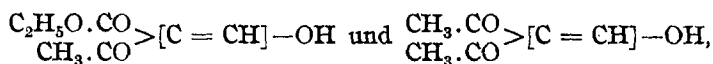


wieder ausgeglichen werden dadurch, daß man von jenseits der Doppelbindung noch ein zweites CO auf das OH wirken läßt; in Körpern, wie dem Oxymethylen-acetessigester und dem Oxymethylen-acetylaceton,



ist die Aciditätsstufe der Monocarbonsäuren ungefähr wieder erreicht.

Die Notwendigkeit der Doppelbindung für das Zustandekommen des erwähnten Effekts erhellt daraus, daß, sobald man sie mit Wasserstoff ab-sättigt, der Säurecharakter restlos verschwindet. Die Doppelbindung stellt also gewissermaßen den Leiter dar, durch welchen sich die Wirkung des CO auf das OH fortpflanzt. Daß Systeme vom Typus A—CH = CH—B und A—CH = CH—CH = CH—B sich in mancher Hinsicht so verhalten, als seien die Reste A und B direkt miteinander verbunden, ist später ja noch öfters — zunächst (1900) von Lapworth²²⁾, in neuerer Zeit besonders von Angeli²³⁾ — nachgewiesen worden.

Auf diese frühere, damals wenig beachtete Auffassung der Keto-Enole wollte ich hiermit nochmals hingewiesen haben, da sie mir das Wesen dieser Körper besser als irgendeine andere zum Ausdruck zu bringen scheint.

Hrn. Dr. P. Zervas, der mich bei dem experimentellen Teil dieser Arbeit mit Eifer und Geschick unterstützte, sage ich dafür meinen besten Dank.

23. F. Bergel:

Notiz über die Chlorierungsgeschwindigkeit von Toluol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

In allen präparativen Handbüchern ist angegeben, daß die Chlorierung des Toluols in der Siedehitze durch Licht katalytisch beschleunigt wird. Diese Beobachtung geht auf Schramm¹⁾ zurück, und nach all den Erfahrungen, die im Laufe der letzten Jahrzehnte gemacht worden sind, wird dessen Ergebnis praktisch bestätigt. G. Book und J. Eggerth²⁾ haben aber vor einiger Zeit mitgeteilt, daß unter den von ihnen gewählten Bedingungen, die etwas anders sind als die beim präparativen Arbeiten, ein beschleunigender Einfluß des Lichts nicht in Frage käme.

Im Zusammenhang mit der Neubearbeitung von Gattermanns „Praxis des organischen Chemikers“ hat es sich als Notwendigkeit ergeben, diese Frage³⁾ systematisch zu überprüfen und nachzuforschen, ob in dieser Angelegenheit wirklich ein empirischer Irrtum vorliegt, oder ob die Chlorierung der Seitenkette des Toluols im Licht in der Tat rascher verläuft als im Dunkeln. Der präparative Vorgang verläuft ja bei Siedetemperatur, und es war immerhin möglich, daß die Dampf-Phase Toluol + Chlor photochemisch empfindlicher wäre als die Lösung, die im wesentlichen von der Versuchsanordnung

²²⁾ C. 1900, II 173.

²³⁾ C. 1921, I 83, 1922, III 40, 1923, III 834, 1277, 1924, II 303, 1925, I 221.

¹⁾ B. 18, 608 [1885]. ³⁾ Z. El. Ch. 29, 521 [1923].

³⁾ Die Versuchsreihe, ursprünglich von Geh. Rat Wieland angeregt, führte in dankenswerter Weise Hr. stud. W. Starck aus.

Tabelle I.

Nr.	Bemerkung	Lichtversuch				Dunkelversuch				Chlormenge	
		Dauer	Vorlauf	Benzylchlorid	Nachlauf	Chlormenge	Dauer	Vorlauf	Benzylchlorid		Nachlauf
1	hell	1 Stde. 8 Min.	14	91	24	—	2 Stdn. 30 Min.	36	65	17	—
2	bedeckt	1 " 33 "	3	96	21	—	2 " 5 "	17	65	13	—
3	sonnig	55 Min.	1	97	22	—	1 Stde. 40 "	17	66	21	—
4	leicht bewölkt	1 " 20 "	2	103	22	—	2 Stdn. 5 "	22	58	15	—
5	"	1 " 10 "	15	102	16	—	2 " 15 "	15	73	18	—
6	"	1 " 40 "	28	85	17	—	3 " 10 "	22	64	35	—
7	hell	1 " 50 "	22	99	7	250 ccm pro Min. 27.5 l	3 " 50 "	10	83	22	250 ccm pro Min. 57.5 l
8	bedeckt	3 Stdn. 15 "	6	103	13	150 ccm pro Min. 31.2 l	4 " 40 "	14	89	12	150 ccm pro Min. 44.8 l

Tabelle II.

Nr.	Bemerkung	Mit PCl_5 (je 5 g)				Ohne PCl_5				Chlormenge	
		Dauer	Vorlauf	Benzylchlorid	Nachlauf	Chlormenge	Dauer	Vorlauf	Benzylchlorid		Nachlauf
1	beide im Licht	2 Stdn. 10 Min.	10	75	33	200 ccm pro Min. 26 l	2 Stdn. 40 Min.	20	86	18.5	200 ccm pro Min. 32 l
2	beide i. Dunklen	3 " 40 "	13	86	42	200 ccm pro Min. 44 l	4 Stdn.	16	94	14	200 ccm pro Min. 48 l

von Book und Eggerth betroffen wird. Die vergleichenden Versuche, über die hier kurz berichtet werden soll, sind in ihren Bedingungen der präparativen Darstellungsweise von Benzylchlorid angeglichen, d. h. es werden in acht Doppelsätzen, die in allen Einzelheiten übereinstimmend behandelt wurden, die Geschwindigkeit der Chlor-Aufnahme im Ansteigen der Siedetemperatur gemessen. Es wurde, wie hier gleich bemerkt sei, mit aller Sicherheit festgestellt, daß eine ganz erhebliche Beschleunigung durch das Sonnenlicht erfolgt, daß also die übereinstimmende Bestätigung, welche die Beobachtung von Schramm allgemein beim präparativen Arbeiten gefunden hat, zu Recht besteht. Dagegen konnten die Angaben Erdmanns⁴⁾, die ebenfalls in der Literatur verbreitet sind, daß nämlich Phosphorpentachlorid die Chlorierung von Benzolderivaten in der Seitenkette katalysiert, wenigstens für die Darstellung von Benzylchlorid nicht bestätigt werden.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie in der 19. Auflage von Gattermanns „Praxis des organischen Chemikers“ (S. 84) beschrieben ist. Es wurde jeweils ein Licht- und ein Dunkel-Versuch ausgeführt, beide im gleich großen Rundkolben mit gleich langen und weiten eingeschliffenen Kühlern, beide mit je 100 g Toluol. Erhitzt wurden sie gemeinsam im selben geräumigen Paraffinbad, wobei die „Dunkelapparatur“ durch Umhüllung mit Eisenblech und schwarzem Glanzpapier völlig vor dem Lichte geschützt war. Der Chlor-Strom aus einer Bombe, verzweigt und durch zwei Waschflaschen geschickt, wurde so peinlich reguliert, daß die gleiche Geschwindigkeit erzielt wurde. Um den Beweis für die Verlässlichkeit der Anordnung äußerst vollkommen zu machen, wurde sogar bei zwei Licht-Dunkel-Versuchen und bei den Phosphorpentachlorid-Versuchen die Chlor-Strömungsgeschwindigkeit mittels Stockscher Gasdifferentialmesser (auf Chlor geeicht) genauest festgestellt und der Gesamtverbrauch durch Wägen der Bombe kontrolliert.

Die Tabellen geben das Resultat eindeutig wieder. Auch die Zusammenstellung der Ausbeuten zeigt den günstigeren Verlauf der Lichtversuche. Wenn auch die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid um wenig kürzer verläuft als ohne Katalysator, so lassen doch auch hier die Ausbeuten keinen Zweifel zu: Der beste Weg zum Benzylchlorid ist die Chlorierung von Toluol im Licht ohne Phosphorpentachlorid.

⁴⁾ A. 272, 150.