurde, als Öl abgeschieden, so genügt kurzes Reiben mit einem Glasstab, um die Krystallisation hervorzurufen. Zur Reinigung löst man in wenig warmem Methylalkohol; beim Abkühlen scheidet sich der Körper je nach den Bedingungen in glänzend weißen Blättchen oder in zu Warzen angeordneten breiten Nadeln ab. Schmp. 54—55°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther und kaltem Alkohol.

0.1353 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 0.0745 g AgCl.

C₁₈H₁₇OCl. Ber. C 75.92, H 5.98, Cl 12.47.

Gef. » 75.65, » 5.91, » 12.71.

Der Äther ist trocken nicht sehr haltbar und zersetzt sich selbst im Exsiccator nach einigen Tagen unter Rotfärbung, ist also unbeständiger als das entsprechende Derivat des im Kern chlorierten Ketons¹⁾. Abgesehen von diesem graduellen Unterschied, der sich in dem Verhalten gegenüber Eisessig und Schwefeldioxyd wiederfindet, sind die Eigenschaften beider Körper völlig analoge; zugleich wird durch die Untersuchung des reinen, krystallisierten Methyläthers der früher²⁾ gezogene Schluß bestätigt, daß in dem Einwirkungsprodukt von Natriummethylat auf das Ketochlorid, das damals nicht krystallisiert erhalten wurde, unreiner Äther vorlag.

Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt in das Sulfat, das sich mit der charakteristischen violetten Farbe in der überschüssigen Säure löst; dagegen zeigt die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd auch bei großer Verdünnung nicht die charakteristische Färbung.

Die Lösung ist bräunlich-gelb und zeigt eine ausgesprochen rote Fluorescenz; beim Verdünnen verschwindet die Farbe fast vollständig. Offenbar wird der Äther verändert, denn der Rückstand war nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen, gab aber mit konzentrierter Schwefelsäure die reine violette Farbreaktion.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3000 [1906]. ²⁾ Ebenda 2995.

Die Überführung in das Keton gelingt leicht, wenn die Lösung in Methylalkohol mit einigen Tropfen methylalkoholischer Salzsäure versetzt und kurze Zeit gekocht wird.

Die Flüssigkeit färbt sich rasch intensiv gelb; beim Eindunsten kristallisieren gelbe Blättchen von Dibenzalacetone (Schmp. des Rohprodukts: 107°; Mischprobe, Schwefelsäurereaktion).

Ähnlich wirkt Eisessig in der Wärme, der den chloresubstituierten Äther nicht verändert¹⁾:

Erwärmt man die farblose Lösung des Äthers in Eisessig, so tritt kurz vor dem Sieden Dunkelfärbung ein, die nach weiterem kurzen Erwärmen in ein reines Gelb übergeht. Wird in der üblichen Weise aufgearbeitet, so resultiert Dibenzalacetone, das nach Waschen mit etwas Äther fast rein ist (Schmp. 108—109°).

Bei Abwesenheit freier Mineralsäure ist das Chloratom des Carbinols des doppelten Austausch nicht fähig: Die Lösung in Methylalkohol konnte mit Silbernitrat längere Zeit gekocht werden, ohne daß Abscheidung von Chlorsilber erfolgte; diese trat sofort ein auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure.

In nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wird durch Salzsäure im wesentlichen die Methoxygruppe durch Chlor ersetzt unter Rückbildung von Ketchlorid.

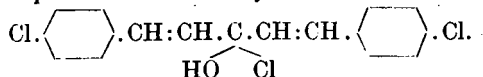
Leitet man trocknes Salzsäuregas in eine Lösung des Methyläthers in trockenem Benzol, so färbt sich die Flüssigkeit, ohne daß Trübung zu beobachten ist, nach kurzer Zeit intensiv gelb. Setzt man das Einleiten circa $\frac{1}{4}$ Stunde fort, so scheidet sich eine geringe Menge tieferer feiner Nadelchen ab, die sich durch ihr Verhalten (Entfärbung an der Luft zu einem gelben Körper, der sich mit orangeroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst) als Bishydrochlorid des Dibenzalacetons charakterisieren. Die davon filtrierte Lösung ist wenig gefärbt und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die reine violette Farbreaktion des Ketchlorids. Dieses hinterbleibt nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert. Schmelzpunkt des mit Petroläther gewaschenen Rohprodukts: 71—72° (Mischprobe). Diese Bildung geringer Mengen von Dibenzalacetone als Nebenprodukt wurde auch bei Wiederholungen des Versuchs mit reinstem Material stets beobachtet, so daß sie als für den Reaktionsverlauf wesentlich betrachtet werden muß; sie ist offenbar auf den bei der Reaktion sich absplittenden Methylalkohol zurückzuführen. Die Menge des Ketons ist so gering, daß, unterbricht man das Einleiten vor Abscheidung des unlöslichen Bishydrochlorids, wenn die Lösung erst gelb gefärbt ist, die violette Farbreaktion der Lösung dadurch nicht getrübt wird und das, wie oben beschrieben, isolierte Ketchlorid den gleichen Schmelzpunkt zeigt (71—72°).

Wir haben dann die gleiche Umwandlung auch bei dem Methyläther des Di-*p*-chlorcinnamyl-chlor-carbinols festgestellt; nur beobachteten wir keine Bildung von Keton.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3001 [1906].

Die Benzollösung trübte sich zunächst, war dann aber nach 10 Minuten langem Einleiten klar und schwach gelblich. Das erhaltene Ketochlorid war nach dem Waschen mit Ligroin fast rein. (Schmp. 98—99°. Mischprobe.)

Di-*p*-chlorcinnameryl-chlor-carbinol,



Die Darstellung geschieht genau nach der für das im Kern nicht substituierte Carbinol gegebenen Vorschrift; verwendet wurde stets rohes, nicht umkrystallisiertes Ketochlorid.

Beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum bleibt das Carbinol als schwach gelbe Krystallmasse zurück; durch Anreiben mit kaltem Ligroin läßt sich gelbe Schmiere entfernen. (Ausbeute 75—85 %.) Das Rohprodukt wird aus Benzol, in dem es sich in der Wärme leicht löst, umkrystallisiert. Sehr feine, sich verfilzende, lange, weiße Nadeln, die in trockenem Zustand beim Reiben ungemein stark elektrisch werden. Schmp. 101—102° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung; unreinere Präparate, deren Schmelzpunkt unterhalb 100° liegt, schmelzen zunächst zu einer gleichmäßig trüben Flüssigkeit, die sich bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop als von feinen Bläschen durchsetzt erweist; erst über 100° beginnt eine Gasentwicklung. Der Körper hält hartnäckig Lösungsmittel zurück, das weder im Vakuum, noch bei längerem Erhitzen auf 50° völlig entweicht; daß auch Auskochen mit Petroläther nicht zum Ziel führte, scheint eher für die Gegenwart von Krystallbenzol als für rein mechanisches Festhalten zu sprechen. Stimmende Zahlen bei der Analyse wurden erhalten, als der Körper nochmals aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert und bei 50° längere Zeit getrocknet wurde; der Schmelzpunkt änderte sich dadurch nicht. Zum Umkrystallisieren des Rohprodukts ist Schwefelkohlenstoff nicht geeignet.

0.1748 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.2427 g Sbst.: 0.3105 g AgCl¹⁾.

0.2758 g Sbst. in 11.9 g Nitrobenzol: Erniedrigung des Gefrierpunkts (0.479°²⁾).

C₁₇H₁₃Cl₃O. Ber. C 60.09, H 3.83, Cl 31.37, M 339.5.

Gef. » 60.13, » 4.20, » 31.63, » 339.

Da die Einwirkung von Silberoxyd zuerst bei diesen Körpern untersucht wurde, seien hier einige Erfahrungen mitgeteilt, wie sie ohne die Anwendung von Infusorienerde gemacht wurden. Die Reaktion braucht bis zu ihrer Vollen-

¹⁾ Mit Kalk geglüht, vergl. diese Berichte **39**, 2999 Anm. [1906].

²⁾ Verwendet ein nur aus Schwefelkohlenstoff krystallisiertes Präparat, Schmp. 91°.

dung, selbst beim Arbeiten in der Kugelmühle, viel längere Zeit, ist z. B. bei Anwendung von 5 g Carbinol häufig erst nach 7—10 Stunden beendet.

Es tritt stärkere Verschmierung ein; die Ausbeuten schwanken enorm ohne ersichtlichen Grund von 0 bis 85% an Rohprodukt. Dafür entstehen in entsprechend wechselnder Menge hochschmelzende Körper, die, wie später gezeigt werden wird, durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol gebildet werden; sie sind leicht löslich in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, finden sich also in den Mutterlaugen des Carbinols und werden am besten isoliert, wenn man den meist amorphen Trockenrückstand derselben in absolutem Äther aufnimmt. Diese Wasserabspaltung, die bei reinem Carbinol erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eintritt (cf. später), erfolgt hier also schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie scheint in schwer verständlicher Weise an die Gegenwart der Schmierer gebunden zu sein; häufig wurde beobachtet, daß die klaren Lösungen von rohem Carbinol in Schwefelkohlenstoff sich plötzlich trübten durch Abscheidung von Wassertropfen; es waren dann nur noch die Anhydride isolierbar. Beim Arbeiten mit Infusorienerde wurde die Bildung der hochschmelzenden Umwandlungsprodukte nie beobachtet. Das im Kern nicht substituierte Carbinol konnte ohne Verwendung von Infusorienerde überhaupt nicht erhalten werden, was nach seinen Löslichkeitsverhältnissen und dem tiefen Schmelzpunkt leicht verständlich erscheint.

Das Carbinol ist in reinem Zustand haltbar. Für seine Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und flüssigem Schwefeldioxyd gilt das gleiche, wie früher für das einfache Carbinol ausgeführt wurde; der Farbton beider Lösungen ist indigoblau mit blutroter Fluorescenz (vergl. diese Berichte **39**, 2999 [1906]).

Auch die übrigen Reaktionen sind denen des Dicinnamenyl-chlorcarbinols vollkommen analog und wurden meist als Parallelversuche durchgeführt. Wir beschränken uns daher im folgenden auf die Angabe der geringfügigen, durch die physikalischen Eigenschaften der in Betracht kommenden Substanzen bedingten Unterschiede und verweisen für sonstige Erörterungen und die genaue Durchführung der Versuche wörtlich auf die früheren Ausführungen. Die Reaktionsprodukte, Keton oder Ketochlorid, wurden stets durch Mischprobe und Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure identifiziert.

Einleiten von Salzsäuregas oder Zugabe von Acetylchlorid zur Lösung des Carbinols in Benzol verwandelt in das Ketochlorid zurück. Das zunächst ungelöste Carbinol geht rasch in Lösung. Schmelzpunkt des Rohprodukts (mit Ligroin gewaschen): 97—99°, bezw. 96—97°. Wird Salzsäuregas über das fein gepulverte Carbinol geleitet, so macht sich die Einwirkung durch schwache Gelbfärbung des Präparats bemerkbar; Schmelzen tritt nicht ein.

In alkoholischer Lösung bewirkt Salzsäure beim Kochen Bildung von Keton, das infolge seiner Schwerlöslichkeit aus der heißen Lösung auskristallisiert. (Schmp.: 185—186°.) Ebenso wirkte Eisessig in der Wärme (Schmp. des erhaltenen Ketons: 187—188°).

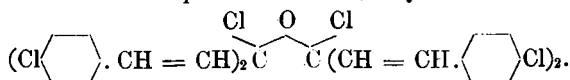
Versuche zur einfachen Abspaltung von Salzsäure verliefen ebenfalls vollkommen negativ; in keinem Fall trat Fällung von Chlorsilber ein. Verwendet wurden alkoholisches Silbernitrat und alkoholisches Natriumacetat, beide in der Hitze (in letzterem Fall konnte das Carbinol krystallisiert zurückgewonnen werden, Schmp. 95—97°), Pyridin und methylalkoholisches Kali bei längerem Stehen in der Kälte.

Die Umwandlung in den Methyläther erfolgt glatt beim Kochen mit Methylalkohol; der Äther ist identisch mit dem früher mittels Natriummethylat direkt aus dem Chlorid erhaltenen Körper¹⁾. In der Kälte scheint die Ätherifizierung langsamer zu verlaufen wie bei dem nicht substituierten Carbinol; das erhaltene Produkt war weniger rein als bei dem in höherer Temperatur durchgeführten Versuch.

0.5 g Carbinol lösten sich in 5 ccm Methylalkohol in der Kälte rasch auf. Nach einstündigem Kochen krystallisierten aus der erkalteten Lösung 0.3 g des Methyläthers in weißen, glänzenden Blättchen. Schmp.: 94°. (Mischprobe: 93—94°, blaue Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure).

1 g Carbinol blieb in Methylalkohol gelöst über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 85°. Bei weiterem Stehen der Mutterlauge trat neuerdings Abscheidung von Krystallen ein, Schmp. 83°. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 91—92°.

Anhydride des Di-*p*-chlorcinnameryl-chlor-carbinols,



Wird das Carbinol in Portionen von 1—2 g auf 95—100°, gerade über den Schmelzpunkt des betreffenden Präparates, erhitzt, so tritt stürmische Zersetzung ein; an den Wänden kondensieren sich Wassertropfen. Die Schmelze ist anfangs gelb, färbt sich bei länger dauerndem Erhitzen aber bald braun. Mit wenig warmem Äther behandelt, scheidet sie bald glänzend weiße Krystalle ab, die äußerlich weiße, sehr feine und beim Reiben enorm elektrisch werdende Nadeln darstellen, tatsächlich aber aus einem Gemisch zweier Körper bestehen. Zur Analyse wurde einmal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 165—167° unter Zersetzung und Gelbfärbung (von 155° ab unscharfes Sintern).

Die Menge der abgepaltenen Salzsäure, wie früher angegeben bestimmt, ist größer wie im Falle des einfachen Carbinols, was wohl mit der höheren Temperatur bei der Zersetzung zu erklären ist; sie steigt mit der Dauer des Erhitzens. Gefunden wurde für je 1 g Substanz:

¹⁾ Diese Berichte 39, 3000 [1906].

Dauer des Erhitzens	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Kalilauge	Bruchteil in % der für Abspaltung von 1 Atom Chlor berechneten Menge
5 Minuten	0.81 ccm	2.72
$\frac{3}{4}$ Stunden	5.00 »	16.9
$\frac{3}{4}$ »	10.00 »	34.0
} Berechnet für 1 Atom Chlor = 0.1045 g		

Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt betrug bei diesem Verfahren 10%; sie stieg auf 15%, als das Erhitzen, wie früher angegeben, im Vakuum erfolgte, das gebildete Wasser also sofort entfernt wurde. Das infolge seiner Schwerlöslichkeit so leicht zu isolierende Keton konnte nie beobachtet werden.

0.1700 g Sbst.: 0.3862 g CO₂, 0.0595 g H₂O¹⁾. — 0.2065 g Sbst.: 0.2695 g AgCl²⁾.

0.3215 g Sbst. gaben in 20.2 g Benzol eine Erhöhung des Siedepunkts um 0.067³⁾ (im Landsbergerschen Apparat).

C₃₄H₂₄OCl₆. Ber. C 61.72, H 3.63, Cl 32.22, M = 661.

Gef. » 61.95. » 3.91, » 32.26, » = 634.

Die Körper bilden sich also durch Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen des Carbinols. Läßt man langsam kristallisieren, so erhält man große, durchsichtige, harte Prismen neben feinen, seidenweichen Nadeln.

Da uns durch spontane Zersetzung rohen Carbinols (vergl. die Darstellungsvorschrift in dieser Abhandlung) größere Mengen der Anhydride zur Verfügung standen, haben wir nach dem früher²⁾ angegebenen Verfahren auf mechanischem Wege eine Trennung durchführen können.

Um die Analogie zu vervollständigen, haben wir auch die Einwirkung von Wasser auf eine ätherische Lösung des Ketochlorids untersucht⁴⁾. Die dabei auftretenden Erscheinungen entsprechen so vollkommen den dort gemachten Angaben, daß auf eine eingehende Beschreibung der Versuche hier verzichtet werden kann. Die Trennung wurde auch bei einem auf diesem Wege dargestellten Präparat durchgeführt. Übereinstimmend wurden in beiden Fällen erhalten:

I. Groß ausgebildete, durchsichtige, harte Prismen. Schmp. 161° unter Zersetzung (bis 159° ganz intakt). Die Analyse ging leider verloren.

II. Feine, weiche Nadeln. Schmp. 168—169° unter Gasentwicklung.

0.1560 g Sbst.: 0.2023 g AgCl.

C₃₄H₂₄OCl₆. Ber. Cl 32.22. Gef. Cl 32.07.

¹⁾ Sbst. entstammte teils Erhitzungsversuchen, teils freiwilliger Zersetzung bei der Darstellung von Carbinol, ohne Anwendung von Infusorienerde.

²⁾ Sbst. erhalten durch Erhitzen des Carbinols im Vakuum.

³⁾ Diese Berichte **39**, 2996 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 2996 [1906].

Auffallend ist, daß auch hier wieder durch Erhitzen des Carbinols überwiegend Körper II entsteht, der aus dem Ketochlorid mit Wasser sich nur in untergeordneter Menge bildet.

Benzophenonchlorid und Silberhydroxyd,



3 g Chlorid (Sdp. 165° bei 12 mm Druck) wurden in absolut-ätherischer Lösung mit Silberoxyd aus 5 g Silbernitrat, das, wie früher beschrieben, mit Infusorienerde verrieben war, zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der über Chlorcalcium getrocknete Äther hinterließ nach dem Abdestillieren ein rasch krystallisierendes Öl, das, durch Waschen mit niedrig siedendem Petroläther von öligem Beimengung befreit, aus reinem Benzophenon bestand. Schmp. 47—48°, Mischprobe: ebenso. Ausbeute: 1.8 g = 78% der Theorie.

Straßburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

365. A. Braun und J. Tcherniac: Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid.

(Eingegangen am 21. Mai 1907.)

Phthalamid wird beim Kochen mit Acetanhydrid leicht angegriffen. Es entstehen mehrere Produkte. Das Hauptprodukt wird auf folgende Weise leicht und rein erhalten:

32.8 g Phthalamid werden mit 120 g möglichst essigsäurefreiem Acetanhydrid am Rückflußkühler rasch erhitzt; bei lebhaftem Kochen löst sich alles in ca. 40 Minuten. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weißen Nadeln. Man saugt ab, wäscht mit etwas Acetanhydrid aus und hebt das Filtrat, welches beim längeren Stehen Phthalamid ausscheidet, behufs weiterer Behandlung gesondert auf. Die Nadeln werden zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. In verschiedenen Darstellungen wurden 13—14 g erhalten. Sie bilden das Hauptprodukt, welches weiter unten näher beschrieben werden soll.

Das oben erwähnte Acetanhydridfiltrat wird zunächst, zur Wiedergewinnung des überschüssigen Acetanhydrids, im Vakuum im kochenden Wasserbade möglichst zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand ist ein ziemlich komplexes Gemisch, er enthält außer 2—3 g des Hauptproduktes die folgenden Substanzen, die durch sukzessive Extraktion mit Petroläther, Ligroin, Benzol und Eisessig isoliert und mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten: Acetylphthal-