

Phenylhydroxylamin (0.3780, 0.2830, 0.2900 g) haben wir genau unter den Bedingungen der Chinondarstellung nach Nietzki mit Bichromat und Schwefelsäure in der Kälte oxydiert und quantitativ ausgeäthert. Nach dem Durchschütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefligsäure (18.2 ccm) wurde zurücktitriert und gefunden: 17.8, 18.1 und 17.7 ccm unverbrauchte schwellige Säure.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung vom Phenylhydroxylamin zum *p*-Aminophenol ist unter den Bedingungen der Chinongewinnung (bei 0° sogar mit 25-prozentiger Schwefelsäure) sehr gering.

Phenylhydroxylamin (0.6110 g) wurde 1 Stunde in 25-prozentiger Schwefelsäure bei 0° stehen gelassen und dann mit Bichromat oxydiert. Der Ätherextrakt verbrauchte von 41.75 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefligsäure 1.55 ccm, entsprechend einer Ausbeute an Chinon von 1.1% der Theorie. Bei 24 Stunden langer Einwirkung von 25-prozentiger Schwefelsäure und darauf folgender Oxydation lieferten 0.4550 g Phenylhydroxylamin eine ätherische Nitrosobenzollösung, welche von 40.5 ccm Schwefligsäure 37.0 ccm unverbraucht ließ. Chinon-Ausbeute 4.2% der Theorie.

In einer Mischung von Anilin und Phenylhydroxylamin in schwefelsaurer Lösung wird durch Chromsäure zuerst Phenylhydroxylamin angegriffen und zu Nitrosobenzol oxydiert. Erst nachdem dieses vollständig ausgefallen ist, beginnt das Anilin unter Bildung von Schwarz zu reagieren; der Niederschlag färbt sich dann plötzlich grün.

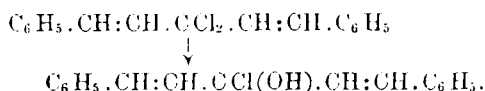
320. F. Straus und W. Hüsey: Über Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in der Gruppe $-\text{CCl}_2-$. IV. Mitteilung¹⁾ über Dibenzalacetone und Triphenylmethane.

(Eingegangen am 12. Mai 1909.)

In weiterer Verfolgung des Gedankens, aus den Beziehungen der Ketohalogenide ungesättigter Ketone zum Triphenylchlor-methan neue Gesichtspunkte für die von dieser Verbindung ausgehenden Probleme der Valenzlehre zu gewinnen, sind inzwischen zahlreiche neue Glieder dieser Körperklasse dargestellt worden, über die in nächster Zeit ausführlich berichtet werden wird. Ihre Untersuchung bestätigt das Bild, das man aus dem bisher veröffentlichten, beschränkteren Material gewinnt; daß diesen Körpern eine Reihe charakteristischer Reaktionen gemeinsam zukommt, daß bei den einzelnen Individuen aber sich gra-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 2978 [1906]; 40, 2689 [1907]; 42, 1804 [1909].

duelle Unterschiede bemerkbar machen, darauf ist gelegentlich schon hingewiesen worden. Es war wünschenswert, einer dieser gemeinsamen Reaktionen eine Form zu geben, welche die Unterschiede zahlenmäßig zum Ausdruck bringt, um damit sonstige Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Ketochloride zu vergleichen und zugleich die Beziehung zum Triphenylchlormethan auf eine exaktere Grundlage stellen zu können. Wir haben zunächst eine rein chemische Reaktion gewählt, die auf der leichten Austauschbarkeit des typischen Chloratoms beruht, und die Geschwindigkeit gemessen, mit der beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Chlorids mit Wasser Chlor gegen Hydroxyl ersetzt wird, z. B.:



Die Reaktion verläuft in der Mehrzahl der Fälle hinreichend langsam, um die beträchtlichen Unterschiede erkennen zu lassen; dies war für ihre Auswahl entscheidend, obwohl sie den Nachteil hat, sich im heterogenen System abzuspielen. Methylalkohol setzt sich mit den hier in Betracht kommenden Körpern in der Kälte momentan vollständig um¹⁾.

Die Versuchsanordnung war eine sehr einfache:

Ca. 1 g Substanz wurde genau abgewogen, in 150 ccm trockenem Äther gelöst und mit 250 ccm äthergesättigtem Wasser auf einer rotierenden Schüttelmaschine geschüttelt. Als Gefäße dienten Zylinder mit eingeschliffenen Glasstopfen von 500 ccm Inhalt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug 48—50 Drehungen in der Minute. Jeweils 20 ccm wurden von der wäßrigen Schicht herauspipettiert, die abgespaltene Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -Lauge titriert und auf das vorhandene Gesamtvolumen umgerechnet; die Addition des Salzsäuregehalts der zu früheren Zeitpunkten entnommenen Proben ergab dann die Gesamtmenge der jeweils abgespaltenen Salzsäure. Die Werte sind auf ein Atom abspaltbares Chlor berechnet.

Dem Verfahren haften zunächst verschiedene experimentelle Fehlerquellen an: einmal tritt eine geringe Änderung der Volumina ein, indem der Äther sich mit Wasser sättigt; dann werden geringe Titrationsfehler durch die notwendige Umrechnung auf das Gesamtvolumen im Anfang sehr viel mehr sich bemerkbar machen, als bei den Endtitrationen.

Die sich daraus ergebenden Ungenauigkeiten überschreiten nicht die normalen Fehlergrenzen der Analyse. Als Beweis können solche Ketochloride dienen, bei denen bereits bei der ersten Titration die Einwirkung des Wassers

¹⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 1282 [1906].

vollständig ist; ein Beispiel hierfür ist das Chlorid des *p,p*-Dimethoxybenzal-acetophenons: $p\text{-CH}_3\text{.O.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CCl}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3(p)$.

Angewandte Substanz: 1.0247 g in 150 ccm Äther,
Titer der Lauge: 0.10634-*n*.

Zur Titration wurden ausnahmsweise je 25 ccm von 225 ccm verwendet.

Zeit Minuten	Verbrauch an NaOH		Abgespaltenes Chlor gefunden	berechnet für 1 Cl
	pro 25 ccm gefunden	Gesamtmenge berechnet		
15	3.20	28.8	10.61	} 10.99 %
30	3.25	29.2	10.76	
60	3.25	29.2	10.76	
180	3.25	29.2	10.76	

Schwerer wiegt der Umstand, daß wir nicht in der Lage waren, die zum Teil mehrere Tage beanspruchenden Versuche bei konstanter Temperatur durchzuführen, da uns Thermostaten mit der geeigneten Einrichtung zum Schütteln der großen Flüssigkeitsmengen nicht zur Verfügung standen. Wir suchten dies teilweise dadurch auszugleichen, daß wir die Versuche tunlichst neben einander anstellten und von jedem Körper zwei Tabellen aufnahmen, die durchweg befriedigend übereinstimmten. So konnten bei der Größe der in Betracht kommenden Unterschiede wenigstens sicher vergleichbare Werte erhalten werden, auf die es uns hauptsächlich ankam. Es ist kaum zu bezweifeln, daß bei geeigneter Ausführung sich so Konstanten für die einzelnen Chloride erhalten lassen werden.

Die entstehenden Chlorcarbinole sind in Substanz isoliert und identifiziert worden, wenn die Reaktion in dem untersuchten Zeitintervall zu Ende gegangen war¹⁾. Eine Ausnahme bildet das Dibenzalacetone (4), dessen Carbinol zu schwer zum Krystallisieren zu bringen ist; hier begnügten wir uns mit seinem Nachweis durch die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Für alle Ketohalogenide, deren Verhalten durch die Kurven 1 und 2 (S. 2171) wiedergegeben wird, hat die Reaktion zu einer neuen Darstellungsmethode der Carbinole geführt, die einfacher und glatter verläuft, als die von Straus und Caspari²⁾ beschriebene Einwirkung von Silberoxyd.

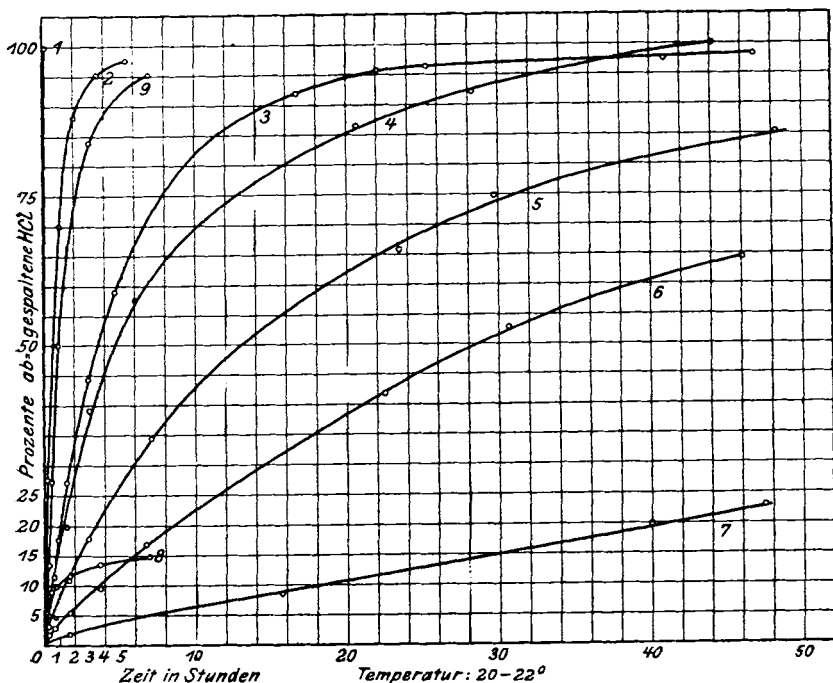
¹⁾ In einigen Fällen gelingt daher die Isolierung der Carbinole, wenn an Stelle der Ketochloride die rascher reagierenden entsprechenden Chlorbromide verwendet werden.

St.

²⁾ Diese Berichte **40**, 2689 [1907].

Die Resultate der quantitativen Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt¹⁾:

1. $\left. \begin{array}{l} (p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5; (p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot\text{Cl}, \\ p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3(p), \\ p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3(p), \end{array} \right\}$
2. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5,$
3. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl},$
4. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5,$
5. $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p),$
6. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5,$
7. $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p),$
8. $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot\text{Cl},$
9. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$



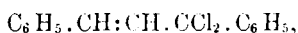
Die Kurve für Benzoylchlorid haben wir mit aufgenommen, um gegenüber den Ketochloriden eine Art bekannten Maßstab beizufügen. Eine weitergehende Parallele soll damit nicht zum Ausdruck gebracht werden, da die

¹⁾ Das ausführliche Zahlenmaterial wird in der Dissertation des Hrn. Hüsey publiziert werden. St.

Einwirkung des Wassers auf das Säurechlorid primär in einer Addition an die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung besteht, beide Reaktionen ihrem Wesen nach also nicht vergleichbar sind. Die Kurve leidet zudem an der Unsicherheit, daß wir trotz Verwendung eines frisch destillierten Präparates stets einen Stillstand der Reaktion beobachteten, wenn etwa 90% des Halogens ausgetauscht waren, obwohl der Geruch nach Benzoylchlorid deutlich konstatiert werden konnte. Die Bestimmung der abgespaltenen Salzsäure geschah in diesem Fall durch Ausfällen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung und Zurücktitrieren des Überschusses mit Rhodanammonium.

Kurve 1 gibt das Verhalten einer Reihe von Ketochloriden wieder, bei denen nach einer Viertelstunde vollständige Umsetzung eingetreten war. Innerhalb dieses Zeitraums noch nach Unterschieden zu suchen, wurde nicht für zulässig erachtet; bei diesen rasch verlaufenden Reaktionen dürfte die Methode zu sehr dem Einfluß schwer gleich zu gestaltender experimenteller Details, vor allem bei der Aufarbeitung der Versuche, unterworfen sein.

Zunächst seien die Verhältnisse bei den ungesättigten Ketonen betrachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit des typischen Halogenatoms ist außerordentlich verschieden. Man erkennt einmal (Kurve 2 und 4, 5 und 7) den beschleunigenden Einfluß von Veränderungen in der Kohlenstoffkette, Einschiebung von Äthylenbindungen zwischen Benzolkerne und zentrales Kohlenstoffatom¹⁾; dann die enorme Wirkung, mit welcher Substitution der Kernwasserstoffatome am zentralen Kohlenstoffatom in Erscheinung tritt, und zwar nach beiden Richtungen: Methoxyl beschleunigt, Halogen verzögert. Aus der übereinstimmenden Wirkung der Halogensubstitution beim Triphenylchloromethan und dem Ketochlorid des Dibenzalacetons darf geschlossen werden, daß das noch nicht dargestellte Ketochlorid des Benzalacetophenons,



erheblich reaktionsfähiger sein wird wie sein *p,p*-Dichlorsubstitutionsprodukt (Kurve 7).

Bei den Chlorcarbinolen



zeigen sich die Veränderungen im Bau des Moleküls in dem Verhalten der Hydroxylgruppe. Einer größeren Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms entspricht: größere Tendenz zur Wasserabspaltung, also zur Bildung von Anhydriden²⁾ und Äthern, und leichtere Verseifbarkeit der Carbinole und ihrer Äther durch Mineralsäuren zu Keton³⁾. Auf diese beiden Reaktionen ist zu beziehen, was in früheren Abhandlungen über die verschiedene Haltbarkeit der untersuchten Carbinole mitgeteilt wurde. Die Zersetzlichkeit steigert sich bei den Carbinolen,

¹⁾ Vergl. dazu diese Berichte **39**, 2985 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2691 [1907]. ³⁾ Ebenda S. 2693.

die den Ketochloriden der Kurve 1 entsprechen, bis zu einem Grade, daß sie nur wenige Stunden unverändert haltbar sind und lichtempfindlich werden.

Zur Beantwortung der Frage, ob der chemischen Reaktionsfähigkeit der Halogenatome auch ihre elektrolytische Dissoziation parallel geht, ist man vorläufig, da exakte Leitfähigkeitsmessungen noch nicht vorliegen, auf qualitative Reaktionen angewiesen. Parallelismus scheint zu bestehen. Da die Dissoziation von der Bildung gefärbter Ionen begleitet ist, gestattet die Intensität der jeweils auftretenden Färbung einen dahingehenden Schluß: das Ketochlorid des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons (7) löst sich farblos, was auf eine höchstens minimale Dissoziation deutet. Für die Chloride 2 und 1 tritt als weitere, zur Beurteilung verwendbare Erscheinung hinzu, daß auch die Carbinole, und ihre Methyläther sich gefärbt lösen, also zur Bildung der Ionen:



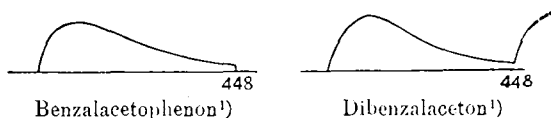
befähigt sind.

Das Absorptionsspektrum der farbigen Ionen wurde bei den Lösungen der Sulfate untersucht, wie sie beim Auflösen der Ketochloride in konzentrierter Schwefelsäure entstehen. Die Lösungen zeigen sämtlich bei hinreichender Verdünnung einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen, dessen Lage im Spektrum sich natürlich mit der chemischen Konstitution ändert. Dabei fällt auf, daß jede Kernsubstitution in *p*-Stellung den Absorptionsstreifen nach dem roten Ende verschiebt, auch wenn dadurch die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms herabgesetzt wird. Die Schwefelsäurelösungen zeigen neben der Farbe im durchfallenden Licht Dichroismus, vielleicht teilweise auch Fluoreszenz; der genaue Entscheid steht noch aus.

Keton	Farbe im durchfallenden Licht	Dichroismus	Lage des Streifens $\mu \mu^1)$
Benzalacetophenon	—	—	—
<i>p,p</i> -Dichlor — —	blaurot	gelbrot	564—539
<i>p,p</i> -Dimethoxy — —	blau	violett	595—563
Dibenzalaceton	blauviolett	rotviolett	595.5—570
<i>p,p</i> -Dichlor — —	blau	blutrot	633.5—586
<i>p,p</i> -Dimethoxy — —	»	—	662—622
Dicinnamyliden-aceton	»	grün	748—685

¹⁾ Über experimentelle Einzelheiten der Methode vergl. die vorhergehende Abhandlung. Ich verdanke diese Bestimmungen der Freundlichkeit des Hrn. cand. rer. nat. Rohn, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke. St.

In konzentrierten Lösungen ist die Gestalt des Absorptionsstreifens bei den Derivaten des Benzalacetophenons und denen der Ketone mit mehrfach ungesättigter Kette verschieden. Beide Gruppen zeigen einen Streifen, der gegen das rote Ende scharf begrenzt ist und gegen blau allmählich abklingt. Während im einen Fall aber völlige Aufhellung eintritt, setzt an der gleichen Stelle bei der anderen Gruppe völlige Absorption für den Rest des sichtbaren Spektrums ein:



Die Fähigkeit zur Komplexbildung kann ebenfalls nur qualitativ nach der mehr oder weniger leicht erfolgenden Spaltung bestimmter Komplexe in ihre Komponenten beurteilt werden; sie scheint ebenfalls mit der chemischen Reaktionsfähigkeit der Halogenatome zu wachsen. Als Beispiel seien die Komplexe mit Quecksilberchlorid herausgegriffen: sie sind nicht existenzfähig bei dem wenigst reaktionsfähigen Ketochlorid 7, sind bei 5, 4 und 2 in Äther weitgehend gespalten und ermöglichen bei 1 ein quantitatives Ausfällen des Chlorids aus der ätherischen Lösung. Eine Reihe von Komplexverbindungen, z. B. mit Salzsäure, Phosphorhaloïden, Acetylchlorid, ist nur bei den unter 1 und 2 zusammengestellten Chloriden faßbar.

Schließlich tritt als letzte, von der Affinitätsverteilung am zentralen Kohlenstoffatom abhängige Reaktion die Halochromie der betreffenden Ketone hinzu: Nach den Untersuchungen von Baeyer, Vorländer und dem einen von uns macht sich hier ebenfalls eine steigende Wirkung der gleichen Veränderungen des Moleküls geltend, welche die Reaktionsfähigkeit der Ketochloride in gleicher Richtung beeinflussen, so daß für den Zusammenhang zwischen Konstitution des Moleküls und ihrem Einfluß auf das zentrale Kohlenstoffatom der Methylgruppe, wenigstens für die untersuchten ungesättigten Ketone, sich ein einheitliches Bild ergibt, wenn die aus der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit abgeleiteten Beziehungen zugrunde gelegt werden.

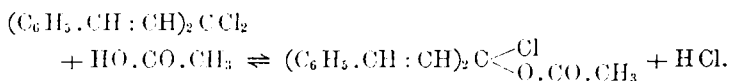
Ungleich wichtiger ist die weitere Frage, ob dieser Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit des Halogenatoms und den sonstigen typischen Reaktionen erhalten bleibt, wenn der Vergleich auf die Derivate des Diphenyl-chlor-methyls und Triphenyl-methyls ausgedehnt wird.

Die Kurve für Benzophenonchlorid (6) ist unter der Voraussetzung vergleichbar, daß entweder beide Halogenatome gleichzeitig

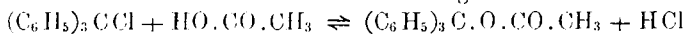
¹⁾ Nach Anblick gezeichnet.

reagieren, oder etwa primär durch Austausch nur eines Halogenatoms gebildetes Carbinol sofort in Keton und ein weiteres Molekül Salzsäure zerfällt; es entspricht dies den früher mitgeteilten Beobachtungen über die Einwirkung von Methylalkohol und Silberoxyd¹⁾. Die durch Titration gefundenen Werte sind demnach auf das Gesamthalogen berechnet. Unter dieser immerhin willkürlichen Annahme ist das Benzophenonchlorid sehr viel reaktionsfähiger wie das Chlorid des *p,p*-Dichlor-benzalacetophenons (7). Die fehlende Halochromie des Benzophenons kann dazu so lange nicht in Gegensatz gestellt werden, als nicht das Fehlen einer Absorption auch im nicht sichtbaren Teil des Spektrums festgestellt ist. Aus der Nichtexistenzfähigkeit eines Chlorcarbinols und Chlor-methyläthers beim Benzophenon muß dagegen geschlossen werden, daß die Carboniumvalenz weit schwächer ausgebildet ist. Auf diese sprungweise Änderung beim Ersatz einer Phenylgruppe durch den Cinnamylrest wurde in der 3. Mitteilung hingewiesen²⁾.

Einwandfreier ist der Vergleich mit dem Triphenyl-chlormethan (3) durchzuführen; seine Reaktionsfähigkeit übertrifft die des Dibenzalacetone-ketochlorids. Damit steht eine Beobachtung von Gomberg³⁾ im Widerspruch, wonach Triphenylchlormethan von Eisessig wenig angegriffen wird, während Straus und Ecker⁴⁾ für das Chlorid des Dibenzalacetons angeben, daß es momentan ein Chloratom gegen den Rest der Essigsäure austausche, und daraus auf eine größere Reaktionsfähigkeit des Ketochlorids schließen. Die Angabe von Straus und Ecker ist kürzlich⁵⁾ dahin berichtigt worden, daß die Einwirkung des Eisessigs zwar momentan verläuft, aber ebenfalls nur zu einem Gleichgewicht führt:



Wir haben daraufhin auch die Umsetzung von Eisessig mit Triphenylchlormethan erneut untersucht und die Angabe von Gomberg, daß auch hier die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt:



¹⁾ Diese Berichte **40**, 2690 [1907].

²⁾ Die in Angriff genommene Untersuchung des *p,p*-Dimethoxy-benzophenons, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.CO.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$, wird hierüber vielleicht weitere Aufklärung bringen. Bei dem enormen Einfluß der *p*-ständigen Methoxygruppe scheint es nicht ausgeschlossen, daß hier der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit genügend ausgeprägt ist, um das Chlorcarbinol haltbar zu machen. St.

³⁾ Diese Berichte **36**, 379 u. 384 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 2982 [1906]. ⁵⁾ Diese Berichte **42**, 1807 [1909].

zwar bestätigt gefunden, aber dieses Gleichgewicht stellt sich außerordentlich rasch ein, und die Menge der vorhandenen freien Salzsäure kommt bereits bei 13° dem theoretischen Wert sehr nahe. Die Beobachtung von Gomberg erklärt sich wohl durch die Schwerlöslichkeit des Chlorids in Eisessig; wir wählten die Konzentration so, daß alles gelöst blieb.

Für die Versuchsanordnung kann wörtlich auf die vorhergehende Abhandlung verwiesen werden. Die genau abgewogene Menge Chlorid von ca. 1 g wurde in 5 ccm Benzol gelöst und die Lösung mit Eisessig auf 100 ccm aufgefüllt.

Versuchstemperatur	Substanz	Zeit	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ -Lösung	Gefunden Cl	Berechnet Cl
°	g	Minuten	ccm	%	%
13.5	0.5069	15	17.03	11.93	} 12.89
20	0.5066	15	16.32	11.44	
ca. 25	0.5597	15	19.75	12.53	

Innerhalb der Zeit von 15 Minuten Unterschiede in der Geschwindigkeit feststellen zu wollen, mit der bei beiden Chloriden das Gleichgewicht erreicht wird, erscheint zwecklos, auch schwer auszuführen, da allerlei schwer reproduzierbare Bedingungen einen zu großen Einfluß gewinnen; es genügte die Feststellung, daß der Verlauf der Einwirkung von Eisessig nicht im Gegensatz steht zu den Schlüssen, die aus der Umsetzung mit Wasser abgeleitet wurden. Unterschiede ergeben sich daher nur in der Menge freier Salzsäure, die bei gleichen Temperaturen in den einzelnen Fällen im Gleichgewicht vorhanden ist¹⁾; sie scheint mit der aus anderen Reaktionen abgeleiteten Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms zu steigen.

Methylalkohol setzt sich bereits bei Zimmertemperatur vollständig mit Triphenylchlormethan um. Die Substanz wurde in 5 ccm Benzol gelöst und mit 75 ccm Methylalkohol vermischt. Nach 10 Minuten wurde in Eiswasser gegossen, die Fällung mit Äther aufgenommen und in der wäßrigen Schicht das Chlor mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung bestimmt.

0.4274 g Sbst.: 15.33 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 12.73.

Der Äther enthält reinen Triphenylcarbinol-methyläther. Schmp. 83.5—84° nach dem Unkrystallisieren aus Methylalkohol.

Substitution beeinflußt das Triphenylchlormethan in gleicher Richtung wie die Ketochloride der ungesättigten Ketone. Wir haben Di- und Trianisyl-chlor-methan untersucht, die mit Wasser momentan vollständig sich umsetzen, so daß Unterschiede nach der

¹⁾ Vergl. die 3. Abhandlung.

von uns angewandten Methode nicht festzustellen sind. Ebenso zeigte sich der gleiche, enorm verzögernde Einfluß der Chlorsubstitution in *p*-Stellung (8). Baeyer weist bereits auf die geringere Basizität des Tri-*p*-chlor-triphenylcarbinols hin¹⁾; vielleicht bietet sich hier eine Möglichkeit, zu prüfen, ob das Potenzgesetz, das Baeyer aus der Hydrolyse der gefärbten Sulfate ableitete, auch für die Umsetzungsgeschwindigkeit der Halogenatome mit Wasser Geltung hat.

Das Verhalten des Triphenylcarbinols entspricht nicht den Erwartungen, die sich aus der Stellung seines Chlorids in der Tabelle ergeben. Es reagiert zwar glatt mit Salzsäure und Acetylchlorid, ist aber wesentlich reaktionsträger als die Chlorcarbinole der Dibenzalacetone bei allen Reaktionen, die auf einer Wasserabspaltung mit einer zweiten Hydroxylgruppe beruhen. Zunächst gilt das für die Ätherbildung mit Methylalkohol, die bei Ausschluß von Säuren wesentlich langsamer verläuft wie bei den Dicinnamylchlorcarbinolen. Einige Versuche seien hier mitgeteilt:

1 g Carbinol blieb, mit 25 ccm Methylalkohol übergossen, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Ungelöste war unverändertes Carbinol (Schmp. 161—162°). Aus der Mutterlauge wurde mit Äther in der Hauptsache ebenfalls Carbinol isoliert, dem nur wenig Methyläther beigemischt sein konnte. Schmelzpunkt des Rohprodukts 153—158°, deutliches Sintern bereits von 130—140°. Auffallend ist, daß das Carbinol beim Übergießen mit Methylalkohol zusammenbackt.

2 g Carbinol wurden mit 20 ccm Methylalkohol 1¼ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Einkühlen kristallisierten 1.4 g eines Gemenges, das zu sehr beträchtlichen Teilen aus Carbinol bestand. Schmp. 125—150°, beginnendes Sintern bereits bei 65—70°. Das mit Äther isolierte Mutterlaugeprodukt konnte mit Petroläther in wenig reines Carbinol (Schmp. 160—161°) und 0.35 g fast reinen Methyläther (Schmp. 75—76°, Mischprobe) zerlegt werden. Zudem wird in zahlreichen Vorschriften das Carbinol durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol gereinigt.

Ferner gelingt es nicht, das Carbinol durch einfaches Erhitzen in sein Anhydrid, den noch unbekanntes Hexaphenyl-dimethyläther, $(C_6H_5)_3C.O.C(C_6H_5)_3$, überzuführen.

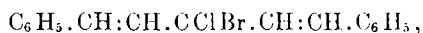
Der Vergleich zwischen Triphenylchlormethan und den Ketochloriden der ungesättigten Ketone führt zu wesentlich anderen Ergebnissen, wenn er sich auf die Dissoziationsfähigkeit der Halogenatome und ihre Neigung zur Komplexbildung mit Metallsalzen erstreckt. Für das Chlorid liegen zahlenmäßige Angaben von Walden¹⁾, sowie Straus und Ecker²⁾ vor; danach ist seine Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd etwa 15-mal so groß. Walden hat ferner eine erhebliche Leitfähigkeit des Triphenylcarbinols gemessen; wir

¹⁾ Diese Berichte 35, 2023 [1902].

²⁾ Ebenda 39, 2992 [1906].

stellten fest, daß auch der Methyläther mit Schwefeldioxyd intensiv gelb gefärbte Lösungen gibt, also ebenfalls in die Ionen $(C_6H_5)_3C$ und

$\overset{1}{O}CH_3$ dissoziiert ist. Farbige Lösungen in Schwefeldioxyd geben aber + erst die Carbinole und Methyläther derjenigen ungesättigten Ketone, die den Kurven 2 und 1 entsprechen (cf. oben), deren Chloride also erheblich reaktionsfähiger sind wie Triphenylchlormethan. Der Methyläther des Dibenzalacetons löst sich farblos, beim Carbinol tritt erst bei sehr großer Verdünnung schwache Farbe auf, was auf sehr geringe Dissoziation hindeutet. Messungen liegen hier noch nicht vor. Aus den Angaben über Komplexbildung der beiden Chloride sind vergleichende Schlüsse nicht zu ziehen. Aus den Ausführungen der vorliegenden Arbeit ergibt sich, daß bei geeigneter Substitution, z. B. durch Methoxygruppen, die Ketochloride das Triphenylchlormethan erheblich übertreffen können, während umgekehrt Methoxysubstitution auch bei den Derivaten des Triphenylmethans zu Erscheinungen, wie Komplexbildung mit Salzsäure¹⁾ führt, die oben als Charakteristica sehr reaktionsfähiger Ketochloride erwähnt wurden. Eher bieten die Chlorobromide,



die inzwischen untersucht sind, ein geeignetes Vergleichsmaterial. Sie unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Chloriden, während das Triphenylbrommethan gerade, was Komplexbildung anbelangt, viel weitergehende Erscheinungen, wie z. B. Perhaloidbildung, zeigt²⁾).

Aus der Zusammenstellung in vorliegender Arbeit geht hervor, daß der Übergang von der gewöhnlichen zur Carbonium- oder ionogenen Valenz (nach Werner) allmählich erfolgt, daß also eine Theorie dieser Erscheinungen die Elastizität besitzen muß, diesen allmählichen Übergang deuten zu können. Dieser Forderung entsprechen zwei Theorien, die sich in letzter Zeit mit diesen Erscheinungen beschäftigt haben. Werner⁴⁾ sieht die Ursache in dem, was er »wechselnden Affinitätswert der Valenz« nennt. »Die Affinität des

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1199 [1902].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1831 [1902].

³⁾ Inzwischen ist das Chlorobromid des *p,p*-Dimethoxy-benzalacetophenons dargestellt worden, $p-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CClBr \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (*p*), das Brom nicht an der Doppelbindung addiert, sondern gefärbte Perbromide bildet, sich also zu seinem Chlorid nicht anders verhält wie das Triphenylbrommethan.

Straus.

⁴⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 2. Auflage. S. 79.

Methylkohlenstoffs ist durch die drei Phenylgruppen so sehr beansprucht, daß für die vierte Valenz nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht, eine Anschauung, die übrigens auch Thiele gelegentlich als Erklärung für die Eigenschaften des Triphenylmethyls äußerte¹⁾. Darauf beruht nach Werner einmal die Reaktionsfähigkeit des an diese vierte Valenz gebundenen Halogenatoms gegen Wasser und Alkohol²⁾; in zweiter Linie aber auch der elektrochemische Teil der Erscheinung³⁾, der in der Verschiebung eines Elektrons zwischen Kohlenstoff und Chlor besteht. Diese Verschiebung ist nach Werner ein sekundärer Vorgang und findet erst statt, wenn »infolge Absättigung von Nebervalenzen«, z. B. durch Metallchloride, eine weitere Änderung in dem Affinitätsinhalt eines der beiden Atome eintritt. Diese Neigung zur Betätigung von Nebervalenzen, damit also die Fähigkeit, elektrolytisch zu dissoziieren, hängt wieder nur von der Affinitätsmenge ab, welche das Methylkohlenstoffatom für eine vierte Valenz noch disponibel hat. Dieser Parallelismus zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und ionogener Tendenz ist daher notwendig, wenn die Wernersche Vorstellung ausreichen soll, die Erscheinungen der Carboniumvalenz zu erklären; er ist vorläufig aber nicht bewiesen, es lassen sogar im Gegenteil einige Beobachtungen vermuten, daß er nicht durchweg besteht. Die Frage kann experimentell entschieden werden, wenn die in dieser Abhandlung gegebene Untersuchung über die chemische Reaktionsfähigkeit durch eine solche über die Leitfähigkeit der gleichen Verbindungen ergänzt wird. Diese Versuche sind in Angriff genommen⁴⁾. Die Geltung der Wernerschen Vorstellungen über den Ionisierungsvorgang als solchen gewinnt auch für die Carboniumvalenz dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, daß es dem einen von uns gelungen ist, bei einigen Ketohalogeniden kristallisierte, gefärbte Verbindungen mit Schwefeldioxyd zu fassen, die der Bildung der gefärbten, leitenden Lösungen vorausgehen. Damit tritt die Erscheinung vollständig in Parallele mit dem Übergang des farblosen Kupfersulfats über das kristallisierte Hydrat in die blaue, leitende Lösung.

Nur auf die elektrochemische Seite des Problems, also die Verschiebung der Elektronen, beziehen sich Vorstellungen, die kürzlich

¹⁾ Ann. d. Chem. **319**, 134. ²⁾ Diese Berichte **39**, 1282 [1906].

³⁾ Werner. loc. cit. S. 74 u. f.

⁴⁾ Auch die Untersuchung der Derivate des Cinnameryl-diphenylmethans (I) und Dicinnameryl-phenylmethans (II):



die in Angriff genommen ist, dürfte darüber Aufschlüsse geben. Straus.

von J. Starck¹⁾ publiziert worden sind; sie greifen als auslösendes, chemisches Moment ebenfalls auf die Betätigung von Nebenvalenzen zurück. Da die Starcksche Theorie auf physikalische Untersuchungen über Farbe und Fluorescenz zurückgeht, ist für sie vielleicht von Bedeutung, daß Derivate der ungesättigten Ketone auffallende Fluorescenz- und Luminiscenz-Erscheinungen zeigen, die zum Teil in ganz ähnlicher Weise von Änderungen der Konstitution beeinflußt werden, und die mit großer Wahrscheinlichkeit an Atomgruppen lokalisiert werden können, die ebenfalls an das zentrale Kohlenstoffatom der Ketone gebunden sind²⁾.

Wir haben nach der von uns gewählten Methode, Schütteln einer ätherischen Lösung mit Wasser, noch eine Anzahl anderer Verbindungen auf die Reaktionsfähigkeit ihrer Halogenatome geprüft und die Resultate in der folgenden Tabelle vereinigt.

Die Versuchsanordnung entsprach vollkommen der früher beschriebenen; ebenso gelten natürlich die dort diskutierten Einwände. Die Temperatur war bei diesen, zu anderer Jahreszeit ausgeführten Versuchen wesentlich niedriger, 13—15°; es ist daher zum Vergleich eine Kurve für Triphenylchlormethan bei dieser Temperatur ebenfalls bestimmt und in die Tabelle mit aufgenommen worden.

1. $(C_6H_5)_3C.Cl$; 2. $(C_6H_5)_2HC.Cl$; 3. $C_6H_5.Cl_2C.Cl$;
 4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } C_6H_5.H_2C.Cl \\ \text{b) } (H_2C:CH)H_2C.Cl \\ \text{c) } (C_2H_5.O.C:O)_2HC.Cl \\ \text{d) } (C_2H_5.O.C:O)_2ClC.Cl \end{array} \right.$

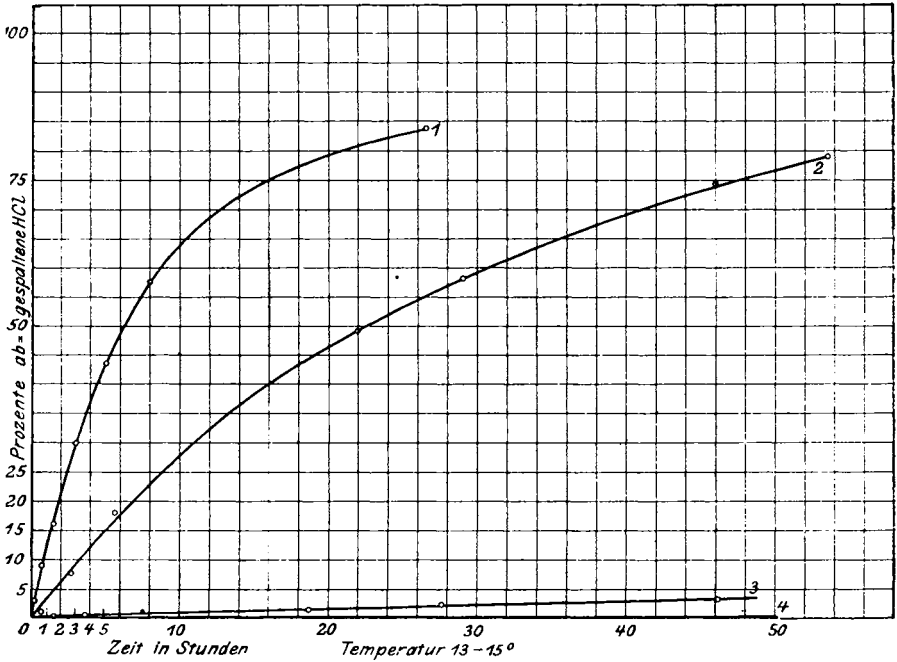
Bei den unter 4 zusammengestellten Chloriden konnte bei einer teilweise über 170 Stunden ausgedehnten Versuchsdauer abgespaltene Salzsäure höchstens in Mengen nachgewiesen werden, die sich durch Trübung mit Silbernitrat zu erkennen gaben.

Die Versuche ermöglichen allgemein, die von uns zur Untersuchung gewählte Reaktion mit dem Verhalten einer Anzahl bekannter Körper zu vergleichen. Im einzelnen ergibt sich, daß bei einem Ersatz der Phenylgruppen des Triphenylmethylchlorids durch Wasserstoff die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms abnimmt, besonders, wenn sich der Ersatz auch auf eine zweite Phenylgruppe ausdehnt (Kurven 2 u. 4 a); Chloratome statt der Phenylgruppen mindern die Reaktionsfähigkeit ebenfalls. (Kurve 3; vergl. dazu das Verhalten des Benzophenonchlorids, Kurve 6 der ersten Tabelle).

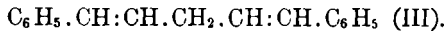
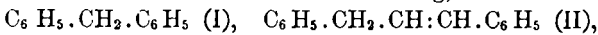
¹⁾ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 5, 124. Chem. Zentralbl. 1908, II, 130.

²⁾ Vergl. Ztschr. f. Elektrochem. 15, 52.

Überrascht hat uns die geringe Reaktionsfähigkeit der halogen-substituierten Malonester. Werner¹⁾ hat vor einiger Zeit benzoyl-substituierte Chlormethyle untersucht und vor allem aus dem Verhalten



des Tribenzoyl-brom-methans gefolgert, daß das sogenannte Negativität der substituierenden Gruppen für das Verhalten des mit der vierten Valenz gebundenen Atoms nicht das Entscheidende sein kann; auch Baeyer hat bereits darauf hingewiesen, daß das positive zusammengesetzte Metallion Triphenylmethyl sich aus negativen Komponenten aufbaut. Demgegenüber führt ein Vergleich zu auffallenden Schlußfolgerungen, der die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome mit der Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Methylengruppen, also der meist mit »Beweglichkeit der Wasserstoffatome« bezeichneten Erscheinung, in Parallele stellt.



Der leichten Kondensationsfähigkeit von Dibenzoylmethan und Malonester stehen Diphenylmethan (I), 1.3-Diphenyl-propen²⁾ (II) und Dicinnamylmethan³⁾ (III) gegenüber, die mit carbonylhaltigen Ver-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1282 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3046 [1906].

³⁾ F. Caspari, Dissertation, Straßburg i. E. 1909.

bindungen nicht reagieren. Eine einheitliche Erklärung beider Erscheinungen, allein auf Grund von Vorstellungen über die quantitative Verteilung der Affinität am zentralen Kohlenstoffatom, wie sie der Wernerschen Theorie vom wechselnden Wert der Hauptvalenz zugrunde liegt, erscheint daher ausgeschlossen; dies entspricht aber der üblichen Annahme über den Mechanismus des Kondensationsvorgangs, wie er durch die Arbeiten von Claisen begründet ist, und kommt auch in der Vorstellung von der »leichten Beweglichkeit der Wasserstoffatome« zum Ausdruck.

Straßburg i. E., Chemisches Institut der Universität.

**321. G. Rohde: Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. P. Rabe:
Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XI.**

[Mitteilung a. d. Organ. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1909.)

In der von Hrn. P. Rabe in den Ann. d. Chem. **365**, 366 unter obigem Titel veröffentlichten Abhandlung findet sich in dem von Fr. Braasch bearbeiteten experimentellen Teil des Abschnittes: »Über die Identität von Methylcinchonin und Methylcinchonidin« über das Phenylhydrazon des Methylcinchotoxins Folgendes gesagt:

»Dieses Hydrazon ist von v. Miller und Rohde erhalten worden; sie gingen vom Cinchotoxin aus, das sie zuerst methylierten und dann mit Phenylhydrazin umsetzten«.

»Nach meinen Beobachtungen scheint die Umsetzung der Toxine mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nicht glatt zu erfolgen. Denn die beim Einengen hinterbleibenden Öle zeigten keine Neigung zum Krystallisieren. Dagegen führte die Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel zum Ziel.«

Aus diesen Zeilen muß man herauslesen, daß v. Miller und Rohde in alkoholischer Lösung gearbeitet haben, daß aber diese Arbeitsweise unzuweckmäßig ist, weil sich dabei ein glattes Resultat nicht erhalten läßt.

Demgegenüber sei darauf hingewiesen, daß von Miller und Rohde von einer Darstellung des Methylcinchotoxinhydrazons in alkoholischer Lösung überhaupt nichts geschrieben haben, daß vielmehr ausdrücklich gesagt ist, daß die Darstellung des Hydrazons in essigsaurer Lösung vorgenommen wurde. Vergl. diese Berichte **28**, 1067 [1895], Zeile 10 von oben.