

Bei Berührung mit der Stärke hat sich das  $p_H$  der ersten beiden Extraktionswässer ein klein wenig gegen die alkalische Seite verschoben ( $p_H = 8.0$ ), bei den folgenden Wässern blieb es unverändert.

Jede Fraktion wurde auf eventuelles Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung geprüft, jedoch mit negativem Erfolg.

Das optische Drehungsvermögen der Fraktion I in  $1/1$ -n. NaOH, 2-dm-Rohr und 0.518% betrug  $\alpha_D^{20} = 149.6^0$ . Bei der Fraktion II fanden wir  $\alpha_D^{20} = 148.2^0$ , Fraktion III konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht genau genug gemessen werden. Es ergab sich bei dieser  $\alpha_D^{20} = 140.6^0$ , und der Extraktionsrest zeigte unter den gleichen Bedingungen  $\alpha_D^{20} = 149.1^0$ .

Für die Extraktion mit heißem Wasser verwendeten wir 5.6400 g lufttrocknen (= 4.595 g Trockensubstanz) Extraktionsrest. Diesen behandelten wir 5-mal mit je 600 ccm Wasser bei 75–80° unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Die Extraktionsflüssigkeit ist sauer geworden ( $p_H = 6.5-5$ ).

### 329. W. Dilthey und W. Alfusz: Zur Kenntnis der Methoxy-triphenylcarbeniumsalze (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, VIII. 1)).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juni 1929.)

Zu den vielfach untersuchten Farbsalzen der Triphenyl-methan-Reihe gehören die Perchlorate des Mono-(I), Di-(II) und Trimethoxy-triphenylcarbinols (III) mit *para*-ständigen Methoxygruppen. Es sind dies Salze der Carbinole, an denen Baeyer und Villiger ihr „Potenzen-Gesetz der Basizität“<sup>2)</sup> 3) ermittelten, indem sie konz.-schwefelsaure Lösungen der Carbinole mit Alkohol bis zur Entfärbung titrierten in der Annahme, daß bei eingetretener Farblosigkeit kein Salz mehr in Lösung vorhanden sei.

Der absolute Wert dieser Titrationsen ist kürzlich von K. Ziegler und E. Boye<sup>4)</sup> mit Recht bezweifelt worden; trotzdem ergaben die von den genannten Autoren angegebenen Messungen auf colorimetrischer Basis relativ dasselbe Bild, also eine lebhafteste Basizitäts-Steigerung bei Vermehrung der Methoxygruppen.

Die Genauigkeit der Hydrolysen-Titration haben wir zu erhöhen gesucht durch Verwendung der reinen Perchlorate, nachdem wir zuvor festgestellt hatten, daß diese Salze wasser- und lösungsmittel-frei krystallisieren. Salz III wurde bereits von K. A. Hofmann, H. Kirmreuter und A. Thal<sup>5)</sup> auf C und H analysiert, wir bestätigen diese Analyse und geben auch die von I und II. Salz I bildet orange-gelbe Nadeln mit grünlichem Glanz, die bei 192° schmelzen.

3.333 mg Sbst.: 7.91 mg CO<sub>2</sub>, 1.423 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. C 64.43, H 4.61. Gef. C 64.73, H 4.78.

1) VII. Mitteilung, B. 62, 1834 [1929].

2) Der Ausdruck „Basizität“ wird mit dem bekannten Vorbehalt gebraucht.

3) B. 35, 3020 [1902].

4) A. 458, 229 [1927].

5) B. 43, 185 [1910]. Auch die in dieser Arbeit angegebenen Versuche, welche die Zunahme der Basizität mit Einführung von Methoxygruppen beweisen, beruhen auf der Annahme, daß mit der Salzbildung Farbaufreten einhergeht.

II bildet orange-rote Nadeln mit violetterm Glanz, die bei  $212^{\circ}$  schmelzen.

3.481 mg Sbst.: 8.002 mg  $\text{CO}_2$ , 1.449 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Cl}$ . Ber. C 62.6, H 4.7. Gef. C 62.7, H 4.66.

III bildet orange-rote Nadeln mit stahlblauem Glanz vom Schmp.  $192-193^{\circ}$ .

3.289 mg Sbst.: 7.368 mg  $\text{CO}_2$ , 1.386 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Cl}$ . Ber. C 61.04, H 4.85. Gef. C 61.1, H 4.72).

### Hydrolysen-Titration.

1. Versuch: 0.1913 g von II und 0.2055 g von III wurden in je 25 ccm wasserfreiem Aceton gelöst und mit 10-proz. wäßrigem Aceton (bzw. Wasser) titriert. II benötigte hierzu 2.2 ccm, III 6.2 ccm Alkohol. II entfärbte sich nach 9.8 ccm, während III nach Zugabe von weiteren 131 ccm noch einen gelben Ton aufwies, der auch nach Zugabe einiger ccm Wasser erhalten blieb, aber mit einem Tropfen verd. Natronlauge ganz verschwand.

2. Versuch: 0.1 g von II, 0.1075 g von III wurden in je 15 ccm wasserfreiem Aceton gelöst und mit 10-proz. wäßrigem Aceton (bzw. Wasser) titriert. II war nach 7.5 ccm fast farblos, reagierte sauer, wurde beim Erhitzen wieder gelb; nach 56 ccm blieb beim Erhitzen die Farbe aus. III war nach 28 ccm noch intensiv gelb, reagierte aber schon schwach sauer, nach 36 ccm Wasser-Zugabe war die stark sauer reagierende Lösung immer noch gelb, nach weiteren 30 ccm Wasser begann, aus noch gelber Lösung Carbinol auszufallen.

Wenn auch gesagt werden muß, daß bei diesen Titrationen von klaren Umschlagpunkten keine Rede sein kann, so ergibt sich doch relativ dasselbe Bild, welches Baeyer und Villiger, K. A. Hofmann, sowie Ziegler und Boye erhalten haben: Die deutlich erkennbare Hydrolyse tritt bei der Dianisylverbindung früher ein und vervollständigt sich rascher als bei dem Trianisylvertreter. An der Tatsache einer langsam fortschreitenden Hydrolyse kann hier unmöglich gezweifelt werden. Für sie spricht 1. die zunehmende saure Reaktion, 2. ihr Rückgang bei Temperatur-Erhöhung (gekennzeichnet durch Wiederauftreten der Farbe), 3. ihr Rückgang bei Erhöhung der Konzentration. (Beim Eindampfen auch in der Hitze farbloser Lösungen wird das farbige Carbeniumsalz zurückerhalten, da die Überchlorsäure sich nicht verflüchtigt.) 4. Nicht allein die Erhöhung der Gesamt-Konzentration, sondern auch die der Perchlorat-Ionen allein bringt die Farbe zurück: Versetzt man eine farblose Lösung von I in Aceton oder Alkohol, die auch beim Erhitzen nicht mehr farbig wird, mit einem Tropfen 65-proz. Überchlorsäure, so erzeugt derselbe an der Einfallstelle sofort den bekannten orangegelben Farbton, die herabsinkenden gelben Schlieren verblassen langsam. Jeder Tropfen zeigt dasselbe Bild, bis die ganze Lösung schließlich gelb wird.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden in Lösungsmitteln von bekanntem Wasser-Gehalt ausgeführt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß auch in scheinbar absoluten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, die in größerer Konzentration farbigen Lösungen beim Verdünnen verblassen und schließlich farblos werden. An derartigen Lösungen haben neuerdings Lifschitz und Girbes<sup>7)</sup>, sowie P. Walden<sup>8)</sup> Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, denen sie

<sup>6)</sup> Die Mikroanalysen der explosiven Perchlorate verdanken wir Hrn. Dr. A. Hansen.

<sup>7)</sup> B. 61, 1473 [1928].

<sup>8)</sup> Hr. Walden war so lebenswürdig, uns einen Sonderabdruck seines interessanten Solvay-Vortrags zu überlassen, in welchem er experimentelle Ergebnisse aus der Dissertation von B. von Reibnitz, Rostock, mitteilt, unter ihnen sehr instruktive Versuche über die Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur und der Konzentration.

entnehmen, daß auch in den farblosen Lösungen Carbonium-Ionen vorhanden seien. Die Möglichkeit hierfür ist gegeben durch Einlagerung<sup>9)</sup> des Lösungsmittels, wie weiter unten erläutert wird. Wenn aber solche farblosen Carbonium-Ionen in der Lösung existieren, dann wird natürlich allen „Basizitäts“-Bestimmungen, die auf der Annahme beruhen, daß Salzbildung und Farbe parallel gehen, der Boden entzogen. Aus diesem Grunde wurden die genannten Salze in wasser-freiem Alkohol bzw. Aceton erneut untersucht: Löst man 0.1378 g von II in wasser-freiem Aceton und läßt wasser-freien Alkohol zutreten, so blaßt die anfangs orange-rote Lösung langsam ab und weist nach etwa 100 ccm absol. Alkohol bei 20° nur noch schwach gelben Farbstich auf. (Die Lösung wird beim Erwärmen wieder deutlich gelb.) Eine Prüfung der Lösung mit Lackmuspapier ergibt jedoch eine deutlich saure Reaktion, die bereits bei Zugabe von 30 ccm Alkohol zu bemerken ist. Die hier zu beobachtenden Wasserstoff-Ionen können ihre Entstehung wohl nur einer Alkoholyse bzw. Hydrolyse verdanken, welche von Lifschitz und Girbes zwar erwähnt, aber nicht ernstlich in Betracht gezogen wurde. Bei Verwendung von wasser-freiem Aceton wird ihre Möglichkeit überhaupt geleugnet, und doch ist leicht zu zeigen, daß sie auch hier eintritt:

Man löst 0.03725 g von I in 5 ccm wasser-freiem Aceton und verdünnt bei 18—20° mit demselben Lösungsmittel, dann ist die anfangs orange-gelbe Lösung bei:

v = 100	150	200	300	400	500
intensiv gelb	gelb	deutlich gelb sauer	gelber Stich	in dicker Schicht gelb	fast farblos in der Hitze gelb;

erst einige Tropfen Wasser führen gänzliche, auch beim Kochen bleibende Farblosigkeit herbei. Auch II und III zeigen bei großer Verdünnung in wasser-freiem Aceton saure Reaktion. Daß hier in scheinbar absolut trockenem Aceton doch deutlich sichtbare Hydrolyse auftritt, kann wohl nur dem Umstand beigemessen werden, daß absolut trocknes Aceton (wie auch Alkohol) nur sehr schwierig herzustellen und wasser-frei zu halten ist.

Daß aber das von uns verwandte Aceton weniger Feuchtigkeit enthielt als das der genannten Autoren, zeigt folgende Gegenüberstellung:

- Nach Lifschitz und Girbes ( $t = 25^{\circ}$ ) ist Salz I farblos bei  $v = 100$ ,
- nach Walden und v. Reibnitz ( $t = 18^{\circ}$ ) ist Salz I farblos bei  $v = 267.5$ ,
- nach Dilthey und Alfusz ( $t = 18-20^{\circ}$ ) ist Salz I farblos bei  $v = 500$ .

Ob neben der hierdurch nachgewiesenen Hydrolyse (Alkoholyse, Acetonolyse?) noch farblose Carbonium-Ionen in der Lösung vorhanden sind, bleibt daher zweifelhaft. Bis zum Beweise des Gegenteils muß vielmehr angenommen werden, daß hier Salzbildung und Farbauftreten durchaus zusammenhängen, daß also die Titrations-Hydrolyse relativ ein richtiges Bild von der „Basizitäts“-Steigerung gibt, welche Methoxygruppen in derartigen Kationen herbeiführen.

Die Existenz farbloser Carbonium-Ionen bleibt im übrigen, wie betont sei, durchaus möglich. Derartigen Salzen würde die Formel  $[R_3CL]X$  beizulegen sein, wobei L, das jeweilige Lösungsmittel bedeutet. Die Bildung

<sup>9)</sup> Auch Lifschitz hält solche durch Einlagerung entstandenen Salze für farblos bzw. schwach farbig.

eines derartigen Salzes findet vielleicht beim Abkühlen in Lösung statt und würde die interessante Beobachtung P. Waldens, daß eine gelbe Aceton-Lösung von Triphenyl-carbeniumperchlorat bei  $-191^{\circ}$  farblos wird, gut erklären, wenn es sich hierbei nicht um Aufhebung des ionoiden Zustandes überhaupt handelt und bei dieser tiefen Temperatur eine unpolare Verbindung  $(C_6H_5)_3C \cdot ClO_4$  entsteht, deren Zustand dem des bei gewöhnlicher Temperatur unpolaren Triphenyl-chlor-methans,  $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ , entspräche. Da derartige Wanderungs-Möglichkeiten für Salze in festem Zustand nicht bestehen, wird ihre Farbe, wie Walden feststellt, beim Abkühlen auf  $-191^{\circ}$  nicht wesentlich geändert.

### 330. Otto Diels und Kurt Alder: Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, IV. Mitteilung: Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an arylierte Diene, Triene und Fulvene (Mitarbeitet von Paul Pries).

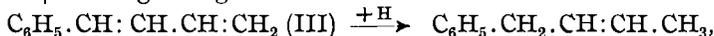
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

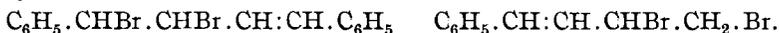
An einem reichen Material konnten wir in unseren früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> über den Verlauf der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an offene, carbocyclische und heterocyclische „Diene“ berichten. Bei der großen Zahl der auf dem neuen Wege synthetisch bequem zugänglichen Systeme hatten wir nicht in allen Fällen die Frage experimentell geprüft, an welcher Stelle des Moleküls die Anlagerung des Anhydrids an die Diene erfolgt, aber in mehreren Fällen war der Beweis dafür erbracht worden, daß sich die Addition im Sinne des Thieleschen Theorems in 1.4-Stellung abspielt.

Bei der Übertragung der neuen Reaktion auf das Gebiet der arylierten Diene, Triene und Fulvene durfte man aus folgenden Gründen auf das Ergebnis besonders gespannt sein: Einmal besitzen wir nach unseren Beobachtungen im Maleinsäure-anhydrid, wie es scheint, ein besonders fein ansprechendes Reagens auf „konjugierte“ Doppelbindungen. Andererseits war es aber nicht sicher, daß die Anlagerung des Anhydrids an die genannten Stoffe im Sinne der bei den früher studierten Dienen gemachten Beobachtungen verläuft. Denn, während nach den Untersuchungen von F. Straus<sup>2)</sup> bei der Addition von Wasserstoff an *trans-trans*-1.4-Diphenyl-butadien (I) sich  $\Delta^2$ -1.4-Diphenyl-buten(II) bildet:

$C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$  (I)  $\xrightarrow{+H}$   $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (II)  
und, wie A. Klages<sup>3)</sup> gefunden hat, auch 1-Phenyl-butadien (III) Wasserstoff in 1.4 Stellung anlagert:



nimmt nach den Beobachtungen von F. Straus<sup>4)</sup> die Einwirkung von Brom auf die genannten Diene einen anderen Verlauf: Beim 1.4-Diphenyl-butadien wird Brom in Stellung 1.2, beim 1-Phenyl-butadien (III) in Stellung 3.4 angelagert:



<sup>1)</sup> I. Mittel.: A. 460, 98 [1928]; II. Mittel.: B. 62, 554 [1929]; III. Mittel.: A. 470, 62 [1929].

<sup>2)</sup> A. 342, 256 [1905].

<sup>3)</sup> B. 37, 2310 [1904].

<sup>4)</sup> B. 42, 2866 [1909].