

**369. Erich Krause und Paul Dittmar:
Valenzchemische Untersuchungen an Metallalkylen der 3. Gruppe
des periodischen Systems: Die Nebenvalenz-Äußerungen der
Aluminiumaryle.**

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. August 1930.)

Bei den halogen-freien metallorganischen Verbindungen fallen die Nebenvalenz-Äußerungen am vollkommensten fort in der vierten Gruppe des periodischen Systems, deren Anfangsglied der Kohlenstoff selbst bildet. Hiergegen streben fast alle übrigen Elementalkyle nach Nebenvalenz-Betätigung. Nicht so gut wie z. B. in der fünften und sechsten Gruppe kennt man die Erscheinungen bei vielen anderen Elementalkylen. Die Komplexbildung in der dritten Gruppe ist in neuerer Zeit bei den Borarylen eingehend bearbeitet worden. Wir haben die Untersuchungen jetzt auf die analogen Aluminium-Verbindungen ausgedehnt, von denen nur das Aluminium-triphenyl bekannt war.

Zur Reindarstellung der Aluminiumaryle, von denen wir außer der Phenylverbindung auch das Tri-*p*-tolyl-aluminium darstellten, benutzten wir als experimentelles Hilfsmittel die früher beschriebene Dreikugel-Apparat¹⁾. Nur so war es möglich, die äußerst luft-empfindlichen Präparate in verlässlich reinem Zustande zu erhalten.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen am äther-freien Tri-*p*-tolyl-aluminium ergaben eine teilweise Assoziation, in ähnlicher Weise, wie dies bei den aliphatischen Aluminium-Verbindungen beobachtet worden ist. Die sehr beständigen, aber luft-empfindlichen Ätherate zeigten, wohl infolge der Absättigung der Nebenvalenzen des Aluminiumaryls durch den Äther, das einfache Molekulargewicht. Es gelang uns, die den entsprechenden Borverbindungen analogen Ammoniakate darzustellen. Sie sind im Gegensatz zu den Borverbindungen sehr luft-empfindlich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Wir beschreiben als erstes die Darstellung des Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherates, weil sich dies wegen seiner verhältnismäßig leichten Schmelzbarkeit am besten handhaben läßt.

Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherat, $(\text{CH}_3^{(4)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Al}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Das als Ausgangsmaterial dienende Di-*p*-tolyl-quecksilber stellten wir auf dem von Nesmejanow²⁾ angegebenen Wege durch Zersetzung des Diazonium-Quecksilberchlorid-Doppelsalzes mit nach Gattermann bereitetem Kupferpulver dar. Vollkommen frei von Halogen (Probe mit Pyridin und Kupfer nach Hein³⁾) erhielten wir das Präparat erst nach längerem Kochen mit Kupferpulver in Gegenwart von Aceton und Ammoniak.

Andere von uns versuchte Darstellungsmethoden für Di-*p*-tolyl-quecksilber erscheinen uns weniger bequem. Die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf *p*-Tolylmagnesiumbromid führte zu einem Gemisch von Ditolyl-quecksilber und Tolyl-quecksilberchlorid, aus dem sich auch durch nochmaliges Eintragen in eine Lösung

¹⁾ E. Krause u. H. Polack, B. 59, 779 [1926].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 178, 300 [1929].

³⁾ Fr. Hein u. K. Wagler, B. 58, 1499 [1925].

von Tolyl-magnesiumbromid das Halogen nicht vollständig entfernen ließ. Auch von einer Zweckmäßigkeit des Verfahrens von F. C. Whitmore und L. F. Hove⁴⁾, die als Ausgangsmaterial *p*-Toluol-sulfochlorid benutzen, konnten wir uns, was das Arbeiten im Laboratoriums-Maßstab betrifft, nicht überzeugen⁵⁾.

Die von E. Krause und H. Polack⁶⁾ angegebene, für die Reinigung von Bortriphenyl benutzte „Dreikugel-Apparatur“ diente hier nicht nur zur Reinigung, sondern auch zur Darstellung des Rohproduktes von Tri-*p*-tolyl-aluminium. Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen:

Man füllt zunächst die Kugeln B und C (vergl. die Abbildung 1. c.) durch das Rohr b zur Hälfte mit trockenem Äther und schmilzt b zu. Dann bringt man von dem Ansatz a aus das reine Ditolyl-quecksilber, sowie das Aluminium in den Kolben A ein. Das Metall wird am besten in Form von kleinen Röllchen aus 0.1 mm starken, ca. 1 cm langen, blanken Blechstreifen verwendet. Wir nahmen etwa das 5-fache der theoretisch erforderlichen Menge. Nunmehr wird das Ansatzrohr a zu einer 4 cm langen Capillare ausgezogen und von hier aus durch wiederholtes Evakuieren und Wieder-Einströmen-Lassen von reinstem Stickstoff die Apparatur luft-frei gemacht. Sobald der Druck infolge der fortschreitenden Abkühlung des Äthers sich bis unter 30 mm Hg erniedrigen läßt, bringt man das Gemisch in der Kugel A bei angeschlossener Pumpe durch Fächeln mit einer ziemlich großen Flamme zur Reaktion. Bei den ersten Anzeichen des Beginns der Umsetzung entfernt man die Flamme und läßt die sehr heftige Reaktion von selbst zu Ende gehen, worauf man sogleich die Capillare zuschmilzt.

Langsames Anwärmen mit einem Heizbade ist nicht ratsam, weil die Reaktion erst oberhalb des Schmelzpunktes der Quecksilber-Verbindung (244⁰) einsetzt, die bei dieser Temperatur im Vakuum schon erheblich flüchtig ist und sich so teilweise der Einwirkung des Aluminiums entzieht. Wegen der Heftigkeit der Reaktion ist es nicht zweckmäßig, mehr als 40 g der Quecksilbertolyl-Verbindung in einem Ansatz zu verarbeiten.

Um die Aluminium-Verbindung zu isolieren, bringt man nach Übergießen von Äther nach A durch Erwärmen auf 40–50⁰ möglichst viel in Lösung (als Ätherat), läßt das feinverteilt beigemengte Quecksilber absetzen und dekantiert die klare, gelblich gefärbte Lösung in die Kugel B ab. Von hier aus wird der Äther durch gelindes Erwärmen unter gleichzeitigem Kühlen von A zurückdestilliert, so daß man mit ihm in gleicher Art einen neuen Anteil des Aluminiumtolyls von den unlöslichen Verunreinigungen abtrennen kann. Wenn sich schließlich alles Tolyl-aluminium in B befindet, wird es von dort, wie vorher von A nach B, jetzt nach C unter Verwendung des in der Apparatur vorhandenen Äthers durch entsprechendes Übertreiben des Äthers und Übergießen der Lösung hinübergelöst; die Mutterlauge wird nach A beseitigt. Um die Substanz rein weiß zu bekommen, muß man das Umkrystallisieren gewöhnlich mehrere Male wiederholen. Dies erfolgt in derselben Apparatur, ohne daß diese inzwischen geöffnet werden muß, durch sinngemäße Verwendung der drei Kugeln. Als besonderer Vorteil des Verfahrens ist hervorzuheben, daß man die Operationen beliebig, selbst auf Monate, unterbrechen kann, ohne daß der Substanz ein Schaden

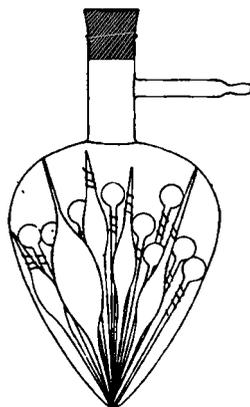
⁴⁾ Organic Compounds of Mercury, Chemical Catalog Comp., New York 1921, S. 181.

⁵⁾ Das für die Versuche benutzte *p*-Toluol-sulfochlorid verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Direktion der Saccharin-Fabrik Fahlberg, List & Co. A.-G.

⁶⁾ 1. c.

geschieht. Ausbeute aus 40 g Ditolyl-quecksilber an rein weißer Substanz, wie wir sie für die Molekulargewichts-Bestimmungen verwendeten, 7 g. Außerdem erhält man noch etwa ebensoviel einer schwach gelb gefärbten zweiten Krystallisation, in der Verunreinigungen sich analytisch nicht bemerkbar machten.

Um die Substanz bequem handhaben zu können, füllt man sie auf eine größere Anzahl von Glas-Ampullen, die in Form und Größe dem Verwendungszweck angepaßt sind. Da die Verbindung mit Spuren Luft-Sauerstoff schnell reagiert, verkleinert man vor dieser Operation ihre Oberfläche durch Schmelzen im Ölbad von etwa 150° und Erstarrenlassen⁷⁾. Dann legt man an die beiden Capillaren nach Einritzen Vakuum, bricht sie im Schlauch ab und füllt die ganze Apparatur mit Stickstoff. Nun sprengt man zuerst den Kolben, der die reinste Fraktion enthält, 3 cm über dem Ansatz ab (mit dem an der sofort zu verschließenden Apparatur verbleibenden Kolben mit der zweiten Krystallisation verfährt man später genau so). In den abgesprengten Kolben, durch dessen Ansatzrohr man in der Zwischenzeit Stickstoff strömen läßt, bringt man eine zur Aufnahme der ganzen Menge ausreichende, vorher mit Stickstoff gefüllte, zweistielige, einseitig zugeschmolzene Ampulle, verschließt ihn und evakuiert. Jetzt wird die Substanz geschmolzen und mit Stickstoff in die Ampulle gedrückt. Aus dieser läßt sie sich nach Öffnen der oberen Capillare in einem geeigneten Gefäß (s. Abb.) in ganz analoger Weise auf die kleineren Ampullen umfüllen. Bevor das Präparat in den Ampullen erstarrt, dreht man das Gefäß um, weil die sonst in den Capillaren krystallisierende Substanz beim späteren Zuschmelzen hindert.



Die für quantitative Zwecke bestimmten Ampullen, die leer und nach dem Füllen samt den dazugehörigen, abgezogenen Capillaren-Stückchen gewogen werden, wurden durch verschieden oft eingekerbte, um die Capillaren gewundene Stücke dünnen Aluminium-Drahtes gezeichnet.

Zur Aluminium-Bestimmung wurde die Ampulle in einer Platinschale unter reinem, zur vorläufigen Fernhaltung der Luft zum Sieden erhitztem Benzol geöffnet. Nach dem Herauslösen des Inhalts wurde 90-proz. Alkohol zugegeben, eingedampft und verglüht. Das Glühen wurde nach Befeuchten mit Wasser wiederholt. Die Verbrennung gelang im feuchten Luftstrom unter Verzicht auf die Wasserstoff-Bestimmung.

0.1384 g Sbst.: 0.4050 g CO₂. — 0.4680 g Sbst.: 0.0677 g Al₂O₃.

C₂₈H₃₁OAl (374.2). Ber. C 80.17, Al 7.21. Gef. C 79.81, Al 7.65.

Der gefundene Aluminium-Gehalt würde wie der von S. Hilpert und G. Grüttners⁸⁾ beim Aluminiumtriphenyl-Ätherat angegebene Wert besser für ein Ätherat 4AlR₃ + 3(C₈H₉)₂O passen⁹⁾. Nach dem Ergebnis der Molekulargewichts-Bestimmungen scheinen jedoch konstante Analysen-Fehler die kompliziertere Formel vorzutauschen.

⁷⁾ Die Verbindung hat — wie auch die entsprechende Phenylverbindung — die bei organischen Stoffen nicht eben häufige Eigenschaft, sich beim Erstarren auszu dehnen, so daß die gebildete Krystalldecke beim Fortschreiten des Krystallisationsvorganges bricht und flüssige Substanz hervorsprudelt. Aus diesem Grunde müssen auch die Aufbewahrungs-Ampullen so bemessen werden, daß sie nur teilweise von der flüssigen Substanz angefüllt werden.

⁸⁾ B. 45, 2831 [1912].

⁹⁾ E. Krause u. B. Wendt, B. 56, 467 [1923].

Der direkte Nachweis des Äthers in der Verbindung ließ sich auf folgende Weise führen: Das verlängerte Ansatzrohr eines kleinen Destillierkolbens wurde U-förmig gebogen und auf beiden Seiten der Biegung zur Capillare verengt. In dem Kolben wurde eine größere Menge der Substanz im Vakuum geschmolzen und durch eingesaugte Luft unter gewöhnlichem Druck vollkommen zersetzt. Nun wurde evakuiert, während das U-Rohr mit flüssiger Luft abgekühlt wurde. Hierbei schied sich an der gekühlten Stelle eine weiße Krystallmasse ab. Nach 15 Min. wurde das gebogene Stück des Ansatzrohres an den ausgezogenen Stellen unter Vakuum abgeschmolzen und mit dem inzwischen flüssig gewordenen Inhalt gewogen. Die Flüssigkeit ließ sich nach dem Öffnen des Rohres mit Sicherheit an Geruch und Siedepunkt sowie an der Bildung der Oxoniumverbindung mit salzsaurer Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung als Äther erkennen. Der Versuch ergab auch quantitativ ein befriedigendes Resultat: 2.430 g Stbst. lieferten 0.50 g Äther, während sich 0.48 g berechnen.

Das reinste, von uns erhaltene Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherat schmolz bei 125° (unkorr.). Um das Verhalten bei höherer Temperatur zu prüfen, erhitzen wir eine größere Probe des Präparates in einem unter Hochvakuum zugeschmolzenen Rohr. Zur Messung der Temperatur wurde ein zweites Rohr mit einem unter denselben Bedingungen eingeschmolzenen Thermometer in dasselbe Heizbad gehängt. Bei 152° begann die Verbindung sich allmählich gelb zu färben; bei 228° ließ sich an den kälteren Teilen des Rohres eine farblose Flüssigkeit beobachten, die beim Erkalten zu den Krystallen des Ätherates erstarrte. Schließlich zeigte die Substanz bei etwa 275° Siedebewegungen unter Braunfärbung und beginnender Zersetzung.

Das Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherat entfärbt benzolische Jodlösung auch in der Kälte augenblicklich, und zwar verbraucht ein Mol Aluminiumverbindung zunächst nur zwei Atome Jod. Darüber hinaus zugegebenes Jod wird auch bei 80° nur sehr langsam entfärbt.

Die unter Luft-Ausschluß in einem langhalsigen Kolben bei gelinder Wärme in Benzol gelöste Einwaage von 0.1112 g verbrauchte bei Titration im Stickstoff-Strom bis zur bleibenden Rotfärbung 5.90 ccm n_{10} -benzolische-Jodlösung, während sich 5.94 ccm berechnen.

Äther-freies Tri-*p*-tolyl-aluminium, $(\text{CH}_3^{(4)}.\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Al}$.

Zur Reindarstellung dieses Präparates kann man — ähnlich übrigens auch bei der Phenylverbindung — nicht von dem Ätherat ausgehen, weil dieses auch im Vakuum den Äther erst bei einer Temperatur abgibt, bei der bereits teilweise Verharzung stattfindet. Man muß deshalb von vornherein die Verwendung von Äther vermeiden. Die Darstellung gestaltet sich analog wie bei dem Ätherat, nur füllt man die Apparatur anstatt mit Äther mit Benzol. Das Präparat ist in Benzol leicht löslich; es krystallisiert bei genügend langsamem Eindunsten in bis zu 5 mm großen, unregelmäßig sechseitigen Tafeln von Monoklinem Habitus. Da die Löslichkeit in Benzol für die vollständige Reinigung zu groß ist, bewirkten wir die endgültige Reinigung des Präparates durch Waschen mit Petroläther, nachdem zuvor das Benzol aus der Apparatur herausdestilliert war. Das äther-freie Produkt ist ein weißes, krystallines Pulver, das sich an der Luft ähnlich dem Ätherat rasch zersetzt.

0.5570 g Stbst.: 0.0965 g Al_2O_3 . — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Al}$ (300.14). Ber. Al 8.99. Gef. Al 9.17.

Es erschien uns interessant, die Bildung des Ätherates aus dem äther-freien Präparat zu verfolgen. 0.4243 g äther-freie Substanz wurden unter Luft-Abschluß mit überschüssigem Äther versetzt. Die Äther-Aufnahme offenbarte sich durch eine starke

Volumen-Vermehrung der Substanz, sowie durch Reaktionswärme, die wir nach einer ungefähren Bestimmung auf etwa 20 Cal/Mol schätzen. Nach dem Entfernen des überschüssigen Äthers im Vakuum ergab sich eine Gewichtszunahme von 0.1033 g (ber. für 1 Mol. Äther 0.1048 g). Das Ätherat stimmte im Schmelzpunkt mit dem früher dargestellten Präparat überein.

Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ammoniakat, $(\text{CH}_3^{(4)}.\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Al}, \text{NH}_3$, scheidet sich beim Sättigen der ätherischen Lösung des Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherates mit luft-freiem, trockenem Ammoniak (aus über Natrium-Metall kondensiertem flüssigem Ammoniak abdestilliert) fast augenblicklich in äußerst feinen, seidenglänzenden Nadelchen ab. Der Niederschlag wurde auf die schon früher bei der Darstellung der Bortriaryl-Anlagerungsverbindungen¹⁰⁾ bewährte Art unter Luft-Ausschluß abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: sehr leichte, schneeweiße Flocken, leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

Schon beim Kochen der Benzol-Lösung dissoziiert das Ammin merklich unter Abgabe von Ammoniak. Bei Luft-Zutritt zu der Lösung tritt sofort völlige Zersetzung ein, wobei Ammoniak abgespalten und Tonerde ausgeschieden wird, ebenso beim Zugeben von wäbrigem Alkohol. Auch in fester Form wird die Substanz durch Luft-Sauerstoff alsbald zerstört. Beim Erhitzen beginnt die Substanz gegen 120° zu schwinden. Der weiße Rückstand färbt sich bei höherer Temperatur allmählich gelb, schließlich braun und schwarz, ohne zu schmelzen.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde mit 30-proz. Lauge destilliert: 0.2080 g Sbst.: 6.10 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — Ber. N 4.42. Gef. N 4.11.

In genau derselben Weise wie das Aluminium-tri-*p*-tolyl konnten wir auch das von Hilpert und Grüttner¹¹⁾ zuerst beschriebene

Triphenyl-aluminium, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}$,

bzw. sein Ätherat sehr sauber und bequem darstellen und auf den für unsere Molekulargewichts-Bestimmungen nötigen Reinheitsgrad bringen.

Bei der Titration mit benzolischer Jodlösung wurden — wie bei der Tolyilverbindung — zunächst¹²⁾ nur 2 Atome Jod pro Mol aufgenommen: 0.4480 g Sbst. verbrauchten 27.5 ccm n_{10} -benzolische-Jodlösung (ber. 27.0 ccm).

Das Aluminiumtriphenyl diente uns zur Gewinnung von

Triphenyl-aluminium-Ammoniakat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}, \text{NH}_3$.

Dieses Ammin ist in Äther viel leichter löslich als die entsprechende Tolyilverbindung; es krystallisiert erst beim starken Einengen der ätherischen Lösung in rosettenförmig angeordneten Nadeln, die schließlich blättrige Krusten bilden. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. Gegen Sauerstoff ist das Ammoniakat ebenso empfindlich wie die Tolyilverbindung. Es schmilzt bei 112° (unkorr.) unter Gas-Entwicklung, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und zersetzt sich schließlich unter Braunfärbung, im Gegensatz zum Erhitzungsprodukt des Ätherats, das bei 196—200° schmilzt.

0.2158, 0.5192 g Sbst.: 7.60, 18.33 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — Ber. N 5.09. Gef. N 4.93, 4.95.

¹⁰⁾ E. Krause u. P. Nobbe, B. 68, 934 [1930].

¹¹⁾ B. 45, 2828 [1912]. ¹²⁾ vergl. indessen S. Hilpert u. G. Grüttner, l. c.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Die Messungen wurden in den von uns bei der Untersuchung der Boraryle benutzten Apparaturen¹³⁾ ausgeführt. Die etwas größere Toleranz gegenüber offensichtlichen Versuchsfehlern erscheint uns durch die experimentellen Schwierigkeiten ausreichend begründet.

Äther-freies Tri-*p*-tolyl-aluminium, (*p*-C₇H₇)₃Al.

Kryoskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1000	—	0.065	0.0133	355.8	
0.1272	—	0.094	0.0170	313.0	
0.2667	22.05	0.149	0.0355	414.0	300.1
0.2800	—	0.125	0.0373	518.1	
0.2842	—	0.128	0.0378	513.5	

Ebullioskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.1774	12.18	0.070	0.0395	487.5
0.1636	9.69	0.091	0.0458	434.6
0.1689	9.13	0.091	0.0502	476.0

Das Molekulargewicht liegt also zwischen dem einfachen und dem doppelten Wert. Die Nebenvalenz sucht sich hier durch Polymerisation zu befriedigen.

Triphenyl-aluminium-Ätherat, (C₆H₅)₃Al, (C₂H₅)₂O.

Kryoskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.2187	26.46	0.129	0.0219	326.8	
0.2715	26.46	0.160	0.0272	327.1	
0.5591	35.28	0.240	0.0421	337.1	332.2
0.4300	26.46	0.238	0.0432	348.2	

Ebullioskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.1016	11.07	0.076	0.0225	310.4
0.2610	9.82	0.199	0.0651	343.1
0.2864	8.74	0.244	0.0803	345.1
0.4283	9.69	0.365	0.1084	311.3

Aus den Bestimmungen ergibt sich, daß eine Neigung zu Assoziation bei der äther-haltigen Verbindung nicht besteht. Gleichzeitig ist erwiesen, daß 1 Mol. Triphenyl-aluminium 1 Mol. Äther anlagert, da bei einer komplizierteren Zusammensetzung das Molekulargewicht entsprechend größer gefunden werden müßte.

¹³⁾ vergl. die Mitteil. im September-Heft, B. 63, 2347 [1930].

Tri-*p*-tolyl-aluminium-Ätherat, $(C_7H_7)_3Al, (C_2H_5)_2O$.

Kryoskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ^0	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.4451	22.05	0.318	0.0476	335.3	374.2

Ebullioskopisch:

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ^0	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.3323	9.60	0.249	0.0753	357.1
0.4218	9.13	0.328	0.1005	361.9

Offenbar liegen die Verhältnisse hier wie bei der Phenylverbindung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

370. Julius v. Braun und August Friedsam: Hafffestigkeit organischer Reste (VII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 18. August 1930.)

In der V. Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Einführung von Halogen die Bindungsfestigkeit des Benzyl-Restes an den Stickstoff erhöht, daß das Jod mehr festigend als das Brom, das Brom mehr festigend als das Chlor wirkt, und daß endlich die Halogen-Substitution in *ortho*-Stellung zu CH_2 sich mehr festigend als die *meta*-Substitution bemerkbar macht und die *meta*-Substitution wiederum wirksamer als die *para*-Substitution ist. Mit anderen Worten: die bindungsfestigende Wirkung der drei genannten Halogene nimmt ab mit ihrem Atomgewicht und mit ihrer Entfernung von Stickstoff. Es war in Anbetracht dieser einfachen Gesetzmäßigkeit von besonderem Interesse auch das vierte Halogen, das Fluor, in den Kreis der Untersuchung hineinzubeziehen, und die schöne, in den letzten Jahren von Schiemann ausgearbeitete Methode zur Gewinnung aromatischer Fluorverbindungen hat uns erlaubt, in genügender Menge und Mannigfaltigkeit ein Material darzustellen, das uns die Klärung der Frage nach dem vom Fluor ausgeübten Einfluß ermöglicht hat.

Unter Berücksichtigung der vom Chlor, Brom und Jod ausgeübten Wirkung war zwar zu erwarten, daß das *p*-Fluor-benzyl vom Stickstoff weniger fest als das *p*-Chlor-benzyl, fester dagegen als das Benzyl gebunden werden würde; indessen bietet bekanntlich die Chemie des Fluors so viel Eigentümlichkeiten, daß wir auch mit einer Abweichung von diesem scheinbar klar vorgeschriebenen Verhalten rechnen mußten. Eine solche Abweichung trat in der Tat in die Erscheinung: in seinem Einfluß auf die Bindungsfestigkeit des Benzyls an den Stickstoff erweist sich *p*-ständiges Fluor dem Wasserstoff ungefähr gleich: bei Anwesenheit von $C_6H_5 \cdot CH_2$ — und $F(p)$. $C_6H_4 \cdot CH_2$ — werden beide Reste durch $Br \cdot CN$ vom N in fast gleichem Betrage abgelöst, und wie bei gleichzeitiger Anwesenheit von $C_6H_5 \cdot CH_2$ — und

¹⁾ A. 440, 249 [1926].