

bindung des Acetylens die Einstellung des Gleichgewichts bei gewöhnlicher Temperatur offenbar Zeiten von erheblich höherer Größenordnung beansprucht, als die von W. Schlenk und W. Schlenk jun. untersuchten Fälle. Allerdings genügt Erwärmen auf 50°, um die Einstellung in wenigen Minuten herbeizuführen.

Es hat sich auch gezeigt, daß viele organische Halogenide, in welchen z. T. das Acetylen-bis-magnesiumbromid löslich ist, die Einstellung des Gleichgewichts katalytisch beschleunigen; so wird z. B. das Gleichgewicht bei Zimmer-Temperatur in folgenden Zeiten erreicht: bei Anwendung von Brom-benzol in einigen Stunden, von Äthylenbromid in etwa 20 Stdn.; von Allylbromid in etwa 1½ Tagen, von Bromoform in etwa 2 Tagen, von Acetylen-tetrachlorid in etwa 3 Tagen. Wendet man daher solche Halogenide als Lösungsmittel bei Reaktionen mit Acetylen-bis-magnesiumbromid an, so wird infolge der Bildung nicht reagierenden Magnesiumcarbids meist eine Verschlechterung der Ausbeuten an den Reaktionsprodukten, mitunter sogar ein völliges Unterbleiben der Reaktion, beobachtet. Vielleicht ist auch die von H. Wieland und H. Kloss gemachte Beobachtung⁸⁾, daß Acetylen-bis-magnesiumbromid sich nicht mit Triphenyl-chlor-äthan umsetzt, auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

436. W. Dilthey, W. Alfuß und Leonie Neuhaus: Assoziation und Farbe bei Methoxy-triphenylcarbeniumsalzen (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, X.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 4. Oktober 1929.)

Im vorigen Jahre haben J. Lifschitz und G. Girbes²⁾ die Beobachtung mitgeteilt, daß Mono-, Di- und Tri-*p*-methoxy-triphenylcarbeniumperchlorate, welche sich in Nitro-benzol bei Zimmer-Temperatur gelb bis orange lösen, beim Erhitzen bis zum Sieden des Lösungsmittels die Farbe ändern und dabei tief dunkelrote, fast schwarzrot erscheinende Lösungen geben. Um die Ursache dieser bemerkenswerten Erscheinung und eventuelle Zustands-Änderungen derartiger Salze in Lösung zu ermitteln, bestimmten sie bei allen drei genannten Salzen unter anderem das Molekulargewicht in Nitro-benzol auf kryoskopischem Wege und fanden es ungefähr zwischen 60 und 70% der theoretischen Werte, woraus sie auf nicht vollständige, aber doch weitgehende, elektrolytische Dissoziation in der Lösung schlossen, was mit den Leitfähigkeits-Messungen einigermaßen harmoniert. Bei einem dieser Salze, dem Tri-*p*-anisylcarbeniumperchlorat, ermittelten sie nun auch das Molekulargewicht nach der Siedemethode und fanden es zwischen 76 und 79% d. Th., also erheblich höher liegend als in der kalten Lösung. Sie zogen hieraus erstens den Schluß, daß in der Hitze eine Molekular-Assoziation stattfindet, und da gleichzeitig eine Farbvertiefung eintritt, erklären sie zweitens, es scheine kaum ein Zweifel daran

⁸⁾ A. 470, 204 [1929].

¹⁾ IX. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] 123, 235 [1929]; VIII. Mittel.: B. 62, 2078 [1929].

²⁾ J. Lifschitz und G. Girbes, B. 61, 1463 [1928].

möglich, daß das Auftreten der intensiven Carboniumfarbe mit einer Assoziation einhergehe. Da diese Schlußfolgerungen zur Stütze von Farbstoff-Formulierungen des Hrn. Lifschitz und zur Bekämpfung der von dem einen von uns vertretenen Anschauungen herangezogen wurden, ergab sich die Notwendigkeit einer experimentellen Nachprüfung, deren Resultat, wie vorwegnehmend gesagt sei, ist, daß ein Zusammenhang zwischen Assoziation und Farbe nicht ermittelt werden konnte, und daß in Nitro-benzol das ebullioskopisch gefundene Molekulargewicht nicht höher liegt als das kryoskopisch ermittelte.

Kryoskopische Bestimmungen in Nitro-benzol.

Die Messungen geschahen im Beckmann-Apparat mit elektromagnetischem Rührer. Das Nitro-benzol wurde für alle Versuche durch wiederholtes Ausfrieren unter Turbinieren peinlichst gereinigt, dann wurde die Konstante bestimmt.

$[(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot]\text{ClO}_4$, $M = 432.5^3$.

Konzentrat. in Gew.-%	1.0	1.25	1.76
M gef.	241	240	247

Diese Bestimmungen liegen durchschnittlich etwas niedriger als die Zahlen von Lifschitz und Girbes (durchschnittlich 264). Ihre absolute Höhe kann jedoch hier unerörtert bleiben.

Ebullioskopische Bestimmungen in Nitro-benzol.

Diese Mesungen wurden in einem Beckmann-Apparat mit elektrischer Heizung des Innengefäßes vorgenommen, wobei ein Strom von 1.6 bis höchstens 1.8 Ampère zur Verwendung kam, während das im äußeren Mantel befindliche Nitro-benzol mit Gasflamme zum Sieden gebracht wurde. Es ergaben sich für das Trianisyl-carbeniumperchlorat mit dem theoretischen Molekulargewicht 432.5 die Werte: 313, 341, 400, 420, 502 für das M.-G. Trotz ihrer mangelhaften Übereinstimmung untereinander, schienen diese Zahlen zunächst eine Bestätigung der Angaben von Lifschitz und Girbes von dem Zusammenhang von Farbintensivierung und Zunahme der Molekulargröße zu sein.

Es ergab sich nun die Frage: Wie wird sich die Molekulargröße verhalten in Lösungsmitteln, in denen eine Farbintensivierung in der Hitze ausbleibt? Ein solches Lösungsmittel, in dem beim Siedepunkt eine Farbänderung nicht oder nur in sehr geringem Maße auftritt, ist Phenol (Schmp. 43°, Sdp. 183°). In diesem ebenfalls durch Destillation und wiederholtes Ausfrieren gereinigten Lösungsmittel wurden kryoskopische und ebullioskopische Messungen vorgenommen, wobei die oben erwähnten Apparaturen zur Verwendung kamen.

$[\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot]\text{Cl}_4$ $M = 432.5$ kryoskopisch in Phenol.

Konzentrat. in Gew.-%	1.03	1.42	2.02
M gef.	275	299	306

Die ebullioskopischen Messungen im Beckmann-Apparat mit elektrischer Innenheizung wie oben ergeben bei M.-G. (theoret.) 432.5 die Werte 388, 407, 666, 805, III6, also ebenfalls wieder weit auseinanderliegende

³⁾ Weitere kryoskopische Messungen siehe nachstehend.

Zahlen ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Konzentration, die aber gegenüber den Zahlen beim Erstarrungspunkt (deren absolute Höhe schon der Fehlerquellen in Phenol wegen, die gewiß ein zu hohes M.-G. vortäuschen, hierbei unerörtert bleiben soll) ebenfalls ein scheinbares Anwachsen der Molekulargröße in der Hitze erkennen lassen, trotzdem von einer nennenswerten Farbintensivierung hier nicht die Rede sein kann.

War somit bei diesem Salz ein Zusammenhang zwischen Farbe und Molekulargröße in dem von Lifschitz und Girbes angegebenen Sinne nicht zu ermitteln, so blieb doch die scheinbare Zunahme des Molekulargewichts in der Hitze bestehen. Dies würde den Farbstoff-Chemiker weniger interessieren, wenn nicht Lifschitz und Girbes sich zu der Behauptung verstiegen, daß dieses Wachsen des Molekulargewichts in der Hitze auf zunehmender Assoziation des gelösten Salzes beruhe, eine Annahme, die bisher ohne Beispiel ist, da Erhöhung der Temperatur dissoziierend, nicht assoziierend zu wirken pflegt.

Zur Aufklärung dieser Anomalie wurden die ebullioskopischen Messungen in Nitro-benzol mit elektrischer Innenheizung auf die Perchlorate des Mono- und Di-*p*-methoxy-triphenylcarbinols ausgedehnt. Di-*p*-anisyl-phenyl-carbeniumperchlorat ergab bei M.-G. (theoret.) = 402.5 die Zahlen: 465, 1411, also erheblich höhere Anfangswerte als das Trianisylsalz. Ja, in einem Versuch, bei welchem das Sieden über 20 Min. ausgedehnt werden mußte, ergab sich ein kaum ablesbarer *t*-Wert, also ein phantastisch hohes Molekulargewicht. Als nunmehr das am wenigsten beständige der drei Salze das Mono-*p*-methoxy-triphenylcarbeniumperchlorat in derselben Apparatur erhitzt wurde, zeigte sich zwar anfangs eine Erhöhung des Siedepunktes, aber noch während des nur 5 Min. dauernden Versuchs fiel die Quecksilberkuppe herab bis fast auf den Siedepunkt des reinen Nitro-benzols. Es zeigte sich nun, daß alle die Lösungen, auch solche, in denen fast unmeßbar hohe Molekulargewichte vorlagen, zwar mit Benzol, Äther, Petroläther noch unverändertes Perchlorat fallen ließen, daneben aber in größerer oder geringerer Menge eine teerartige Masse enthielten, die den Lösungen einen auch in der Kälte nicht mehr ganz verschwindenden, braunschwarzen Ton gab.

Um den Einfluß des Kochens genau zu ermitteln, wurde nun der folgende Versuch angestellt: Das Molekulargewicht des Tri-*p*-methoxy-triphenylcarbeniumperchlorats wurde in Nitro-benzol kryoskopisch ermittelt. Dann wurde die Lösung in dem Apparat nach Herausnahme des Thermometers 10 Min. bis zum Siedepunkt erhitzt und hierauf nach Abkühlen das Molekulargewicht wieder kryoskopisch ermittelt.

$[(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot]\text{ClO}_4$, M.-G. theoret. 432.5 in Nitro-benzol ($K = 70$).

0.3589 g in 24.6 g Nitro-benzol..	Δt 0.43°	M.-G. gef. 237
nach 10 Min. Sieden	0.41°	249

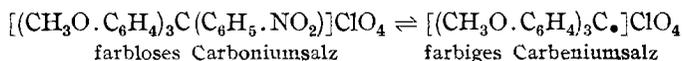
Die hierbei beobachtete Erhöhung der Molekulargröße ist so geringfügig, daß das Salz eine Veränderung durch Erhitzen kaum erlitten haben dürfte, das Salz erscheint bei kurzem Erhitzen als ziemlich beständig, jedenfalls bietet dieser Versuch keine Erklärung für die viel bedeutenderen scheinbaren Molekulargewichts-Erhöhungen, die bei voranstehend beschriebenen Versuchen, bei welchen die Kochdauer oft keine 10 Min. erreichte, beobachtet wurden. Die Ursache dieser konnte vielmehr nur noch in der Art des Erhitzens liegen.

Wie wiederholt angegeben, wurden alle ebullioskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen im Beckmann-Apparat mit elektrischer Innenheizung ausgeführt. Diese wird vermittelt durch einen die Flüssigkeit des Innengefäßes passierenden, also direkt berührenden Platindraht, durch den ein Strom von 1.6–1.8 Ampère ging. Diesem Platin-Kontakt muß die Verharzung beim Kochen und dieser wiederum die scheinbare Erhöhung des Molekulargewichts in der Hauptsache zugeschrieben werden, denn als die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung nunmehr in einem Beckmann-Apparat vorgenommen wurde, in dem die Heizung der Flüssigkeit des Innengefäßes nach dem Prinzip von Landsberger durch einen im äußeren Gefäß erzeugten Dampfstrom von Nitro-benzol, also ohne jede lokale Überhitzung usw. vorgenommen wurde, ergaben sich für das Molekulargewicht der Salze Werte, die nicht wesentlich von den kryoskopisch ermittelten verschieden sind.

Konzentrat. in Gew.-%..	0.75	0.81	0.88	0.91	0.93	1.0	1.0	1.39	1.42	1.87	2.15
M gef.	251	252	233	246	233	217	234	246	227	276	269

Eine Erhöhung des Molekulargewichts findet demnach in der Hitze (Mittel 242) bei diesem Salz nicht statt, und alle hierauf beruhenden Spekulationen zur Erklärung des Farbwechsels sind hinfällig. Selbstverständlich gilt das hier Gesagte nur für das Tri-*p*-methoxy-triphenylcarbeniumperchlorat, welches als das beständigste der drei erwähnten Salze anzusehen ist. Die beiden anderen Perchlorate (Mono- und Di-*p*-anisylsalz) sind so viel unbeständiger, daß gegen Molekulargewichts-Bestimmungen in siedendem Nitro-benzol auch im Beckmann-Landsbergerschen Apparat die größten Bedenken bestehen.

Was nun die Farbänderung angeht, so handelt es sich vermutlich kaum um einen wesentlichen bathochromen Effekt beim Erhitzen, wie dies nach den Angaben von Lifschitz und Girbes, die von einem Farbwechsel von rötlich orange nach tief dunkelrot, fast schwarzrot sprechen, scheinen könnte, sondern lediglich um eine Farbintensivierung, die, wie durch entsprechendes Verdünnen der heißen Lösungen leicht zu ermitteln, bei dem Di- und Trianisylsalz annähernd das Doppelte (bei der Mono-anisylverbindung etwas mehr) der Intensität bei Zimmer-Temperatur erreicht; eine wesentliche Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen ist spektroskopisch nicht erkennbar und wahrscheinlich auch nicht in wesentlichem Maße vorhanden. In dieser Farbintensivierung lediglich den Einfluß der Temperatur-Erhöhung zu sehen, sie also als Thermo-chromie aufzufassen, wäre kaum richtig, da der Farbwechsel in Phenol und besonders in dem höher siedenden Diphenyläther (Sdp. 252⁰) ausbleibt. Eine experimentell positiv begründete Erklärung fehlt also zurzeit. Wenn man aber annimmt, daß in den Nitrobenzol-Lösungen mit der Temperatur sich ändernde Gleichgewichte zwischen Carbonium- und Carbeniumsalzen⁴⁾:



vorliegen, so wäre eine Deutung gegeben, welcher keinerlei bisher bekanntgewordene, experimentelle Tatsachen entgegenstehen.

⁴⁾ vergl. W. Dilthey und R. Dinklage, B. **62**, 1834 [1929].