

0.2007 g Sbst.: 0.5928 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — 0.131 g Sbst.: 7.5 ccm N₂ (21°, 740 mm).

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.68, H 5.8, N 6.3.

Gef. » 80.57, » 6.05, » 6.47.

Der Körper, der einen Schmelzpunkt von 117—118° zeigt, ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich gelblich, die Lösung fluoresciert bläulich.

283. Kurt Heß und Wilhelm Weltzien:

Über das Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol und seine Analogen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B. und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Die Arbeiten über Verbindungen des sog. dreiwertigen Kohlenstoffs vom Typus des Triphenylmethyls haben sich bisher nur auf Substanzen bezogen, die in der maßgebenden Gruppe durch aromatische Kerne substituiert sind. Schon frühzeitig hat man erkannt, daß diesen Radikalen zugrunde liegenden Halogenide und Carbinole in Salzcharakter und Halochromie ein Verhalten zeigen, das mit der Radikal-Dissoziation der betr. Äthanderivate in irgend einem Zusammenhang steht¹⁾.

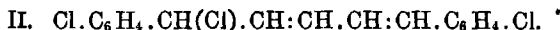
Eine auf den ungesättigten Zustand des Kohlenstoffs zurückzuführende Analogie zwischen Benzolkern²⁾ und Lückenbindung²⁾ legte den Gedanken nahe, den Ersatz von Arylkernen durch aliphatische Lückenbindungen bei Verbindungen vom Typus des Triphenyl-carbinols zu versuchen.

¹⁾ Kehrman und Wentzel, B. 34, 3818 [1901]; Baeyer und Villiger, B. 35, 1196 [1902]; Gomberg, B. 35, 2397 [1902]; Baeyer, B. 38, 571 [1905]; Werner, B. 39, 1278 [1906]; Baeyer, B. 42, 2629 [1909]; Schlenk, A. 372, 23 [1910]; Pfeiffer, A. 383, 121 [1911].

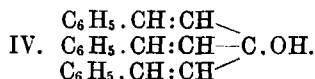
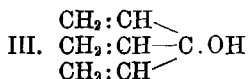
Zwar haben Kurt H. Meyer und Wieland (B. 44, 2557 [1911]) mit aller Schärfe nachgewiesen, daß die Spektren der freien Radikale und der in den halochromen Sulfaten anzunehmenden Ionen nicht identisch sind. Dies widerspricht nicht dem Leitgedanken, daß Substanzen, die Radikal-Dissoziation zeigen, in Form der entsprechenden Carbinole und Halogenide Halochromie geben, und man bleibt umgekehrt nach wie vor berechtigt, bei Halochromie-Erscheinungen in geeigneten Fällen auf die freien Radikale zu fahnden.

²⁾ Vergl. z. B. Thiele, Peter, A. 369, 119 [1909]; Kurt H. Meyer, A. 388, 66 [1913]; Pfeiffer, A. 404, 8 [1914]; Wieland und Sakelarios, B. 53, 201 [1920].

Daß Lückenbindungen ähnliche Erscheinungen hervorzurufen vermögen, geht aus den schönen Arbeiten von F. Straus¹⁾ hervor. Die

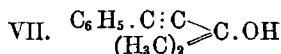
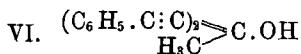
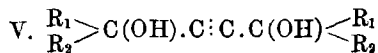


Körper I und II zeigen Halochromie und Salzcharakter. Analoge Körper des tertiären Carbinol-Typus wären das Trivinyl-carbinol (III.) und das Tristyryl-carbinol (IV.)²⁾. Ihr Aufbau ist vorläufig aus methodischen Gründen nicht möglich.



Für analoge Acetylen-Körper liegen die präparativen Verhältnisse günstiger. Ebenso gut wie mit der Äthylen-Lücke sollte der Benzolkern mit der Acetylen-Lücke vergleichbar sein, und ein Carbinol mit substituierender Acetylen-Lücke müßte prinzipiell ähnliche Eigenschaften zeigen wie das Triphenyl-carbinol einerseits, die Typen III. und IV. andererseits.

Man findet hierfür Andeutungen. So erwähnt Dupont³⁾ die lebhaften Färbungen, welche Acetylen-glykole vom Typus V. mit konz. Schwefelsäure zeigen. Salkind⁴⁾ hat Duponts Angaben nachgeprüft und außerdem mit den beiden bereits von Jotsitsch⁵⁾ hergestellten Verbindungen VI. und VII. mit konz. Schwefelsäure farbige Lösungen erhalten (VI. violett, VII. gelbbraun). Seine im Gegensatz



zu Dupont hervorgehobene Bemerkung, daß für das Zustandekommen der Färbung Acetylen-Bindung und Hydroxylgruppe notwendig sind, ist wichtig. Über den Salzcharakter der gefärbten Verbindungen lassen freilich auch seine Äußerungen keinen Schluß zu.

Wir haben das Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol (VIII.), das Bis-[phenyl-äthynyl]-phenyl-carbinol (IX.) und das [Phenyl-äthynyl]-diphenyl-carbinol (X.) untersucht.

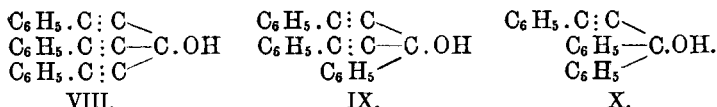
¹⁾ F. Straus, A. 393, 266, 319, 324—327.

²⁾ Tschitschibabin, J. pr. [2] 86, 411 [1912].

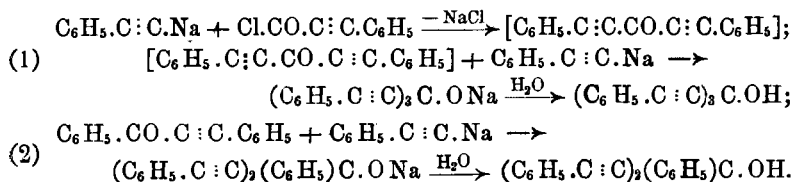
³⁾ C. r. 158, 716 [1914]; C. 1914, I 1503.

⁴⁾ ж. 46, 897 [1915]; C. 1915, I 934.

⁵⁾ ж. 34, 100 [1902]; Bl. [3] 28, 922 [1902].



Die Verbindung X. ist das bereits im Jahre 1899 von J. U. Nef¹⁾ beschriebene »Benzophenon-phenylacetylen«. Dieses hat Nef durch Einwirkung von Phenyl-acetylnatrium auf Benzophenon erhalten. Nach derselben Methode stellten wir die Verbindungen VIII. und IX. dar, und zwar VIII. aus Phenyl-acetylnatrium und Phenyl-propionsäurechlorid, IX. aus Phenyl-acetylnatrium und Benzoyl-phenyl-acetylen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ²⁾ nach dem Schema:



Das als Zwischenprodukt in (1) zu erwartende Keton $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu fassen, ist nicht gelungen.

Die Ausbeuten waren nicht gut; wir verwendeten daher für die weiteren Versuche das Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid und erhielten in analoger Reaktion:

- für das Tris-(phenyl-äthynyl)-carbinol 30.8% d. Th.,
- » » Bis-(phenyl-äthynyl)-phenyl-carbinol 15.9% d. Th.,
- » » (Phenyl-äthynyl)-diphenyl-carbinol 79.5% d. Th.

Während die Verbindungen VIII. und X. gut krystallisieren, konnten wir Verbindung IX. bis jetzt nur in sirupösem Zustande erhalten, doch besitzt das Präparat die geforderte Zusammensetzung.

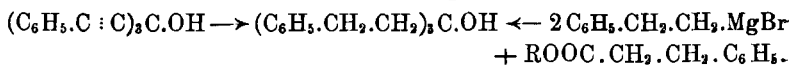
Wenn auch die Konstitution aus der Bildungsweise mit großer Wahrscheinlichkeit hervorgeht, so war es doch nicht ausgeschlossen, daß ähnlich, wie bei der Einwirkung von Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid auf Cyan-zimtsäureester³⁾ hier bei der Anlagerung des Phenyl-acetylens auch die Acetylen-Bindung der Phenyl-propionsäure mitwirkt. Deshalb haben wir für das Tris-(phenyl-äthynyl)-carbinol einen Konstitutionsbeweis durchgeführt. Das Tris-(phenyl-äthynyl)-carbinol nimmt beim Behandeln mit Wasserstoff und Platinmohr in alkoholischer Lösung 12 Atome Wasserstoff auf und geht in ein

¹⁾ A. 308, 282 [1899].

²⁾ Nef, A. 308, 276 [1899]; Andrè, C. r. 151, 75 [1910].

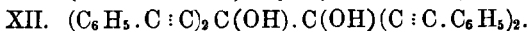
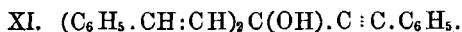
³⁾ Kohler und Reimer, Am. 33, 356 [1905].

gesättigtes, gut kristallisierendes Carbinol über. Durch Einwirkung von β -Phenyl-äthyl-Magnesiumbromid auf Hydro-zimtsäure-ester erhielten wir dieselbe Verbindung:



Hierdurch ist die Konstitution des Tris-(phenyl-äthynyl)-carbinols bewiesen; mit Wahrscheinlichkeit folgt daraus auch die des analog gewonnenen Bis-(phenyl-äthynyl)-phenyl-carbinols, und des (Phenyl-äthynyl)-diphenyl-carbinols.

Hier sei kurz erwähnt, daß wir aus Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid und Dibenzal-aceton ein Produkt von der Zusammensetzung des Carbinols (XI.) erhielten, dessen Konstitution wir aber nicht bewiesen haben. Gerade hier ist Anlagerung von Phenyl-acetylen an eine Äthylen-Lücke des Ketons nicht ausgeschlossen. Wir werden darüber später berichten.



Alle 3 Verbindungen VIII., IX., X. zeigen typische Halochromie. Man erhält: a) mit konz. Schwefelsäure beim Tris-(phenyl-äthynyl)-carbinol blauviolette, beim Bis-(phenyl-äthynyl)-phenyl-carbinol fuchsinrote und beim (Phenyl-äthynyl)-diphenyl-carbinol orangerote Lösungen. b) mit Überchlorsäure in derselben Reihenfolge tief blauviolette, bordeauxrote und rotorange Niederschläge. c) mit Zinntetrachlorid sind die Niederschläge leuchtend blau, bordeauxrot und rotviolett.

Die Färbungen und Niederschläge sind jedoch so empfindlich, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, Doppelverbindungen zu isolieren. Prüfung auf Leitfähigkeit in Schwefeldioxyd behalten wir uns vor. Um zu entscheiden, ob die aufgefundene Halochromie der Carbinol-Konfiguration zukommt und nicht etwa der Acetylen-Bindung als solcher, wurden Phenyl-acetylen und Tolan ebenfalls den Reagenzien gegenüber geprüft. Bei richtiger Anordnung mit reinen Präparaten tritt keine Spur von Halochromie auf.

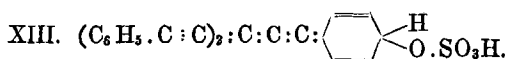
Diese Feststellungen haben nun für den eingangs erörterten Gesichtspunkt Bedeutung. Es zeigt sich, daß die Triphenyl-methan-Konfiguration mit ihren typischen Erscheinungen für das Carbinol nicht auf den aromatischen Charakter der Benzolkerne zurückgeführt zu werden braucht. Es ergibt sich für das Zustandekommen der Halochromie, daß Lückenbindungen die Benzolkerne vertreten können. Ob Radikal-Dissoziation für unsere Anordnung eintritt, können wir trotz großer Bemühungen bisher nicht entscheiden. Es war bei der Empfindlichkeit der Acetylen-Körper nicht möglich, die Hydroxyl-

gruppe gegen Halogen auszutauschen. In vielen Versuchsreihen ergab sich, daß die in Frage stehenden Verbindungen mit den halogenhaltigen Reagenzien (PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 , $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, HCl) sehr empfindliche, nicht krystallisierende Anlagerungsverbindungen geben, die bei weiterer Behandlung Salzsäure abspalten oder sich völlig zersetzen.

Wir haben daher begonnen, die Frage von einer anderen Seite zu prüfen: Oxalylchlorid und Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid setzen sich zu einem gut krystallisierenden Körper um, dem die Zusammensetzung des erwarteten Glykols XII. zukommt.

Es wird versucht, durch Pinakon-Umlagerung zu einem Körper zu gelangen, welcher, nochmals mit Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid umgesetzt, ein Äthan-Derivat mit nur noch einer Hydroxylgruppe liefern muß, das auf Dissoziation geprüft werden könnte.

Auf eine Frage der Triphenyl-carbinol-Halochromie vermag aber unser Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol eine endgültige Antwort zu geben. Schlenk und Ochs¹⁾ haben zur Prüfung der Chino-carbonium-Theorie Gomberts das Trithienylcarbinol dargestellt und geglaubt, für die Halochromie dieser Verbindung eine Erklärung durch chinoide Umlagerung ausschalten zu können. Pfeiffer²⁾ zeigte, daß auch hier eine chinoide Möglichkeit bestehen bleibt. Durch die Halochromie des Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinols ist die Frage wohl entschieden. Will man nicht eine völlig unwahrscheinliche allen-artige Struktur XIII. annehmen, so ist eine chinoide Umlagerung ausgeschlossen.



Wir sind damit beschäftigt, durch Amino- bzw. Hydroxylgruppen substituierte Analoge des Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinols aufzubauen.

Versuche.

Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol (VIII).

a) In die Suspension von Phenyl-acetylnatrium (4 Mol.)³⁾ aus 0.3 g Natrium und 1.4 g Phenylacetylen⁴⁾ in 15 ccm völlig wasserfreiem Äther wird unter Kühlung auf -10^0 unter kräftigem Rühren 0.5 g Phenylpropionsäurechlorid (1 Mol.) in 5 ccm Äther langsam zgetropft. Feuchtigkeit muß peinlich ausgeschlossen werden. 24 Stdn. läßt man unter fortwährendem Rühren und Kühlung stehen. Der Niederschlag ist dann braun;

¹⁾ B. 48, 676 [1915].

²⁾ B. 51, 1828 [1918].

³⁾ Nef, A. 308, 275 [1899].

⁴⁾ Nef, A. 308, 265 [1899]; Straus, A. 342, 221 [1905]; Manchot, A. 387, 278 [1912].

die rote Flüssigkeit riecht nur schwach nach Säurechlorid. Es wird auf Eis gegossen, schwach angesäuert und die ätherische Lösung abgetrennt. Nach mehrmaligem Ausschütteln der wäßrigen Flüssigkeit mit Äther werden die vereinigten Äther-Auszüge zur Entfernung von Säurechlorid mit verd. Soda-lösung durchgeschüttelt und mit Pottasche getrocknet. Von einem hierbei entstehenden Niederschlag wird abfiltriert und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgedunstet. Beim Stehen des öligen Rückstandes im Exsiccator über Schwefelsäure bilden sich hellgelbe Krystalle, die man durch Aussuchen von der Hauptmenge des Öles trennt und auf Ton abpreßt. Ausbeute weniger als 0.1 g. Gibt mit konz. Schwefelsäure tief blauviolette, unbeständige Färbung.

b) Zu (4 Mol.) Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid¹⁾ aus 17.0 g Bromäthyl, 3.7 g Magnesiumspänen und 15.9 g Phenyl-acetylen in 60 ccm Äther läßt man unter starkem Rühren und Kühlung auf -10° 6.4 g (1 Mol.) Phenyl-propionsäurechlorid in 10 ccm Äther langsam zutropfen. Peinlicher Ausschluß von Feuchtigkeit ist notwendig. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. fällt ein gelber Niederschlag, der sich an Stellen, die nicht gekühlt sind (Kolbenhals) sofort braunrot färbt. Nach 7-stündigem Rühren bei -10° ist die Reaktionsmasse ein hellbrauner Brei, der nur schwach nach Säurechlorid riecht. Aufarbeitung wie unter a). Nach Abdunsten des Äthers bleibt ein rotes Öl, welches den Überschuß an Phenyl-acetylen enthält. Man versetzt mit 2 ccm Chloroform und etwa 25 ccm Petroläther. Durch Reiben oder Impfen erstarrt das Öl in Kältemischung fast völlig (krystallin). Eiskalt abgesaugt, wird der Rückstand 1-mal mit 4 ccm, dann 2—3-mal mit 2 ccm eines stark gekühlten Gemisches gleicher Volumina Chloroform und Petroläther ($30-50^{\circ}$) gewaschen. Man erhält so 4 g = 30.8 % d. Th. eines hellgelben Krystallpulvers.

Zur weiteren Reinigung löst man den Körper in der eben ausreichenden Menge Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur und gibt unter Kühlung langsam Petroläther ($30-50^{\circ}$) hinzu, bis das doppelte Volumen der Lösung erreicht ist. Sobald die Verunreinigungen niedergeschlagen sind, wird abgegossen, worauf die krystallinische Abscheidung (in Form langer Nadeln) beginnt. Unter starker Kühlung wird abgesaugt und wie oben gewaschen. Man erhält nach 2—3-maliger Wiederholung ein farbloses Präparat. Weichwerden bei 122° , Schmelzen $126-128^{\circ}$ unter Braunfärbung. Aus der Mutterlauge lassen sich auch noch brauchbare Präparate gewinnen.

0.0894 g Sbst. (getr. im Vakuum 2 mm über Äther): 0.2951 g CO_2 , 0.0379 g H_2O . — 0.1176 g Sbst.: 0.3894 g CO_2 , 0.0514 g H_2O .

¹⁾ Jotsitsch, ж. 34, 100; Bl. [3] 28, 922 [1902]; Kohler, Reimer, Am. 33, 356 [1905].

$C_{25}H_{16}O$. Ber. C 90.33, H 4.86.
Gef. » 90.05; 90.33, » 4.74, 5.00¹⁾.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, schwer löslich in Petroläther (30—50°).

Halochromie-Erscheinungen: In wenig Eisessig gelöst, erzeugt ein Tropfen in stark gekühlter (—15°) konz. Schwefelsäure eine tief blauviolette Färbung, die sehr schnell mißfarbig wird unter Zersetzung. Die Eisessig-Lösung gibt mit einem Tropfen Überchlorsäure-Eisessig einen tief blauvioletten Niederschlag, der sich jedoch nach wenigen Sekunden unter Mißfärbung zersetzt. Die Benzollösung gibt mit einem Tropfen Zinntetrachlorid-Benzol einen leuchtend rein blauen Niederschlag von derselben Unbeständigkeit.

Bis-[phenyl-äthynyl]-phenyl-carbinol (IX.).

a) Phenyl-acetylnatrium, aus 1.3 g Phenyl-acetylen und 0.25 g Na unter 5 ccm Äther, wird bei Zimmertemperatur allmählich mit einer Lösung von 2 g Benzoyl-phenyl-acetylen in einigen ccm Äther versetzt. Schwache Erwärmung und Braunfärbung findet statt. Nach 14 Stdn. wird wie beim Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol aufgearbeitet. Das Öl, welches nach Abdunsten des Äthers zurückbleibt, wird zur Entfernung des Phenyl-acetylen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure einen Tag gehalten. Es hinterbleibt ein orangefarbener Sirup, welcher nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Ausbeute 0.5 g. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper die fuchsinrote Halochromie-Erscheinung.

b) Zu (1 Mol.) Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid, aus 1.1 g Bromäthyl, 0.2 g Magnesium und 1 g Phenyl-acetylen, wird unter Kühlung auf —10° und starkem Rühren 1 g Benzoyl-phenyl-acetylen²⁾ in 5 ccm Äther langsam zugegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag. Nach 2-stündigem Rühren bei —10° ist die Masse ein dicker Brei. Wie üblich aufgearbeitet, bleibt nach Abdunsten des Äthers ein gelbes Öl das beim Stehen im Vakuum-Exsiccator das Phenyl-acetylen abgibt und sich etwas dunkler färbt. Ausbeute 0.7 g = 43 % d. Th. Versuche, durch Fällung mit Petroläther Krystallisation zu erreichen, blieben erfolglos. Mit konz. Schwefelsäure erhält man die fuchsinrote Halochromie.

c) Zu (2 Mol.) Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid aus 0.48 g Magnesium, 2.5 g Bromäthyl und 2.0 g Phenyl-acetylen in 15 ccm Äther werden unter Eiskühlung und Rühren 1.5 g Benzoesäure-äthylester zugegeben. Es wird allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt, endlich zum Sieden des Äthers erhitzt. Nach 1½ Stdn. fällt plötzlich ein gelber Niederschlag. Nach

¹⁾ Zunächst machte es Schwierigkeiten, übereinstimmende Analysenergebnisse zu bekommen. Erst als im Sauerstoffstrom ganz langsam verbrannt wurde, ergaben sich die stimmenden Zahlen.

²⁾ André, A. ch. [8] 29, 562 [1913].

insgesamt 2 Stdn. wird abgebrochen und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand nach Abdunsten des Äthers ist ein gelbes Öl, welches zum Entfernen des Phenyl-acetylen im Vakuum über Schwefelsäure gestellt wird. Hierbei wird es dunkler. Aus warmem Ligroin (50—80°) kommt es beim Erkalten ölig rotbraun. Ausbeute 0.5 g = 15.9% d. Th. Zweimal auf diese Weise gereinigt, wurde es analysiert.

0.0946 g Sbst. (getr. im Vakuum 2 mm über Toluol): 0.3108 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.0901 g Sbst.: 0.2954 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₂₃H₁₆O. Ber. C 89.58, H 5.25.

Gef. » 89.63, 89.44, » 5.30, 5.42.

Halochromie: Unter den Bedingungen, wie sie beim Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol angegeben sind, erhält man: mit konz. Schwefelsäure eine fuchsinrote Lösung, die sich bald unter Farbenumschlag zersetzt; mit Überchlorsäure einen bordeauxroten Niederschlag, der sich fast augenblicklich zersetzt; mit Zinntetrachlorid ebenfalls einen bordeauxroten Niederschlag, der sich sehr schnell zersetzt.

d) Zu derselben Menge Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid wie unter c) gibt man unter Kühlung 1.4 g Benzoylchlorid. Die Reaktion setzt sofort ein, wird aber erst durch Erwärmen vollständig. Im ganzen 1½ Stdn. gerührt, davon die letzte halbe Stunde unter Erwärmen. Wie üblich aufgearbeitet, doch muß längere Zeit mit Sodalösung behandelt werden, bis alles Benzoylchlorid entfernt ist. Das nach Abdunsten des Äthers zurückbleibende hellgelbe Öl läßt sich durch Umlösen aus warmem Ligroin reinigen. Bei langsamem Eindunsten einer Petroläther-Lösung wurden einmal nach sehr langem Stehen des Rückstandes weiße, federförmige Krystalle beobachtet; bis jetzt konnten sie nicht wiedererhalten werden.

Mit konz. Schwefelsäure fuchsinrote Halochromie.

[Phenyl-äthynyl]-diphenyl-carbinol (»Benzophenon-phenyl-acetylen«) (X.)¹⁾.

Zu (2 Mol.) Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid, aus 12.5 g Bromäthyl, 2.5 g Magnesium und 10.5 g Phenyl-acetylen in der entsprechenden Menge Äther, gibt man allmählich eine ätherische Lösung von 16 g Benzophenon (etwas über 1 Mol.) unter Rühren und Kühlung. Im ganzen beträgt das Volumen der Lösung etwa 150 ccm. Nach ½ Stde. läßt man auf Zimmertemperatur erwärmen, nach weiteren 1½ Stdn. (während welcher ein heller Niederschlag fällt) erwärmt man noch ½ Stde. zum Sieden. Nach Aufarbeiten und Umkrystallisieren aus Ligroin Ausbeute 19.9 g = 79.5% d. Th. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhält man das Präparat ganz farblos. Schmp. 82°.

Halochromie: Unter denselben Bedingungen wie beim Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol erhält man: mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick

¹⁾ Vergl. Nef, A. 308, 282 [1899].

orangerote Färbung, die schnell nach dunkelgelb umschlägt. Mit Überchlorsäure rotorangefarbenen Niederschlag, der sich sofort zersetzt. Mit Zinntetrachlorid tiefroten Niederschlag, der unter Farbumschlag nach grün sich zersetzt.

Tris- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-carbinol, $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3C.OH$.

a) 1.2 g Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol wurden mit 0.6 g Platinmohr in 25 ccm Alkohol in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Man gibt zweckmäßig zuerst nur die Hälfte des Platins zu und den Rest im Verlaufe der Hydrierung nach Bedarf. In 24 Stdn. wurden, umgerechnet auf 0° und 760 mm, 511 ccm Wasserstoff aufgenommen, berechn. für 6 H₂: 486 ccm. Das nach Abfiltrieren von Platin und Abdunsten des Alkohols hinterbleibende Öl krystallisierte teilweise beim Stehen. Rohausbeute 1 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (30—50°) blieben noch 0.3 g = 19.2 % d. Th. fast farblos. Schmp.: Erweichen bei 66°, Schmelzen bei 68—69°. Bei langsamem Abkühlen der Petroläther-Lösung schießt das Hydrierungsprodukt in zentimeterlangen farblosen Nadeln, zu Büscheln vereinigt, an. Die Mutterlangen hinterlassen nur ölige Produkte.

0.0875 g Sbst. (getr. im Vakuum 2 mm über Äther): 0.2804 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 0.3327 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₂₅H₂₈O. Ber. C 87.16, H 8.20.
Gef. » 87.42, 87.10, » 8.39, 8.26.

Mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie.

b) 7.5 g β -Phenyl-äthylbromid (1 Mol.)¹⁾ in 15 ccm Äther werden mit 0.9 g Magnesium (1 Mol.) zusammengebracht. Nach schwachem Anwärmen beginnt die Reaktion und wird durch 1/2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Zur abgekühlten Lösung gibt man allmählich 3 g (1 Mol.) Hydro-zimtsäure-äthylester²⁾. 1/2 Stde. wird stehen gelassen, dann 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich zwei farblose Schichten bilden. Nach dem Aufarbeiten, das in üblicher Weise erfolgt, krystallisiert beim Abdunsten des Äthers der Rückstand in Nadeln, zu Büscheln vereinigt, wie das Hydrierungsprodukt des Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinols. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (30—50°) + Benzol (90—100°) 1:1: Ausbeute 2.2 g = 37 % d. Th. Schmelzpunkte siehe Tabelle. Beim langsamen Abkühlen der Petroläther-Lösung schießt auch dieses Präparat in zentimeterlangen, farblosen Nadeln von genau demselben Habitus wie die unter a) erhaltenen an.

0.1075 g Sbst.: 0.3451 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₂₅H₂₈O. Ber. C 87.16, H 8.20.
Gef. » 87.58, » 8.02.

¹⁾ Rupe, A. 395, 114 [1913].

²⁾ Weger, A. 221, 78 [1883].

Schmelzpunkte: I. Synthetisches Tris- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-carbinol nach b). II. Hydrierungsprodukt nach a). III. Hydrierungsprodukt nach a) nochmals umkristallisiert.

I	II	III	I u. II	I u. III
weich 68° Schmp. 71—72°	weich 66° Schmp. 68—69.5°	weich 66° Schmp. 68—69°	weich 66° Schmp. 68—69°	weich 66° Schmp. 68—69°

Beide Präparate sind identisch; dem Hydrierungsprodukt haftet eine geringe Verunreinigung an, die jedoch durch weiteres Umkristallisieren bei der zur Verfügung stehenden Materialmenge kaum zu entfernen ist.

Einwirkungsprodukt von Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid auf Dibenzal-aceton.

Zu (2 Mol.) Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid, aus 2.5 g Brom-äthyl, 0.5 g Mg und 2.1 g Phenyl-acetylen in 10 ccm Äther, gibt man unter Kühlung auf 0° und Rühren 2.3 g (1 Mol.) festes Dibenzal-aceton (fein pulverisiert, über P₂O₅ getrocknet) in kleinen Portionen. Allmählich tritt Lösung unter Gelbfärbung ein. 5 Stdn. wird bei 0° gerührt. Dann wie üblich aufgearbeitet, hinterbleibt nach Abdunsten des Äthers ein gelber Sirup, der bei 10-tägigem Stehen unter Ligroin sich zwar trübt und zäher wird, aber nicht kristallisiert. Bei nachfolgender Behandlung mit Äther geht nicht mehr alles in Lösung. Abfiltriert, hinterbleibt ein gelber Sirup, welcher, beim Stehen dunkelbraun werdend, glasig erstarrt.

0.1174 g Sbst. (getr. im Vakuum bei 2 mm über Alkohol): 0.3845 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₂₅H₂₀O. Ber. C 89.24, H 5.99.

Gef. » 89.35, 89.42, » 5.79, 6.45.

Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine rote Lösung.

Einwirkungsprodukt von Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid auf Oxalylchlorid.

Zu (5 Mol.) Phenyl-äthynyl-Magnesiumbromid, aus 0.7 g Magnesium, 3.4 g Bromäthyl und 3.1 g Phenyl-acetylen in 15 ccm Äther, gibt man unter Kühlung auf -10° und Rühren 0.6 g (1 Mol.) Oxalylchlorid in einigen ccm Äther. Sofort tritt Braunfärbung ein. 2 Stdn. bei -10° gerührt, dann wie üblich aufgearbeitet. Der nach Abdunsten des Äthers verbleibende Sirup wird in Chloroform gelöst und mit Petroläther (30—50°) gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung kristallisiert das Öl beim Stehen. Nach weiterem zweimaligen Um-

krystallisieren aus Chloroform-Petroläther in der genannten Weise erhält man 0.1 g hellgelbe Krystalle. Schmp.: Erweichen bei 128°, bei 130—131° scharfe Zersetzung unter Braunfärbung. Aus den Mutterlaugen noch etwa 0.05 g gewonnen.

0.0983 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 4.326 mg Sbst.: 13.810 mg CO₂, 1.79 mg H₂O (0.020 mg Asche).

Gef. C 87.50, H 4.65 (Mikroanalyse Dr. Schölller, Tübingen).

C₃₄H₂₂O₂ Ber. C 88.28, H 4.80.

Gef. » 87.15, » 4.63.

284. J. Eggert und B. Scharnow: Einige Vorlesungsversuche zur Reaktionskinetik in Lösungen (angestellt an der Landolt-Reaktion).

[Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1921.)

Gelegentlich eines am 17. Januar d. J. vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages, über dessen physikalisch-chemische Einzelheiten besonders berichtet wird¹⁾, zeigten wir zur Verdeutlichung des Tatsachenmaterials einige Versuche, die wir im Folgenden kurz wiedergeben wollen. Es handelt sich um die sogenannte Landolt-Reaktion, die mit ihren Analogiefällen ein anregendes Beispiel aus der chemischen Reaktionskinetik darstellt und daher zur Demonstration der wichtigsten Erscheinungen auf diesem Gebiet schon immer gedient hat.

Störend war jedoch dabei, daß neben dem von Landolt qualitativ aufgeklärten chemischen Mechanismus keine befriedigende quantitative kinetische Theorie gegeben werden konnte; denn die von Landolt gegebene Zahlenformel:

$$T = \frac{524.35}{[\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.904} \cdot [\text{HJ O}_3]^{1.643}}$$

hat nur empirischen Charakter. Immerhin ließen sich folgende Versuche zeigen:

Versuch 1: 100 ccm Lösg. 1 (Jodsäure)²⁾, 100 ccm Lösg. 2 (Schwefligsäure), Stärke; Jodabscheidung erfolgt nach T = 25".

Versuch 2: 100 ccm Lösg. 1, 50 ccm Lösg. 2, 50 ccm Wasser, Stärke; T = 45".

¹⁾ Z. El. Ch. 27, 455 [1921].

²⁾ Vergl. das Verzeichnis der Lösungen auf S. 2525 am Schluß der Abhandlung.