

Temperatur stößt man auf gegenteilige Wirkungen. Während z. B. beim Benzol und Toluol tiefe Temperatur die Sulfochloridbildung gegenüber der Entstehung von Sulfon begünstigt, fand ich das Verhältnis beim Chlorbenzol¹⁾ umgekehrt. Hier entstehen unter 0° erhebliche Mengen von *p,p*-Dichlorsulfobenzid, während bei etwa 25° nur ein ganz geringer Bruchteil des Chlorbenzols in Sulfon umgewandelt wird. In der unten folgenden Tabelle sind einige vergleichbare Versuche aufgeführt, deren Dauer 1—3 Stunden betrug. Die Isolierung des Sulfochlorid-Sulfon-Gemisches erfolgte durch Aufgießen auf Eis, die Gehaltsbestimmung an Sulfon durch Behandeln eines bestimmten Bruchteils mit warmer verdünnter Natronlauge, bis alles Sulfochlorid zersetzt war.

Tabelle.

Chlorbenzol g	Chlorsulfonsäure ccm	Temperatur	<i>p</i> -Dichlorsulfobenzid		<i>p</i> -Chlorbenzolsulfochlorid	
			g	(% d. Th.)	g	(% d. Th.)
100	300	— 15°	36.8	(25.6)	31.5	(14.8)
100	300	— 15° bis — 10°	40	(31.5)	50	(26.7)
100	300	+ 20° bis + 30°	17.2	(13.5)	150	(80.1)
100	400	+ 25°	7.8	(6.2)	157	(84)
100	100	+ 60°	8	(6.3)	50	(26.7)

270. F. Straus und A. Ackermann: Über das Ketochlorid und Chlorcarbinol des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons.

[III. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethane²⁾.]

(Eingegangen am 30. April 1909; mitgeteilt in der Sitzung von
Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Ketochloride der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons,



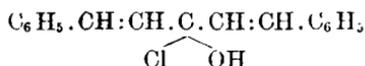
zeigen nach den vorhergehenden Untersuchungen unerwartete Reaktionen. Das eine der beiden Halogenatome ist auffallend reaktionsfähig und gegen eine Reihe anderer Reste austauschbar, ohne daß bei den so erhältlichen Derivaten die Reaktionsfähigkeit auf das noch vorhandene Halogenatom überginge. Damit verbindet sich die Fähig-

¹⁾ Vergl. hierzu auch die Resultate von F. Ullmann u. J. Korselt, loc. cit.

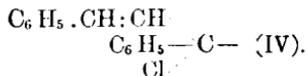
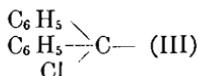
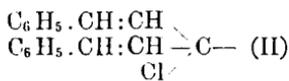
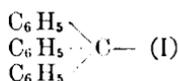
²⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2777 [1906]; **40**, 2689 [1907].

keit, mit Metallchloriden zu intensiv gefärbten Komplexen zusammenzutreten und in geeigneten Lösungsmitteln als Ion abzusoziiieren; die Kationen sind den Komplexen entsprechend gefärbt.

Die durch doppelten Austausch entstehenden Derivate, die sich von einem Chlor-carbinol:



ableiten, zeigen ebenfalls Stabilitätsverhältnisse und Reaktionen, wie sie nach Analogie mit Bekanntem nicht erwartet werden konnten. Diese Beobachtungen wurden dahin interpretiert, daß bei geeigneter Substitution einer Methylgruppe das zentrale Kohlenstoffatom eine vierte einwertige Gruppe nur in einer besonderen, von der üblichen abweichenden Art zu binden vermag, für welche der von Baeyer¹⁾ vorgeschlagene Name »Carboniumvalenz« angenommen wurde. Solche Methylgruppen wurden bisher im Triphenylmethyl (I) und Dicinnamenyl-chlor-methyl (II) gefunden²⁾:



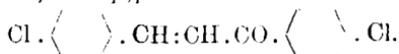
Das Diphenyl-chlor-methyl (III) zeigt, wie aus der Untersuchung seines Chlorids, des Benzophenonchlorids, geschlossen werden muß³⁾, nur die eine Seite der charakteristischen Reaktionen, die sich auf Ionisation und Komplexbildung bezieht, und nur in vermindertem Maße; die Unterschiede in der Austauschbarkeit der beiden Halogenatome sind verschwunden. Es treten, soweit aus den entstehenden Körpern geschlossen werden kann, stets beide in Reaktion. In dieser

¹⁾ Diese Berichte **38**, 572 [1905].

²⁾ Vor einiger Zeit (diese Berichte **39**, 1282 [1906]) hat Werner phenyl-benzoyl-substituierte Methylhalogenide auf ihre Analogie mit dem Triphenylchlormethan untersucht. Er stützt sich dabei einzig auf die Austauschbarkeit des Halogenatoms bei längerem Kochen mit Alkohol und Wasser. Da die Chloride der oben zusammengestellten substituierten Methylene mit Methylalkohol in der Kälte so gut wie momentan reagieren, in der zitierten Abhandlung von Werner Beobachtungen über Komplexbildung usw. nicht erwähnt sind, so gestattet das mitgeteilte experimentelle Material noch keine Entscheidung darüber, ob das Diphenyl-benzoyl-methyl und Diphenylen-benzoyl-methyl eine vierte einwertige Gruppe ebenfalls nur mit Carboniumvalenz zu binden vermögen. Straus.

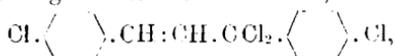
³⁾ Diese Berichte **40**, 2690 [1907].

letzteren Richtung tritt aber bereits — als Resultat der vorliegenden Arbeit — eine sprunghafte Änderung ein, wenn eine der Phenylgruppen durch den Cinnamylrest ersetzt ist, während nach den sonstigen Reaktionen die Derivate des Benzalacetophenons die nach der Formel zu erwartende Mittelstellung zwischen Benzophenon und Dibenzalacetone einnehmen. In die gleiche Reihe ordnen sich übrigens die Ketone selbst, wenn man ihr Verhalten gegen Säuren zugrunde legt¹⁾. Wir benutzten statt des Benzalacetophenons, das sehr niedrig schmilzt, sein *p,p*-Dichlorsubstitutionsprodukt:



Es ist durch Kondensation von *p*-Chlor-benzaldehyd mit *p*-Chlor-acetophenon nach der Claisenschen Methode leicht in größerer Menge zu erhalten; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt in ihrer Nuance die gleiche Verschiebung nach rot, wie sie beim Dibenzalacetone durch Eintritt zweier Chloratome in Parastellung eintritt²⁾. Das Keton wurde durch ein gut krystallisierendes farbloses Dibromid und das Phenylhydrazon charakterisiert.

Die Überführung in das Ketochlorid,



bietet nach der früher ausgearbeiteten Methode, Kochen mit molekularen Mengen Phosphorpentachlorid in Benzollösung, keine Schwierigkeit; nur geht die Reaktion wesentlich langsamer zu Ende und verlangt längeres Kochen; dafür verläuft sie sehr glatt, die Isolierung und Reinigung ist einfach und die Ausbeute sehr gut. Das Ketochlorid ist ein farbloses, prachtvoll krystallisierender Körper, bei Feuchtigkeitsabschluß vollkommen haltbar. Da seine Reaktionen natürlich hauptsächlich mit Hinblick auf das Ketochlorid des Dibenzalacetons interessieren, ist dieser Grundgedanke im Folgenden stets festgehalten.

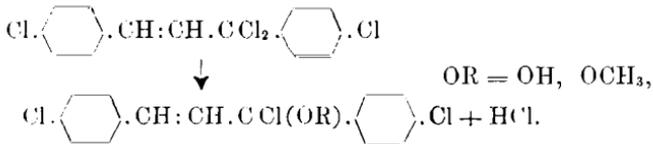
Die Doppelbindung addiert kein Brom, im Gegensatz zum Keton. Damit wiederholt sich die beim Dibenzalacetone bereits beobachtete auffallende Erscheinung³⁾; die zweite Äthylenbindung, die dort die Bildung eines Dibromids ermöglicht, fehlt natürlich im Molekül des Benzalacetophenons. Für eine Theorie der ganzen Erscheinungen darf dieses regelmäßig wiederkehrende Unvermögen zur Addition bei einer der Doppelbindungen sicher nicht vernachlässigt werden, besonders wenn in Betracht gezogen wird, wie das zentrale Kohlenstoffatom durch die Einführung nur eines Cinnamylrestes statt Phenyl beeinflusst wird.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1479 [1903].

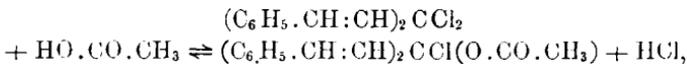
²⁾ Diese Berichte **39**, 2998 [1906].

³⁾ Ebenda **39**, 2990 [1906].

Die Umsetzungen, bei welchen die Gruppe $\cdot\text{CCl}_2$ beteiligt ist, ordnen sich alle einem Schema unter, wobei nur eines der beiden Chloratome in Reaktion tritt:



Das ist vollkommene Analogie zum Verhalten des Dibenzalacetons. Wo diese Umsetzungen relativ langsam verlaufen und daher zeitlich verfolgbare sind, z. B. mit Wasser oder Eisessig, verlaufen sie hier erheblich langsamer; auf diese Verhältnisse wird in einer besonderen Abhandlung näher eingegangen werden. Bei der Einwirkung von Methylalkohol ist ein Unterschied überhaupt nicht zu konstatieren; es kann wörtlich auf die früheren Angaben¹⁾ verwiesen werden, um Reaktionsverlauf und Verhalten des Reaktionsprodukts zu charakterisieren; der Methyläther war jedoch nicht krystallisiert zu erhalten. Unsere Beobachtungen über die Einwirkung von Eisessig nötigten zu einer Nachprüfung der Angaben, die Straus und Ecker²⁾ über diese Reaktion bei dem Ketochlorid des Dibenzalacetons machen. Die Beobachtungen von Straus und Ecker sind offenbar einem zufälligen Zusammentreffen von Umständen zuzuschreiben. Das dort gegebene Schema der Reaktion, das dem für die Umsetzung mit Methylalkohol geltenden analog wäre, und wonach sich momentan ein Halogenatom gegen den Rest der Essigsäure austauscht, entspricht demnach nicht der Tatsachen. Der zeitliche Verlauf der Reaktion läßt keine andere Deutung zu, als daß sich allgemein bei der Einwirkung von Eisessig auf die Ketochloride, meist sehr rasch, ein Gleichgewicht einstellt:



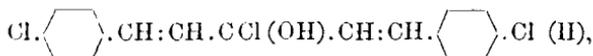
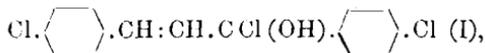
das je nach der Temperatur und dem speziellen Fall verschieden ist; doch scheinen auch bis jetzt unermittelte Umstände die Werte stark zu beeinflussen. Jedenfalls bleibt in diesem Stadium der Reaktion der für abgespaltene Salzsäure ermittelte Wert erheblich unter dem für ein Molekül berechneten. Die nach längerer Zeit erst einsetzende weitere Zunahme bedeutet keine Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne der gegebenen Formulierung, sondern kennzeichnet die allmählich einsetzende Verseifung zu Keton, die natürlich auch unter Salzsäure-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2994 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 2995 [1906].

Abspaltung verläuft¹⁾, und gibt höchstens ein Maß für die Beständigkeit des Carbinols bezw. seines Acetats gegen die verseifende Wirkung der Mineralsäure.

Die Anwendung der von Straus und Caspari²⁾ ausgearbeiteten Silberoxydmethode auf das Ketochlorid verläuft überraschend glatt. Das in fast quantitativer Ausbeute entstehende Chlorcarbinol (I),



blendend weiße, verfilzte Nadeln, ist dem Carbinol aus *p,p*-Dichlor-dibenzalaceton (II)³⁾ äußerlich zum Verwechseln ähnlich; es ist vollkommen haltbar und von den bisher dargestellten Gliedern dieser Körperklasse weitaus das beständigste. Wir hatten nach den Erfahrungen beim Benzophenonchlorid erwartet, daß, wenn es überhaupt gelang, die Einwirkung des Silberoxyds bei dieser Stufe festzuhalten, das Carbinol überaus leicht in Keton und Salzsäure zerfallen werde. Die Beständigkeit ist einmal zurückzuführen auf eine größere Widerstandsfähigkeit gegen die verseifende Wirkung von Säuren in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, die jedoch schließlich ebenfalls zu Keton führt. Dann aber sind diejenigen Eigenschaften der Hydroxylgruppe erheblich abgeschwächt, die Baeyer unter dem Begriff der »Aktivität«⁴⁾ zusammengefaßt hat; da wir diese Aktivität als Folge der Bindung durch Carboniumvalenz betrachten müssen, so liegt in der Beständigkeit des Chlorcarbinols ein Beweis für die schwächere Ausbildung der Carboniumvalenz beim Phenyl-cinnameryl-chlor-methyl⁵⁾. Gegenüber Salzsäure in indifferenten Lösungsmitteln und Acetylchlorid ist dieser Unterschied noch nicht zu beobachten; beide bilden Ketochlorid unter Austritt von Wasser bezw. Essigsäure zurück:



Es ist dagegen nicht gelungen, das Carbinol durch längeres Stehen oder selbst Kochen mit Methylalkohol allein in den Methyläther über-

¹⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2994 [1904].

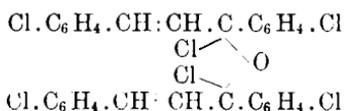
²⁾ Ebenda **40**, 2689 [1907]. ³⁾ Ebenda 2705.

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 3013 u. f. [1902].

⁵⁾ Nach neueren Erfahrungen spielt hierbei auch die Chlorsubstitution der Benzolkerne eine Rolle, so daß von dem Chlorcarbinol des Benzalacetophenons selbst vorausgesagt werden kann, daß es sich mehr dem Carbinol des Dibenzalacetons nähern wird.

zuführen; erst bei Gegenwart einer Spur Mineralsäure setzt die Reaktion ein. Ebenso besteht keine Neigung, bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung dimolekulare Anhydride zu bilden. Das ist aber diejenige Zersetzung, die bei den Carbinolen des Dibenzalacetons spontan einsetzt und worauf, neben der Säureempfindlichkeit, die geringe Haltbarkeit dieser Körper beruht.

Das Chlorcarbinol des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons kann einige Zeit erheblich über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden, ehe eine sehr langsam fortschreitende Zersetzung einsetzt. Wir haben diese Zersetzung durch Hitze ursprünglich untersucht, um auf diesem Weg zu den dimolekularen Anhydriden¹⁾



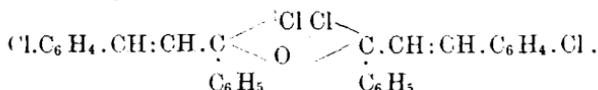
zu gelangen. Nachdem wir unter den Reaktionsprodukten Keton aufgefunden hatten, gewann die Reaktion noch ein weitgehendes theoretisches Interesse, wenn nachgewiesen werden konnte, daß das Keton seine Entstehung einer einfachen Abspaltung von Salzsäure verdankt:



Die Realisierung dieser Reaktion ist in der Dibenzalacetone-Reihe vergeblich versucht worden; es konnte darin also ein gradueller Unterschied zum Ausdruck kommen, der eine Annäherung an normale Verhältnisse darstellte. Gegen Salzsäure-abspaltende Mittel, wie Silbersalze, Alkalien, tertiäre Basen, ist das Chlorcarbinol auch in der Hitze vollkommen beständig. Eingehende Versuche, die im experimentellen Teil ausführlich dargestellt sind, führten schließlich zu dem Schluß, daß der primäre Vorgang auch hier in einer Abspaltung von Wasser besteht, das direkt zu beobachten ist. Anhydridartige Körper konnten allerdings nicht isoliert werden; ihre Existenz muß aber in dem öligen Reaktionsprodukt angenommen werden. Eine andere Deutung, daß ein Teil des Carbinols nach obigem Schema zerfällt, die freiwerdende Salzsäure einen anderen Teil in Ketochlorid verwandelt, wobei ebenfalls Wasser auftreten müßte, wird ausgeschlossen, da in diesem Stadium der Reaktion Keton nicht oder nur in minimalen Mengen nachweisbar ist. Erst bei wesentlich höherer Temperatur setzt eine zweite Zersetzungsphase ein, die zu Keton führt, neben Keto-

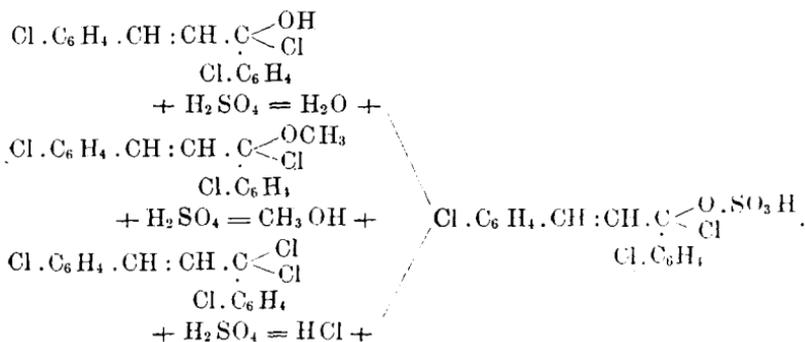
¹⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2996 [1906]; **40**, 2701, 2707 [1907].

chlorid, das indirekt nachgewiesen wurde, und ungezwungen durch einfachen Zerfall primär gebildeten Anhydrids erklärt werden kann:



Nebenreaktionen beruhen wahrscheinlich auf einer tiefer greifenden Zersetzung des Ketochlorids bei diesen Temperaturen und auf der Einwirkung des gebildeten Wassers, das, besonders wenn nicht evakuiert wird, aus der zähen Schmelze nur langsam entweicht.

Ketochlorid, Carbinol und Methyläther lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure intensiv gefärbt; die Farbe ist gleich: gelbrot mit blau-rottem Dichroismus. Sie beruht auf der Bildung des identischen Sulfats, das in der schwefelsauren Lösung in seine Ionen gespalten ist.



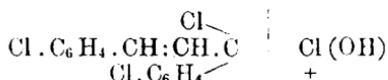
Diese Deutung, die sich durch den für das Auge gleichen Farbton der drei Lösungen aufdrängt, wurde früher¹⁾ mit der Beobachtung begründet, daß beim Lösen der Carbinole in der Säure Salzsäure nicht abgespalten wird. Wir haben sie jetzt durch Prüfung des Absorptionsspektrums in diesem speziellen Fall experimentell einwandfrei bewiesen. Beide Lösungen, sowohl die aus Carbinol, wie die aus Ketochlorid beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure entstehende, sind optisch vollkommen identisch und durch einen beiderseits scharf begrenzten Absorptionsstreifen von $\lambda = 564 - 539 \mu\mu$ charakterisiert.

Zur Untersuchung diente ein Spektrometer mit großer Dispersion; die Lösung wurde in 4 mm dicker Schicht in Leibold'schen Trögen vor den Spalt gesetzt und die Konzentration so gewählt, daß der Streifen möglichst dunkel bei möglichst enger Begrenzung erschien.

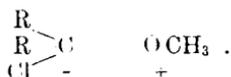
In flüssigem Schwefeldioxyd lösen sich Ketochlorid und Carbinol farblos auf; dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis

¹⁾ Diese Berichte 40, 2692 [1907].

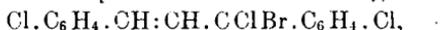
bedeutet sicher keinen prinzipiellen Unterschied, ist vielmehr so zu deuten, daß der Betrag der Spaltung in die Ionen



zu gering ist, um die verdünnten Lösungen für das Auge sichtbar zu färben. Bereits beim Chlorcarbinol aus Dibenzalacetone war festgestellt worden ¹⁾, daß Färbung erst mit zunehmender Verdünnung auftritt, konzentrierte Lösungen aber farblos sind, also ein Zusammenhang zwischen Farbe und Dissoziationsgrad besteht. Es sind inzwischen im Verlauf noch unpublizierter Arbeiten Carbinole dargestellt worden, die in jeder Konzentration intensiv farbige Schwefeldioxydlösungen geben, und auch der früher aufgestellte Satz ²⁾ hat sich nicht aufrecht erhalten lassen, daß die Chlormethyläther einer Dissoziation überhaupt nicht fähig sind. Dies gilt wohl noch für die Derivate des Dibenzalacetons, nicht aber für inzwischen dargestellte Methyläther, die nach der Farbe ihrer Schwefeldioxydlösungen zu schließen, weitgehend dissoziiert sein müssen:



Sie verhalten sich also zu dem Chlor-methyläther aus Dibenzalacetone nicht anders wie dessen Carbinol zu dem des Benzalacetone. Schließlich kommt für das Verhalten des Ketochlorids noch in Betracht, daß das entsprechende Chlorbromid ³⁾,



in dem das Brom labil ist, bei erheblicher Konzentration sich ebenfalls farblos in Schwefeldioxyd löst, bei steigender Verdünnung der Lösung aber zunehmend Farbe erteilt, deren Nuance mit der Lösung des Sulfats in konzentrierter Schwefelsäure übereinstimmt. Walden hat ganz allgemein für die Lösungen ähnlicher Körper in flüssigem Schwefeldioxyd nachgewiesen, daß die Bromide den Strom erheblich besser leiten, als die zugehörigen Chloride. Eine exakte Klärung dieser Verhältnisse ist natürlich nur durch vergleichende Bestimmung der Leitfähigkeiten zu erwarten, die in Angriff genommen werden soll ⁴⁾.

Die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Metallsalzen ist gegenüber dem Ketochlorid des Dibenzalacetons verringert. Quecksilberchlorid

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2693, 2699 [1907]. ²⁾ ebenda, S. 2693.

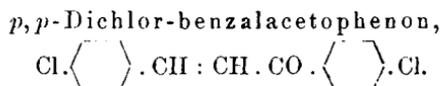
³⁾ Nach Resultaten noch unpublizierter Versuche.

⁴⁾ Hiernach bedarf auch die Annahme von Straus und Ecker (diese Berichte **39**, 2986 [1906]) einer Revision, wonach sich Benzophenonchlorid mit deutlich gelber Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd löse.

reagiert überhaupt nicht, und die Doppelverbindung mit Zinntetrachlorid ist in Lösungsmitteln weitgehend dissoziiert, verhält sich also wie die Quecksilberchlorid-Komplexe der Dibenzalacetone-ketochloride.

Für den Charakter der Carboniumvalenz des Cinnamyl-phenylchlor-methyls führen diese Erscheinungen zu dem gleichen Schluß, der oben aus dem Verhalten des Carbinols abgeleitet wurde.

Experimentelles.



Molekulare Mengen *p*-Chlor-acetophenon¹⁾ und *p*-Chlor-benzaldehyd werden in etwa der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst. Man verdünnt mit so viel Wasser, daß eine dauernde Trübung eben vermieden wird, und fügt Natronlauge bis zu einem Gehalt der Lösung von 0.5 % Ätznatron zu. Das Keton scheidet sich rasch als sehr fein krystallinisches, fast farbloses Pulver ab. Die Kondensation verläuft auch bei Verarbeitung größerer Mengen sehr glatt. Schöne, gelbe Blättchen aus Essigester. Schmp. 156—157°. Schwer löslich, auch in der Hitze, in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

0.1730 g Sbst.: 0.4097 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.2189 g Sbst.: 0.2275 g AgCl.

C₁₅H₁₀OCl₂. Ber. C 64.98, H 3.61, Cl 25.63.
 Gef. » 64.59, » 4.01, » 25.71.

Das Keton ist, wie auch die meisten seiner weiterhin beschriebenen Abkömmlinge, überaus schwer verbrennlich und verlangt energisches Glühen im Sauerstoffstrom. Die Bestimmung des Kernhalogens ist nach Carius kaum möglich. Halogen wurde durchweg durch Glühen mit Kalk bestimmt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Keton mit intensiv gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz. Gegenüber der ausgesprochen zeisiggelben Lösung des Benzalacetophenons selbst zeigt die Lösung eine ausgesprochene Farbvertiefung. Die Einführung von Chlor in die *p*-Stellung der beiden Kerne beeinflusst die Farbe der Schwefelsäurelösung in ganz analoger Weise wie beim Dibenzalacetone²⁾.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] **21**, 68. Unter etwas abgeänderten Bedingungen erhielten wir 80—90 % des angewandten Chlorbenzols an destilliertem Keton. Wir trugen in die eisgekühlte Lösung von 180 g Chlorbenzol (— 1.5 Mol.) und 154 g (= 2 Mol.) Acetylchlorid in 400 ccm Schwefelkohlenstoff 262 g (= 2 Mol.) Aluminiumchlorid portionenweise im Verlauf von ca. 2 Stunden ein und überließen das Gemisch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Danach wurde noch drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und weiter wie üblich aufgearbeitet.

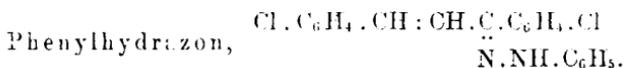
²⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2998 [1906].



3 g Keton wurden in 50 ccm reinem Chloroform gelöst und mit der für ein Molekül berechneten Menge Brom, gleichfalls in Chloroformlösung, in Portionen versetzt. Die Bromfarbe verschwindet rasch. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein schwach gelber, krystallinischer Rückstand, der aus Schwefelkohlenstoff in schneeweißen, weichen Nadeln krystallisiert. Schmp. 160–161°, ohne Zersetzung.

0.2203 g Sbst.: 0.3327 g Halogensilber.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OCl}_2\text{Br}$. Ber. [Cl + Br] 52.86. Gef. [Cl + Br] 52.62.

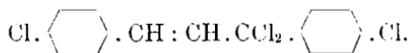


5 g Keton wurden mit einer Lösung von 2.5 g Phenylhydrazin in 50 ccm Alkohol $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht; das Keton geht allmählich in Lösung. Beim Erkalten krystallisierte das Hydrazon in fast farblosen, sich beim Abfiltrieren stark verfilzenden Krystallen, die aus Essigester umkrystallisiert werden können. Die Lösungen fluorescieren intensiv hellblau. Schmp. 149°.

0.1491 g Sbst.: 10 ccm N (14.5°, 762 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.89.

p-Chlorphenyl-*p*-chlorcinnameryl-dichlor-methan
(Ketochlorid des *p,p*-Dichlor-benzalacetophenons).



Das Verfahren entspricht vollkommen dem für die entsprechende Reaktion in der Dibenzalaceton-Reihe ausgearbeiteten¹⁾. Unterschiede bedingt im vorliegenden Fall der wesentlich langsamere Verlauf der Einwirkung des Phosphorpentachlorids, der im theoretischen Teil bereits erwähnt wurde. Auch sind Ausbeute und Reinheit des Rohproduktes weit weniger von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängig; sorgfältigste Trocknung von Material und Gefäßen ist natürlich auch hier Bedingung.

20 g Keton werden in 100 ccm Benzol heiß gelöst und 15 g Phosphorpentachlorid, vorteilhaft in zwei Portionen, zugegeben. Zur Vollendung der Reaktion kocht man 1½ Stunden; die anfangs hellgelbe Lösung nimmt dabei meist einen gelbbraunen bis grünbraunen Farbton an. Benzol und Phosphoroxychlorid werden im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert; man nimmt den öligen Rückstand in Petroläther (Sdp. 40–60°) auf, filtriert von geringen Mengen unangegriffenen Ketons (meist 0.1–0.5 g) unter Feuchtigkeitsabschluß und destilliert das Lösungs-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 2988 und 2998 [1906].

mittel im Vakuum ab. Häufig krystallisiert der Rückstand spontan; sonst läßt man ihn mit wenig niedrigst siedendem Petroläther überschichtet, im Eisschrank über Nacht stehen. Das mit Petroläther gut verriebene Rohprodukt ist bereits recht rein und haltbar. Ausbeute 70—80 % des angewandten Ketons. Die weitere Reinigung besteht im wesentlichen in der Entfernung geringer Mengen beigemengten Ketons in der oben beschriebenen Weise. Das Chlorid wird in ziemlich viel kochendem Petroläther aufgenommen, nach dem Erkalten von etwa ungelöstem Keton filtriert und dies mit der im Vakuum jeweils etwas eingedampften Lösung noch 2—3 Mal wiederholt. Aus der stark konzentrierten Lösung krystallisiert schließlich beim Einkühlen in Eis das Chlorid in weißen, glasklaren, schön ausgebildeten Prismen. Schmp. 54—55°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

0.1985 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.2966 g Sbst.: 0.5113 g AgCl.

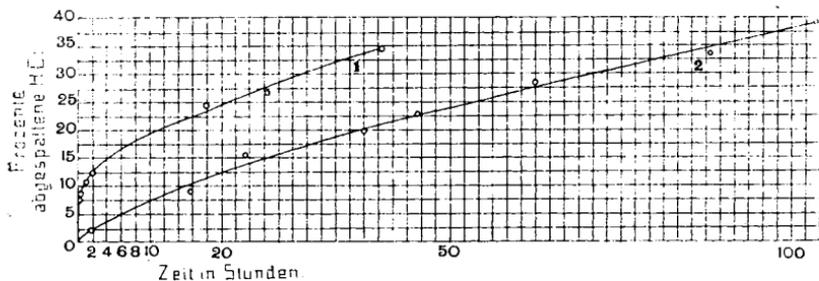
C₁₅H₁₀Cl₄ Ber. C 54.21, H 3.01, Cl 42.77.

Gef. » 54.34, » 3.09, » 42.65.

Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Salzsäure-Entwicklung zu einer rotgelben Flüssigkeit, die prachtvollen, blautichig roten Dichromismus zeigt. Die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist selbst bei starker Verdünnung farblos.

Brom wird, wie bereits erwähnt, nicht addiert. Die Versuche wurden in verdünnter Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt; auch nach tagelangem Stehen in direkter Sonne mit einer unzureichenden Menge Brom war kaum Abnahme der Bromfarbe festzustellen.

Gegen Hydroxylionen ist das Chlorid weit beständiger wie die Ketochloride der Dibenzalacetone. Die vergleichende graphische Dar-



stellung dieser Verhältnisse wird in einer folgenden Arbeit gegeben. Da in der dort zu gebenden Zusammenstellung die Werte für das hier beschriebene Chlorid aus äußerlichen Gründen nur unvollkommen aufgenommen werden konnten, seien sie hier ausführlicher gegeben. Für die Einzelheiten der Versuchsanordnung sei ebenfalls auf die folgende

Abhandlung verwiesen. Kurve 2 gibt die Einwirkung von Wasser, Kurve 1 die einer 0.09195-n. Natronlauge. Die Werte sind für ein Atom absplaltbares Chlor berechnet¹⁾.

Verhalten gegen Metallchloride.

a) Quecksilberchlorid: Anzeichen für die Bildung eines farbigen Komplexes wurden nicht beobachtet.

1 g Ketochlorid wurde in die Auflösung von 4 g Quecksilberchlorid in 110 ccm alkoholfreiem Äther eingetragen. Auch nach 24-stündigem Stehen war ein Niederschlag nicht entstanden; die Lösung hinterließ einen völlig farblosen Verdunstungsrückstand²⁾. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein farbloser Rückstand, der deutlich aus zweierlei Krystallen bestand und an Petroläther reines Ketochlorid abgab. (Schmp. 54—55°.)

b) Zinntetrachlorid:

Das Metallchlorid erzeugt in einer Chloroformlösung des Ketochlorids einen tiefvioletten Niederschlag: bei Zugabe von Chloroform geht er allmählich fast farblos in Lösung; diese Lösung hinterläßt beim Abdunsten einen intensiv violett gefärbten Rückstand. Da der Niederschlag daher nicht ausgewaschen werden konnte und zudem sehr schlecht filtrierbar war, mußte auf die Analyse verzichtet werden.

In Petroläther entsteht zunächst eine intensiv violette, ölige Fällung, die beim Reiben fest wird und grünen Metallglanz annimmt. Der Verdunstungsrückstand der farblosen Mutterlauge ist ebenfalls violett, so daß auch in Petroläther eine Dissoziation der Doppelverbindung in ihre Komponenten angenommen werden muß.

Umsetzung mit Methylalkohol.

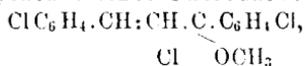


Die genau abgewogene Menge Chlorid ging beim Übergießen mit 45 ccm Methylalkohol rasch in Lösung. Nach 10 Minuten wurde mit Wasser gefällt, die ölige Fällung in Äther aufgenommen und in der wäßrigen Schicht das Halogen mit Silbernitrat gefällt.

0.5272 g Sbst.: 0.2230 g AgCl.

Ber. 1 Cl 10.69. Gef. Cl 10.47.

Die ätherische Schicht hinterläßt beim Abdestillieren ein hellgelbliches Öl, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das ganze Verhalten läßt aber, zusammengenommen mit dem analytischen Befund, keinen Zweifel, daß der Methyläther eines Chlorearbinols,



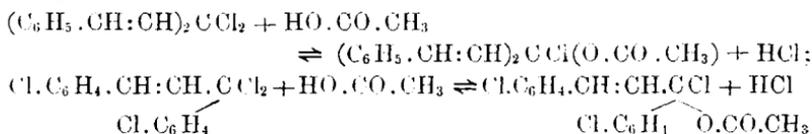
¹⁾ Die Kurven sind von Hrn. W. Hüßly aufgenommen.

²⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2994 [1906].

in dem Öl vorliegt. Konzentrierte Schwefelsäure löst, ohne Abspaltung von Salzsäure, mit der für das Ketoehlorid charakteristischen Farbe. Wird die zunächst farblose Lösung des Öls in Eisessig nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt, so färbt sie sich rasch gelb; beim Abkühlen krystallisiert reines *p,p*-Dichlorbenzalacetophenon aus (Schmp. 155—157°). Eine weitere Menge Keton kann aus der Mutterlauge nach dem Fällen mit Wasser mittels Äther isoliert werden (Schmp. 153—154°).

Ein gleichfalls öliges Produkt von gleichen Eigenschaften entsteht beim Arbeiten in alkalischer Lösung nach der Vorschrift, wie sie früher¹⁾ für die Darstellung des Methyläthers des Di-*p*-chlorcinnamyl-chlor-carbinols gegeben wurde. Auch auf die äußere Erscheinung der Reaktion paßt die dort gegebene Beschreibung.

Einwirkung von Eisessig auf die Ketoehloride des *p,p*-Dichlor-benzalacetophenons und Dibenzalacetons²⁾.



Die Reaktion wurde durch Bestimmung der jeweils vorhandenen freien Salzsäure zeitlich verfolgt; die Resultate sind unten in Tabellen zusammengestellt. Die Versuchsanordnung war stets die folgende:

Eine genau abgewogene Menge Chlorid wurde in Benzol (je 5 ccm pro 1 g Sbst.) gelöst und mit Eisessig auf ein bestimmtes Volumen (100 ccm auf ca. 1 g Sbst.) aufgefüllt. 20—25 ccm wurden jeweils herauspipettiert und mit Eiswasser gefällt. Die ölige Fällung nahmen wir in Äther auf, schüttelten die Mineralsäure quantitativ mit Wasser aus und füllten unter Zusatz überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung und Salpetersäure zum Liter auf. Von dem durch Schütteln zusammengeballten Halogensilber wurde abfiltriert und im aliquoten Teil das unverbrauchte Silber zurücktitriert.

Ketoehlorid des Dibenzalacetons.

1. Sbst.: 2.0000 g. Temperatur: 13.5—15°.

Zeit Minuten	Substanz	Verbrauch $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ -Lsg. ccm	Cl gefunden %	Cl berechnet für 1 Atom
15	0.5000	11.25	7.98	} 12.28
60	0.5000	11.01	7.82	
180	0.5000	11.10	8.31	
540	0.4000	12.40	11.01	

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3000 [1906].

²⁾ Bei diesen Versuchen wurde ich in ausgezeichnete Weise von Hrn. Dr. G. Lutz unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke. St.

Bei dem letzten Versuch war die Eisessiglösung bereits rein gelb geworden; die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure deutete auf das Vorhandensein von Keton.

II. Sbst.: 1.8302 g. Temperatur: 20° (Thermostat).

Zeit Minuten	Substanz	Verbrauch $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ -Lsg. ccm	Cl gefunden %
15	0.4575	12.88	9.99
180	0.4575	13.66	10.60

III. Sbst.: 2.0917 g. Temperatur: ca. 25^o).

Zeit Minuten	Substanz	Verbrauch $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ -Lsg. ccm	Cl gefunden %
15	0.5229	16.67	11.32
60	0.5229	17.00	11.54
180	0.5229	18.55	12.58
540	0.4183	18.17	15.42

Die Zahlen lassen nur die Deutung zu, daß sich außerordentlich rasch ein Gleichgewicht einstellt; die darin vorhandene freie Salzsäure nimmt mit der Temperatur zu. Erst allmählich macht sich die Verseifung zu Keton durch konstante Zunahme der abgespaltenen Salzsäure bemerkbar; ihre Geschwindigkeit steigt ebenfalls mit der Temperatur, was mit früheren qualitativen Beobachtungen über das Verhalten der Chloride und Carbinole übereinstimmt²⁾.

Ketochlorid des *p,p*-Dichlor-benzalacetphenons.

IV. Sbst.: 4.7911 g. Temperatur: 13.5–15°.

Zeit Stunden	Substanz	Verbrauch $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ -Lsg. ccm	Cl gefunden %	Cl berechnet für 1 Atom
1/4	0.4791	4.07	3.02	} 10.69
1	0.4791	4.58	3.39	
3	0.4791	4.88	3.62	
9	0.4791	5.19	3.85	
24	0.4791	5.19	3.85	
72	0.4791	5.35	3.96	
144	0.4791	6.37	4.72	

¹⁾ Diese erste der ausgeführten Versuchsreihen wurde im Hochsommer bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Temperatur wurde leider nicht genau bestimmt, da nach den Angaben von Straus und Ecker über die Reaktion der Temperatureinfluß unwesentlich erschien.

²⁾ Diese Berichte 40, 2689 [1907].

V. Sbst.: 2.0030 g. Temperatur: 20° (Thermostat).

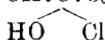
Zeit Stunden	Substanz	Verbrauch n/10-AgNO ₃ -Lsg. ccm	Cl gefunden %
1/4	0.5007	6.29	4.46
1	0.5007	5.95	4.22
3	0.5007	5.78	4.10
9	0.4006	4.59	4.07

VI. Sbst.: 2.0464 g. Temperatur: ca. 25°¹⁾.

Zeit Stunden	Substanz	Verbrauch n/10-AgNO ₃ -Lsg. ccm	Cl gefunden %
1/4	0.5116	13.47	9.35
1	0.5116	13.50	9.37
3	0.5116	13.67	9.49
9	0.4605	12.27	9.46

Die Reaktion ist im Prinzip demnach für beide Ketochloride die gleiche; nur stellt sich hier das Gleichgewicht langsamer ein (Tab. IV); es ist, bei gleichen Temperaturen, nach der Seite der Ketochlorid-Bildung verschoben, und eine Verseifung zu Keton beginnt erst bei sehr langer Einwirkung (Tab. IV); dem entsprechen die in dieser Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen über die Reaktionsfähigkeit des Ketochlorids und die große Beständigkeit des Carbinols gegen verseifende Agenzien.

p,p-Dichlor-phenyl-cinnamenyl-chlor-carbinol,
Cl.C₆H₄.CH:CH.C.C₆H₄.Cl.



Für die Darstellung gilt wörtlich die früher gegebene Vorschrift²⁾; es genügt jedoch, die für 1 1/2 Moleküle berechnete Menge Silbernitrat anzuwenden. Der Ätherlösung des Chlorids setzt man vorteilhaft von vornherein einige Kubikzentimeter Benzol zu, da die Anwesenheit geringer Mengen dieses Lösungsmittels ganz allgemein das Krystallisieren der rohen Carbinole befördert. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen auf dem Wasserbade nicht zu weit konzentriert, dann im Vakuum vollkommen eingedampft. Das Carbinol hinterbleibt zunächst als schwach gelbliches Öl, das beim Anreiben mit niedrigst siedendem Petroläther (Sdp. 25—40°) rasch zu einer voluminösen, schneeweißen

¹⁾ Vergl. Anmerkung 1, S. 1817.

²⁾ Diese Berichte **40**, 2698 [1907].

Krystallmasse erstarrt. Dieses Rohprodukt ist haltbar und bereits sehr rein (Schmp. 65–66°). Zur weiteren Reinigung löst man in wenig heißem Schwefelkohlenstoff und setzt das 4–5-fache Volumen Petroläther zu. Feine verfilzte, blendend weiße Nadeln, die äußerlich dem Di-*p*-chlorcinnamyl-chlorcarbinol sehr ähneln, auch wie dieses in trockenem Zustand beim Reiben ganz ungewöhnlich elektrisch werden. Schmp. 67–68°. Die geschmolzene Substanz krystallisiert wieder.

0.2040 g Sbst.: 0.4266 g CO₂ 0.0695 g H₂O. — 0.2754 g Sbst.: 0.3800 g AgCl.

C₁₅H₁₁OCl₃. Ber. C 57.41, H 3.51, Cl 33.97.
Gef. » 57.03, » 3.78, » 34.12.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gleicht vollkommen der des Ketochlorids; Abspaltung von Salzsäure ist nicht zu beobachten. Flüssiges Schwefeldioxyd löst farblos; eine Färbung tritt auch bei starker Verdünnung nicht ein.

Da es sich hauptsächlich darum handelte, das vorliegende Carbinol mit den Chlorcarbinolen der Dibenzalacetone-Reihe zu vergleichen, so sind die im Folgenden beschriebenen Versuche Parallelversuche zu früheren¹⁾. Es kann daher, was den verbindenden Gedankengang anbetrifft, auf die früheren Ausführungen zurückverwiesen²⁾ und hier wesentlich das Versuchsergebnis mitgeteilt werden.

Umwandlung in *p*-Chlorphenyl-*p*-chlorcinnamyl-dichlor-
methan,



Die Lösung von 2 g Carbinol in 25 ccm Benzol wurde mit trockener Salzsäure gesättigt. Beim Einleiten der Salzsäure schied sich sofort Wasser ab; die Lösung blieb farblos. Nach Zugabe von Chlorcalcium blieb diese Flüssigkeit mehrere Stunden stehen. Dann wurde die Salzsäure größtenteils abgesaugt, die Lösung unter Feuchtigkeitsverschluß filtriert und im Vakuum eingedampft. Der zunächst ölige Rückstand erstarrte beim Überschichten mit Petroläther rasch zu Krystallen des Ketochlorids. Schmelzpunkt (des Rohprodukts): 53½–54½°. Mischprobe: 54–54½°.

1 g Carbinol wurde in 15 ccm Benzol gelöst und mit 5 g Acetylchlorid versetzt. Die Lösung blieb 3 Stunden stehen, ohne daß eine Veränderung zu beobachten war; dann wurde im Vakuum eingedampft. Der ölige, etwas nach Essigsäureanhydrid riechende Rückstand krystallisierte beim Einkühlen mit Petroläther. Es war Ketochlorid entstanden. Schmp. 54–54½° (Mischprobe).

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2699 u. f., 2706 u. f. [1907].

Verhalten gegen Methylalkohol und Eisessig.

Die Bildung des Methyläthers aus dem Carbinol geht wesentlich langsamer¹⁾.

1.5 g Carbinol blieben, in 5 ccm Methylalkohol gelöst, 48 Stunden stehen: eine Ausscheidung hatte nicht stattgefunden. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand erstarrte beim Anreiben mit Petroläther zu weißen Krystallen, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes Carbinol identifiziert wurden.

Ebenso wurde das Carbinol unverändert zurückerhalten, als 0.5 g mit 5 ccm Methylalkohol 1½ Stunden gekocht wurden. Der Versuch wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Schmelzpunkt des ungereinigten Reaktionsproduktes: 65–66°. Mischprobe 65½–66°.

Ätherbildung war offenbar nur bei einem Versuch eingetreten, wobei 1 g Carbinol in 2 ccm Methylalkohol unter Zusatz von einem Tropfen methylalkoholischer Salzsäure ca. 10 Tage gestanden hatte. Das nach dieser Zeit ausgeschiedene Öl, das nicht krystallisieren wollte, zeigte das Verhalten der Methyläther (vergl. oben).

Wird das Carbinol in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von Mineralsäure gekocht²⁾, so wird es zwar in Keton umgewandelt, aber die Reaktion verläuft merklich langsamer und verlangt zu ihrer Vollendung stärkere Konzentration der Säure.

0.5 g Carbinol wurden, in 5 ccm Methylalkohol gelöst, nach Zusatz von 6 Tropfen methylalkoholischer Salzsäure ½ Stunde gekocht. Es hatten sich 0.3 g Keton abgeschieden (Schmp. 155–156°; Mischprobe). Die alkoholische Lösung gab mit konzentrierter Schwefelsäure die Farbreaktion des Carbinols. Erst als allmählich 30–40 Tropfen Salzsäure im Verlauf von einer weiteren halben Stunde zur siedenden Lösung zugefügt waren, zeigte auch die über dem neuerdings auskrystallisierten Keton (0.1 g) stehende Lauge die Farbreaktion des Ketons.

Auch gegen Eisessig³⁾ ist das Carbinol merklich beständiger.

0.5 g wurden mit 12 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 5 Minuten war die Lösung noch vollkommen farblos, die Schwefelsäure-Reaktion des Carbinols unverändert; eine Probe gab, mit Wasser gefällt und ausgeäthert, nur eine minimale Trübung mit Silbernitrat. Nach 35 Minuten war die Lösung deutlich gelblich geworden; die Schwefelsäure-Reaktion zeigte nicht mehr den vollen, rotvioletten Ton. Nach 1 Stunde 10 Minuten: Die Schwefelsäure-Reaktion war rotgelb, ohne violetten Dichroismus; beim Erkalten krystallisierten gelbe Blättchen aus. Nach 3½ Stunden: Die Schwefelsäure-Reaktion zeigte die rein gelbe, dem Keton zukommende Farbe. Beim Erkalten krystallisierten 0.4 g *p,p*-Dichlor-benzalacetophenon. Schmp. 155–156°.

1) Vergl. diese Berichte **40**, 2703 u. 2707 [1907].

2) Vergl. diese Berichte **40**, 2700 u. 2706 [1907].

3) Vergl. diese Berichte **40**, 2700 [1907].

Einwirkung von Salzsäure abspaltenden Reagenzien.

Die Aufarbeitung der Versuche entsprach den in der früheren Abhandlung gemachten Angaben¹⁾; nur wurde nicht nur auf abgespaltene Salzsäure geprüft, sondern auch stets die organische Substanz isoliert. Infolge der größeren Beständigkeit des Carbinols konnte es bei allen Versuchen in mehr oder weniger reinem Zustand wiedergewonnen werden; die Schmelzpunkte beziehen sich auf das Rohprodukt, wie es beim Anreiben mit Petroläther krystallisierte. Abgespaltene Salzsäure konnte bei keinem der Versuche nachgewiesen werden.

0.5 g Carbinol wurden mit 0.5 g Silbernitrat und 10 cem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Schmelzpunkt des Carbinols: $64\frac{1}{2}$ — $65\frac{1}{2}$ °.

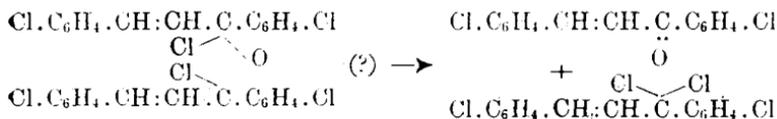
Eine Lösung von 0.5 g Carbinol in 10 cem Benzol wurde mit 0.5 g feingepulvertem Silbernitrat $2\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Das Silbersalz war klar wasserlöslich. Schmelzpunkt des Carbinols: 64—65°.

0.5 g Carbinol wurden mit 5 cem trockenem Pyridin 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Schmelzpunkt des Carbinols: 56—58°.

1 g Carbinol wurde mit einer Lösung von 2 g Natriumacetat in 10 cem Alkohol 1 Stunde gekocht. Schmp. 55—56°.

0.3 g Carbinol blieben, in 15 cem 10-proz. methylalkoholischem Kali gelöst, 17 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung war gelb gefärbt, Halogen war jedoch nicht abgespalten. Schmp. 64—65°.

Verhalten des Carbinols beim Erhitzen.



Zu den folgenden Versuchen wurde reines Carbinol im Schwefelsäurebad teils bei gewöhnlichem Druck, teils im Vakuum unter fortwährendem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe erhitzt; bei dieser letzteren Anordnung war zur Prüfung auf entweichende Salzsäure Silbernitratlösung zwischengeschaltet. Die Temperaturen beziehen sich auf das Bad. Gebildetes Keton hinterblieb beim Aufnehmen der Schmelze in Äther krystallinisch (häufig krystallisierte es direkt aus der erkalteten Schmelze) und wurde stets durch Mischprobe und Schwefelsäure-Reaktion identifiziert. Das entstandene Ketonchlorid konnte nicht in Substanz isoliert werden; sein Nachweis gründet sich auf seine oben beschriebene Reaktion mit Methylalkohol, wobei momentan ein Molekül Salzsäure abgespalten wird; wo im Folgenden von dem Nachweis des Ketonchlorids unter den Reaktionsprodukten die Rede

¹⁾ Diese Berichte 40, 2700 [1907].

ist, wurde die vom Keton abfiltrierte ätherische Lösung mit Methylalkohol versetzt, nach ca. 10 Minuten mit Wasser gefällt und in der ausgeätherten, wäßrigen Lösung abgespaltene Salzsäure qualitativ oder quantitativ bestimmt; durch einen Kontrollversuch ohne vorherige Behandlung mit Methylalkohol konnte die Abwesenheit gelöster Salzsäure, von der Reaktion her, festgestellt werden.

Versuche unter gewöhnlichem Druck.

Das Carbinol schmilzt zu einer farblosen, stark mit Luftbläschen durchsetzten, sehr zähen Flüssigkeit. Nach 7 Minuten langem Erhitzen auf 75—80° krystallisierte das Carbinol beim Anreiben mit Petroläther unverändert (Schmp. 65—66°). Bei weiterem Erhitzen der gleichen Probe, 10 Minuten lang, auf 80—110° trübte sich die Schmelze leicht, mit Petroläther konnte beim Einkühlen immerhin noch ein etwas unreineres Carbinol (Schmp. 57—60°) isoliert werden.

Die beiden folgenden Versuche sind in kleinen Kölbchen mit Steigrohr und Wassersperrung angestellt, so daß durch Aufnahme des Reaktionsprodukts in Äther und Wasser die abgespaltene Salzsäure annähernd quantitativ durch Titration bestimmt werden konnte:

2 g Carbinol wurden 1½ Stunden bei 100° gehalten. Eine bereits bei 80° einsetzende Trübung wird bei dieser Temperatur wesentlich stärker; der Hals des Kölbchens ist nach beendeten Versuch reichlich mit Wassertropfen beschlagen. Verbrauch an $\frac{N}{10}$ -Natronlauge: 0.3 cem. Es ist demnach wohl Wasser, aber kaum Salzsäure nachweisbar. Von Keton wurden nur wenige Krystalle isoliert. Daraus folgt, daß nicht etwa primär unter Ketonbildung abgespaltene Salzsäure von einem anderen Teil Carbinol unter Ketonchloridbildung verbraucht sein kann, was ja ebenfalls das Auftreten von Wasser erklären würde. Hauptprodukt der Reaktion ist ein in Petroläther schwer lösliches Öl, das mit konzentrierter Schwefelsäure die Carbinolreaktion gab. Die eingangs erwähnte Trübung war bei Beendigung des Versuchs noch nicht verschwunden. Die Reaktion verläuft offenbar an und für sich langsam; ferner entweicht das abgespaltene Wasser aus der bei dieser Temperatur noch recht zähen Schmelze nur sehr allmählich. So erklärt sich, daß, wenn direkt, oder nach kurzem Erhitzen auf 100° (ca. ½ Stunde), langsam höher erhitzt wird, zwischen 120—130° eine stürmische Gasentwicklung einsetzt.

Bei dem zweiten Versuch wurde so verfahren und 1 g Carbinol 1½ Std. auf 145° erhitzt. Verbrauch an $\frac{N}{10}$ -Natronlauge 11.47 cem = 0.0419 g HCl = 36.00 % der Theorie (ber. 0.1164 g abspaltbare HCl). Isolirtes Keton 0.5 g.

Versuche unter vermindertem Druck.

Sie bieten den Vorteil, daß das gebildete Wasser rascher und vollständiger aus der Schmelze entfernt wird.

3 g Carbinol wurden 8½ Stunden auf 85—90° erhitzt; die anfangs trübe Schmelze, die fortgesetzt langsam Dampfblasen abgab, war fast vollkommen klar geworden: die vorgelegte Silbernitratlösung war klar geblieben. Nach

weiterem 3-stündigem Erhitzen auf 95—98°, wobei in der Vorlage sich Spuren von Halogensilber abschieden, konnten 0.2 g Keton isoliert werden. Die Prüfung auf Ketochlorid ergab nur eine ganz geringe Abscheidung von Halogensilber. Dadurch wird der oben gezogene Schluß bestätigt, daß bei dieser Temperatur keine Salzsäure durch Ketochloridbildung zurückgehalten wird.

1.7 g Carbinol wurden 6 Stunden auf 85—100°, dann 2½ Stunden auf 110° und schließlich ½ Stunde auf 130—135° erhitzt, ohne daß in der Vorlage Halogenwasserstoff in erheblicher Menge nachweisbar war. Erst als die Temperatur auf 145—150° gesteigert wurde, setzte wieder eine langsame, unregelmäßige Gasentwicklung ein, die im wesentlichen aus Salzsäure bestand. Nach 2 Stunden konnten 0.43 g Keton isoliert und erhebliche Mengen Ketochlorid nachgewiesen werden. Merkwürdigerweise roch das Gefäß beim Öffnen intensiv nach *p*-Chlorbenzaldehyd. Die erneute Gasentwicklung dürfte auf eine tiefgreifende Zersetzung des gebildeten Ketochlorids zurückzuführen sein: wenigstens zersetzt sich auch das reine Chlorid langsam unter Salzsäure-Abgabe, wenn es längere Zeit auf 150—160° erhitzt wird; doch könnte auch an eine Zersetzung des Anhydrids in anderer Richtung gedacht werden als derjenigen, die oben vermutungsweise formuliert wurde.

Durch diese Versuche im Vakuum ist einwandfrei die Ketoubildung als sekundärer, erst bei höherer Temperatur verlaufender Vorgang von der primären Wasserabspaltung getrennt.

Unklar bleibt, weshalb beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Keton und Ketochlorid sich in größerer Menge, d. h. rascher bilden, obwohl vermutet werden kann, daß hierbei das langsamere Entweichen des Wassers aus der Schmelze eine Rolle spielt. Den Unterschied zeigt folgender Versuch: Je 1 g Carbinol wurde, die eine Portion im Vakuum (= A), die andere unter gewöhnlichem Druck (= B) im gleichen Bade erhitzt. Die Temperatur blieb ¾ Stunden auf 95—100°, wurde dann langsam auf 135° gesteigert und 4½ Stunden hierbei gehalten. A ergab 0.15 g Keton (< 0.1 g) und 0.21 g Ketochlorid (berechnet aus 6.45 cem $\frac{1}{10}$ -NaOH, die zur Titration der mit Methylalkohol behandelten Lauge verbraucht wurden); B ergab 0.45 g Keton (0.35 g) und 0.37 g Ketochlorid (berechnet aus 11.18 cem $\frac{1}{10}$ -NaOH). Die in Klammern gesetzten Zahlen für Keton beziehen sich auf einen zweiten Versuch bei etwas abweichendem Erhitzungsverfahren.

Straßburg i. E., Chem. Institut der Universität.