

Die aluminothermische Darstellungsmethode ist den früheren Darstellungsmethoden vorzuziehen. Sie ist sehr bequem und liefert auf 100 g Aluminium 7.5 g reine Krystalle, während Hampe nur 2.5 g Rohkrystalle und aus diesen durch mühsames Auslesen 1 g reine Krystalle erhielt. Seine Krystalle waren allerdings infolge der geringen Abkühlungsgeschwindigkeit bei seinen Versuchen etwas größer und besser ausgebildet.

Es sei bemerkt, daß es inzwischen gelungen ist, auch die gelbbrannen Krystalle auf aluminothermischem Wege zu erhalten. Sie lassen sich unschwer von den gleichzeitig entstehenden schwarzen Krystallen trennen. Über sie soll im Laufe des Wintersemesters berichtet werden.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

446. W. Herz und Hermann Dick: Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd.

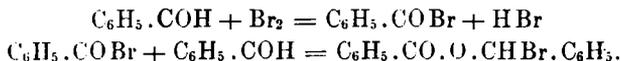
(Eingegangen am 16. Juli 1908).

Vor einiger Zeit haben W. Herz und Bruno Mylius¹⁾ die Geschwindigkeit untersucht, mit der sich Brom an ungesättigte organische Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln anlagert. Im Anschluß daran haben wir jetzt Versuche angestellt, wie sich die Schnelligkeit der Einwirkung des Broms auf einen Körper verhält, der keine Kohlenstoffdoppelbindung besitzt, und bei dem keine Addition des Halogens stattfindet.

Brom und Benzaldehyd bilden nach den Untersuchungen von Liebig und Wöhler²⁾ und Curtius³⁾ Brombenzylbenzoat:



Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß diese Umsetzung nach dem Schema einer bimolekularen Reaktion verläuft, zumal wenn man die in der zitierten Literatur besprochene Annahme berücksichtigt, daß das Brombenzylbenzoat als Additionsprodukt von Benzaldehyd und Benzoylbromid aufgefaßt werden kann. Der Reaktionsvorgang entspricht dann den Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 3816 [1906]; **40**, 2898 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **3**, 266 [1832]. ³⁾ Diese Berichte **14**, 2473 [1831].

Wir haben daher bei den angegebenen Tabellen die Konstanten nach der bekannten Formel der bimolekularen Reaktionen

$$\frac{1}{t(A-B)} \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = K$$

mit den dekadischen (statt der natürlichen) Logarithmen ausgerechnet.

Da bei reaktionskinetischen Untersuchungen die Reinheit der Materialien von hervorragender Bedeutung sein kann, so haben wir auf die Reinigung aller benutzten Verbindungen besonderen Wert gelegt. Wir bezogen unsere Chemikalien als reinste Präparate von der Berliner Firma C. A. F. Kahlbaum. Die Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden unter möglichstem Schutz vor Feuchtigkeit über Chlorcalcium destilliert und in braunen, glasgestöpselten Flaschen aufbewahrt; vor dem jedesmaligen Gebrauch wurden sie nochmals destilliert. Ebenso wurde der Benzaldehyd mehrfach destilliert. Das Brom wurde aus reinstem Brom durch Entwässern mit Schwefelsäure und fraktionierte Krystallisation gewonnen.

Der Fortgang der Reaktion wurde durch Titration des zu bestimmten Zeiten noch unverbrauchten Broms verfolgt. Die Ausführung der Versuche war genau so, wie es Herz und Mylius (l. c.) in ihrer Arbeit über die Einwirkung von Brom auf Zimtsäure beschrieben haben. Alle Angaben beziehen sich auf 25°.

In den folgenden Tabellen bedeuten A die Millimole Benzaldehyd als Anfangskonzentration in 20 ccm Lösung, B die entsprechenden Millimole Br₂, x die Millimole verbrauchter Substanz, t die Zeiten in Stunden und K die Konstanten.

Tabelle I. In Chloroformlösung.

A = 10.0. B = 2.34.

t	x	K
100	0.25	0.00050
192	0.45	0.00049
312	0.70	0.00054
624	1.14	0.00049
816	1.29	0.00046

Die Konstanz der K-Werte ist befriedigend.

Um den Einfluß der Konzentration zu erkennen, führten wir noch den folgenden Versuch aus.

Tabelle II.

A = 2.99. B = 0.96.

t	x	K
40	0.12	0.00049
464	0.69	0.00047

Die K-Werte sind also — wenigstens innerhalb gewisser Grenzen von den Konzentrationen unabhängig.

Tabelle III. In Schwefelkohlenstofflösung.

A = 2.30. B = 0.57.

t	x	K
143	0.20	0.00059
287	0.34	0.00065
647	0.47	0.00058
887	0.51	0.00058

Die Übereinstimmung der K-Werte ist befriedigend. Der Einfluß des Schwefelkohlenstoffs als Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem des Chloroforms nur wenig verschieden.

Tabelle IV. In Tetrachlorkohlenstofflösung.

A = 2.21. B = 0.50.

t	x	K
0.33	0.30	0.59
0.50	0.34	0.49
0.66	0.38	0.48
0.84	0.42	0.49
1.00	0.44	0.48
1.25	0.47	0.55

Die K-Werte stimmen auch hier befriedigend. Sie sind etwa 1000-mal so groß wie bei den beiden anderen Lösungsmitteln.

Bei den Versuchen von Herz und Mylius¹⁾ über die Anlagerung von Brom an Zimtsäure war die Geschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel am größten; dann folgten hintereinander Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Bei unseren Beobachtungen ist die Reihenfolge der Lösungsmittel bezüglich der Reaktionsgeschwin-

¹⁾ s. auch Mylius, Dissertation, Breslau 1908.

digkeit eine andere. Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Schnelligkeit einer Reaktion ist also — wenigstens — für jeden Typus von chemischen Umsetzungen individuell verschieden.

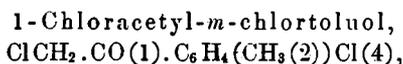
Breslau, den 15. Juli 1908. Chem. Institut der Universität.

447. Franz Kunckell: Über das 1-Chloracetyl-*m*-chlortoluol und zwei Dinitrochlortoluylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Vor einem Jahre teilte ich an dieser Stelle die Darstellung von 1-Chloracetyl-2-chlor-4-acetaminobenzol¹⁾ und von 1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol²⁾ mit. Noch leichter als *m*-Dichlorbenzol und *m*-Chloranilin geht *m*-Chlortoluol die Friedel-Crafttssche Synthese ein. Das



erhielt ich durch Einwirken von Chloracetylchlorid (18 g) auf *m*-Chlortoluol (10 g) im Beisein von 35 g Schwefelkohlenstoff und 40 g pulverisiertem Aluminiumchlorid. Um die Ausbeute zu erhöhen, verdunstet man nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen des Reaktionsgemisches den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade. Ausbeute 70 % der Theorie. Das Rohketon ist gelb gefärbt. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße Nadeln, die bei 90° schmelzen. Auch dieses Keton reizt die Schleimhäute. Das Chloracetyl-*m*-chlortoluol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin; ist aber unlöslich in Wasser.

0.1618 g Sbst.: 0.2270 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}_2$. Ber. Cl 34.98. Gef. Cl 34.67.

Die Stellung der in das *m*-Chlortoluol eingetretenen Chloracetylgruppe wies ich durch Oxydation mittels Permanganat nach. Das Oxydationsprodukt, die *m*-Chlortoluylsäure²⁾, schmolz bei 171° nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol.

Viel interessanter als das vorbeschriebene Keton sind die aus diesem durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen beiden Dinitrochlortoluylsäuren.

Gibt man 0.5—1.0 g Chloracetyl-*m*-chlortoluol in 15—20 ccm rauchende Salpetersäure, so löst sich das Keton auf. Erwärmt man

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1702, 3394 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **274**, 288—308.