

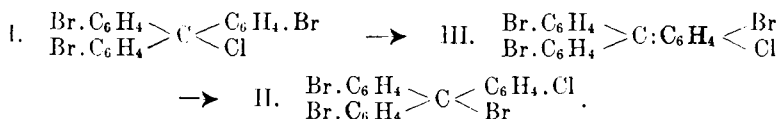
58. M. Gomberg: Über Triphenylmethyl.

[XVII. Mitteilung: Tautomerie in der Triphenylmethan-Reihe.]

(Eingegangen am 11. Januar 1909)

In der vorausgegangenen Mitteilung über Triphenylmethyl¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß Triphenyl-carbinolchlorid und seine Analogen in zwei Formen existieren, und zwar in einer benzoiden und einer chinoiden Modifikation: Im benzoiden Zustand befinden sich die Chloride, wenn sie in den gewöhnlichen organischen Solvenzien gelöst sind, im chinoiden, wenn sie in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst sind. Ferner habe ich schon gezeigt, daß die normalen Carbinolsulfate in allen Lösungsmitteln, wie auch in trockenem Zustande die chinoiden Konstitution besitzen. Als wichtigste Schlußfolgerung aus allen diesen experimentellen Beobachtungen ergab sich die Tatsache, daß bei den sämtlichen, hier in Rede stehenden Verbindungen chinoider Struktur und Gefärbtsein Hand in Hand gehen und zu einander im Verhältnis von Ursache und Wirkung stehen.

Inzwischen sind verschiedene Mitteilungen erschienen, in welchen gegen diese Auffassung Bedenken geltend gemacht werden. Baeyer²⁾ hält seine frühere Anschauung aufrecht, daß »Halochromie« vorliege, und stützt sich hierbei auf die Tatsache, daß die Doppelsalze der Triphenylcarbinolchloride mit den Metallhaloiden nicht das Verhalten zeigen, welches, seiner Ansicht nach, von ihnen zu erwarten wäre, wenn sie wirklich eine chinoiden Formel besäßen. Tschitschibabin³⁾ ist es nicht gelungen, durch Verdampfen einer Lösung des Carbinolhaloids I. in flüssigem Schwefeldioxyd das Carbinolhaloid II. zu erhalten, das aus dem ursprünglichen Salz entstehen sollte, falls letzteres im Schwefeldioxyd in der Form des Chinocarboniumsalzes III. anzunehmen wäre:



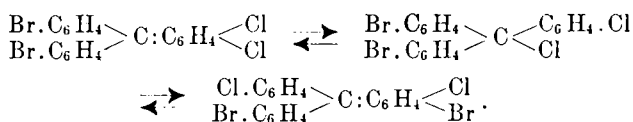
Aus diesen Ergebnissen ziehen beide Autoren den Schluß, daß die Carbinolhaloide in chinoider Form nicht existieren. Da jedoch die von Baeyer und Tschitschibabin erhaltenen Resultate ausschließlich negativer Natur sind, so kommt ihnen — meiner Auffassung nach — selbstverständlich keine entscheidende Beweiskraft zu. Denn negative Ergebnisse können, selbst wenn sie noch so zahlreich

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1847 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 3083 [1907].

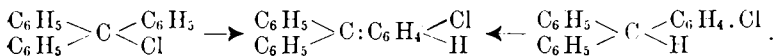
³⁾ Diese Berichte **40**, 3965 [1907].

sind, doch nicht auch nur wenige experimentell festgestellte Resultate positiver Art aus der Welt schaffen. Außerdem läßt sich nachweisen, daß die von Baeyer beschriebenen, an sich korrekten Beobachtungen sehr gut mit der Auffassung in Einklang gebracht werden können, daß die fraglichen Doppelsalze chinoide Konstitution haben. Ferner läßt sich zeigen, daß die Versuche von Tschitschibabin, selbst wenn sie einwandfrei wären, doch nicht notwendigerweise gegen die Annahme sprechen, daß die in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Carbinolhaloide Chinocarboniumsalze darstellen.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß aus ein und demselben Carbinolchlorid zwei verschiedene chinoide Formen entstehen können, sobald man dasselbe in flüssigem Schwefeldioxyd aufnimmt; z. B.:

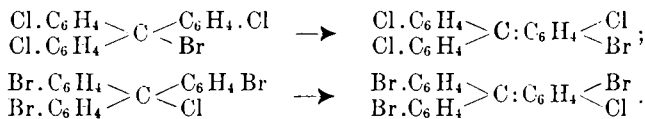


Weiterhin²⁾ wies ich dann nach, daß (infolge von Tautomerisation) derselbe chinoide Körper resultieren kann, wenn zwei verschiedene Verbindungen sich mit Metallhaloiden vereinigen:



Ich schrieb damals: »Es wurden dann auch Versuche in dieser Richtung angestellt, die auf die Darstellung von Doppelsalzen mit Metallhaloiden hinausliefen, bei deren Bildung sowohl eine Tautomerisation des Kohlenwasserstoffs, als auch des Carbinolchlorids eintreten mußte.«

Baeyer hat versucht, mit Hilfe von Eisenchlorid zwei verschiedene Carbinolhaloide zu tautomerisieren, wobei ihn der Gedanke leitete, daß z. B. in den folgenden beiden Fällen dasselbe chinoide Ringsystem entstehen mußte:



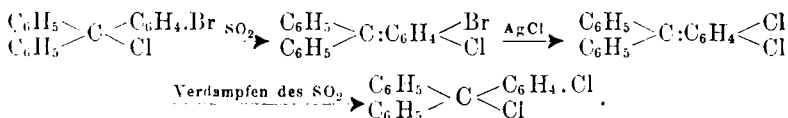
Er bemerkt bei dieser Gelegenheit: »Gomberg hätte sich eine große Mühe sparen können« usw., hat aber hierbei wahrscheinlich die Tatsache übersehen, daß sich sein Verfahren lediglich durch die von ihm gewählten Substanzen von einem älteren Versuch unterscheidet,

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1865 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 1867 [1907].

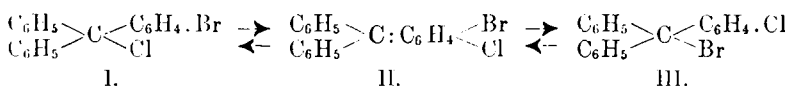
den ich selbst bereits beschrieben hatte. In einer späteren Abhandlung beabsichtige ich zu zeigen, daß Baeyers Resultate nicht notwendigerweise der Auffassung widersprechen, die Carbinolhaloide seien in der Form von Doppelsalzen chinoid konstituiert.

Tautomerisation mit Hilfe von Schwefeldioxyd.

Die Hypothese, daß die Carbinolchloride in flüssigem Schwefeldioxyd eine chinoide Konstitution haben, gründete sich unter anderem auf das Verhalten der in *p*-Stellung bromierten Carbinolchloride. Verbindungen dieser Art bleiben in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ungefärbt und reagieren nicht mit Silberchlorid, während sie in flüssigem Schwefeldioxyd sämtlich gefärbt erscheinen und sich hierin mit Silberchlorid umsetzen, wobei sie quantitativ das Brom gegen Chlor austauschen:



Das gefärbte chinoide Tautomere II. eines bromierten Carbinolchlorids muß in flüssigem Schwefeldioxyd augenscheinlich im Gleichgewicht stehen mit den beiden ungefärbten benzoiden Formen I. und III.:



Wird die Schwefeldioxydlösung entweder so weit abgekühlt oder eingedunstet, daß die Krystallisation beginnt, so ist die sich ausscheidende Substanz farblos und weist alle Kennzeichen eines benzoiden Carbinolhaloids auf. In dem Maße, wie die Abscheidung des festen Körpers zunimmt, muß dann das Gleichgewicht zwischen der chinoiden und der benzoiden Modifikation gestört werden, und dieser Umstand wird zur Bildung immer größerer Mengen der benzoiden Form Anlaß geben. Ob sich indessen die eine (I) oder die andere (III) der beiden möglichen benzoiden Verbindungen in festem Zustand ausscheidet, wird natürlich von der relativen Löslichkeit dieser beiden Isomeren bei der Krystallisationstemperatur abhängig sein, ferner davon, wieviel Substanz auskrystallisiert, und vor allem von dem Grade, bis zu welchem bei der gegebenen Krystallisationstemperatur die Tautomerisation vor sich geht. Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß die Versuchsbedingungen zufällig so gewählt worden sind, daß sie fast ausschließlich die Krystallisation des Carbinolchlorids begünstigen, während sich umgekehrt unter anderen Bedingungen

wiederum nur das Carbinolbromid abscheiden wird. Die Rückbildung des ursprünglichen Carbinolchlorids ist augenscheinlich kein Beweis gegen die Annahme, daß, bevor das Eindampfen der Lösung stattfand, in dieser tatsächlich Chinocarboniumsalz vorhanden war; denn das Auftreten eines solchen Carbinolchlorids ist nur eine der beiden möglichen Folgen, welche durch die Chinoid-Hypothese vorausgesagt werden. Wenn aber andererseits der beim Verdampfen des Lösungsmittels gewonnene feste Körper sich als ein Gemisch erweisen sollte, in welchem nicht nur das ursprüngliche Carbinolchlorid, sondern auch gewisse Mengen des entsprechenden Carbinolbromids vorhanden sind, so hätten wir damit einen sehr starken Beweis zugunsten der Chinoid-Hypothese gewonnen.

Tschitschibabin hat nun bereits Versuche in dieser Richtung angestellt und hierbei gefunden, daß beim Verdampfen des Schwefeldioxyds ausschließlich das Carbinolchlorid abgeschieden wird. Meine eigenen Versuche in der gleichen Richtung haben aber gerade zu dem entgegengesetzten Ergebnis geführt und liefern, wie soeben auseinandergesetzt wurde, deshalb eine sehr wichtige Stütze für die Chinoid-Theorie.

Einwirkung des Schwefeldioxyds auf das Tri-*p*-bromphenyl-chlormethan.

Die Arbeitsweise bestand bei diesem und den folgenden Versuchen darin, daß eine abgewogene Menge Carbinolchlorid in ein trocknes Einschmelzrohr gebracht, dann das Rohr ausgezogen und in eine Kältemischung gestellt wurde. Hiernach wurde reines, unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknetes Schwefeldioxyd in das Rohr eingeleitet, bis die erforderliche Menge (ungefähr 30—50 ccm) kondensiert war. Alsdann wurde das Rohr zugeschmolzen und blieb nun entweder bei Zimmertemperatur stehen oder wurde im Thermostaten 1 oder 2 Tage hindurch auf 45—55° erwärmt. Hatten sich nach dem Abkühlen Krystalle ausgeschieden, so wurde das flüssige Schwefeldioxyd von diesen abgegossen und dann in einem Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Die Krystalle im Rohr und die beim Verdunsten des Schwefeldioxyds erhaltenen festen Substanzen wurden getrennt von einander zur Analyse gebracht. In den Fällen, wo sich im Rohr keine Krystalle abgeschieden hatten, ließ man das gesamte Schwefeldioxyd verdunsten und analysierte dann den auf diesem Wege erhaltenen Rückstand. Als Regel galt hierbei, daß die entstandenen Produkte ohne voraufgehendes Umkrystallisieren analysiert wurden. Einige Male erwies es sich jedoch als notwendig, den Rückstand, der beim Verdunsten des Schwefel-

dioxyds hinterblieben war, in niedrig siedendem Petroläther aufzunehmen, von geringen Mengen einer flockigen, amorphen, gefärbten Substanz abzufiltrieren und dann das Filtrat von neuem bis zur Krystallisation einzuengen.

Die Analysen wurden in der Weise durchgeführt, daß die krystallinische Masse in einem Gemisch von Äther und Alkohol aufgenommen und das hydrolysierbare Carbinol-Halogen dann mit Silbernitrat gefällt wurde. Hierbei konnte gewöhnlich bereits die Färbung der beim Einfallen der ersten Tropfen Silbernitratlösung entstehenden Niederschläge als ein gutes Erkennungsmittel dafür dienen, ob hydrolysierbares Brom vorhanden war oder nicht. Das Gemisch von Silberchlorid und -bromid wurde nach dem Wägen in einem Chlorstrom erhitzt. Auf diesem Wege ließen sich die relativen Mengen von Chlor und Brom feststellen. Es ist klar, daß, selbst wenn das »Carbinol«-Chlor mit dem »Ring«-Brom teilweise oder gar vollständig seinen Platz getauscht hat, doch der Gesamtbetrag an hydrolysierbarem (Carbinol-)Halogen nicht mehr als 1 Atom ausmachen kann.

Der folgende Versuch wurde von Hrn. Dr. Cone und mir ausgeführt, bevor die Mitteilung von Tschitschibabin erschienen war: Ungefähr 5 g Tri-*p*-bromphenyl-carbinolchlorid wurden mit 10 ccm flüssigem Schwefeldioxyd in ein Rohr eingeschlossen und blieben dann bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei wechselten die Krystalle allmählich ihre Form, und nach dem Verlauf von ungefähr 10 Wochen erschien die Flüssigkeit vollkommen erfüllt von großen, rhomboedrischen oder kubischen Krystallen, die an die Stelle der anfänglich vorhandenen, nadelartigen Formen des ursprünglichen Carbinolchlorids getreten waren. Die analytische Bestimmung des hydrolysierbaren Halogens gab folgendes Resultat:

0.1325 g Sbst.:	0.0493 g AgCl + AgBr,	die 0.0062 g AgCl ergaben.
$C_{19}H_{12}Br_3Cl$	Ber. labiles Chlor, 1 Atom 6.88, labiles Brom, 1 Atom 15.52.	
Gef.	» » 1.16, » » 13.83.	

Bereits dieser allererste Versuch lieferte einen positiven Beweis dafür, daß die Isomerisation des Carbinolchlorids zum Carbinolbromid möglich war; das Ergebnis wurde dann durch die folgenden Experimente durchaus bestätigt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde in verdünnten Lösungen gearbeitet: 0.5—0.6 g des Carbinolchlorids wurden in 30 ccm flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und die klare Lösung dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit ließen die Flüssigkeiten keine Krystallausscheidung erkennen; als die Röhren aber in eine Kältemischung eingetaucht wurden, setzten sich beträcht-

liche Mengen von Krystallen. — weiße, lange Nadeln — ab. Die Analysen zeigten, daß wir es mit Gemischen von Carbinolchlorid und -bromid zu tun hatten. In der nachstehenden Tabelle 1. sind die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Resultate summarisch zusammengestellt. In der letzten Kolumne dieser Tabelle sind die relativen Mengen von hydrolysierbarem Chlor und Brom als Bruchteile eines Atoms berechnet; hieraus ergeben sich gleichzeitig die relativen Beiträge an ursprünglichem Carbinolchlorid und dem isomeren Carbinolbromid, das aus dem ersteren infolge von Tautomerisation hervorgegangen war.

Tabelle 1.

Mit flüssigem Schwefeldioxyd wurde geschüttelt	Hydrolysierbares Halogen				Hydrolysierbares Halogen gef. und umger. in Bruchteile eines Atomgewichts	
	Chlor		Brom			
	Gef.	Ber. im Car- binolchlorid	Gef.	Ber. im iso- meren Car- binolbromid		
	Tage	%	%	%	%	Chlor
6	4.68	6.88	4.60	15.52	0.680	0.297
8	3.99	6.88	6.65	15.52	0.580	0.428
9	4.90	6.88	4.20	15.52	0.713	0.270
10	3.51	6.88	7.62	15.52	0.491	0.505
10	2.92	6.88	8.49	15.52	0.425	0.547

Aus den oben mitgeteilten Versuchen ist ersichtlich, daß Zimmer-temperatur und schnelles Krystallisieren aus Schwefeldioxyd nur eine partielle Isomerisation zur Folge haben. Die nächste Versuchsreihe wurde deshalb unter anderen Bedingungen durchgeführt: Es wurden ungefähr 3 g des Carbinolchlorids mit 30 ccm flüssigem Schwefeldioxyd in das Rohr eingeschlossen, das Gemisch auf 50—55° erhitzt, damit alles Chlorid in Lösung ging, und dann 1 oder 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Als man die Röhren dann langsam im Thermostaten auf 0° abkühlen ließ, schied sich nahezu sämtliches Carbinol-Haloid (2.6 g) in großen, farblosen, durchsichtigen Prismen ab, deren Menge sich kaum vermehrte, als unter Zuhilfenahme einer Kältemischung noch weiter abgekühlt wurde. Gelegentlich erschienen die Krystalle leicht rot gefärbt, was wahrscheinlich auf die Wirkung von Spuren Schwefelsäure zurückzuführen ist, die aus der schwefligen Säure durch Oxydation entstanden sein mögen. Durch wenige Tropfen Äther ließ sich die Färbung beseitigen.

Die Analysen wurden gewöhnlich mit den auf diesem Wege gewonnenen Krystallen direkt ausgeführt; nur in wenigen Fällen wurde das Material zuvor noch aus wenig Petroläther umgelöst.

Tabelle 2.

Mit flüssigem Schwefeldioxyd wurde geschüttelt	Schmelz- punkt des kry- stallini- schen Rück- standes	Hydrolysierbares Halogen				Hydrolysierbares Halogen gef. und umger. in Bruchteile eines Atomgewichts	
		Chlor		Brom			
		Gef.	Ber. im Carbinol- chlorid	Gef.	Ber. im isomeren Carbinol- bromid	Chlor	Brom
		o	%	%	%		
Tage		%	%	%	%		
2	170—5	1.00	6.88	12.79	15.52	0.146	0.824
2	170—5	0.81	6.88	13.07	15.52	0.118	0.842
3	172—4	1.60	6.88	11.93	15.52	0.233	0.769
3	172—6	1.50	6.88	11.93	15.52	0.218	0.769

Aus obigen Versuchen geht klar hervor, daß die Isomerisation bis 85 % des ursprünglichen Carbinol-Haloids erreichen kann. Die durch den Isomerisationsprozeß entstandenen Carbinolbromide wurden nunmehr hinsichtlich des in ihnen vorhandenen Betrages an Gesamthalogen analysiert; der leitende Gesichtspunkt hierbei war, zu ermitteln, ob etwa das ursprünglich in hydrolysierbarer Form vorhandene Chlor durch Eindringen in einen der drei Benzolringe nun nicht mehr hydrolysierbar geworden war. Zu dieser Feststellung dienen die Substanzen, die bei den letzten drei Versuchen der Tabelle 2. erhalten worden waren. Die Bestimmung des Gesamthalogens gelang durch Veraschen der Substanzen in Gegenwart von Soda. Zog man dann von der so gefundenen Zahl den zuvor ermittelten Betrag an hydrolysierbarem Halogen ab, so ergab sich die Menge des in der betreffenden Probe anzunehmenden »Ring«-Halogens.

Tabelle 3.

»Ring«-Halogen					
Chlor			Brom		
Gef.	Berechnet		Gef.	Berechnet	
	im Carbinol- chlorid	im isomeren Carbinol- bromid		im Carbinol- chlorid	im isomeren Carbinol- bromid
%	%	%	%	%	%
6.11	0.00	6.88	32.86	46.56	31.04
5.08	0.00	6.88	34.33	46.56	31.04
5.41	0.00	6.88	32.87	46.56	31.04

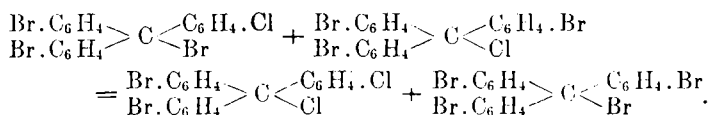
Darstellung von *p, p'*-Dibrom-*p''*-chlor-triphenylcarbinolbromid mit Hilfe der Grignardschen Reaktion.

In der Tabelle 2. sind die Schmelzpunkte der gemischten Halolide angeführt, die sich beim Abkühlen der Schwefeldioxydlösung ausgeschieden hatten. Die Produkte aus solchen Versuchen, bei welchen die Isomerisation einen sehr hohen Grad erreicht hatte, wurden mehrmals aus Petroläther ungelöst; sie waren dann scheinbar homogen und stellten vollkommen weiße, krystallinische Körper dar, deren Schmelzpunkt ebenfalls ziemlich konstant bei 176—178° lag. Die Analyse wies jedoch nach, daß die Substanz nicht reines *p, p'*-Dibrom-*p''*-chlor-triphenylcarbinolbromid war, sondern stets mehr Brom und weniger Chlor enthielt, als berechnet wurden (vergl. auch Tabelle 3).

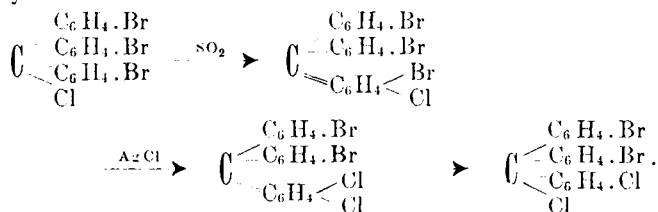
Das reine Carbinolbromid wurde schließlich zu Vergleichszwecken aus dem Carbinol dargestellt, das seinerseits unter Benutzung des Grignardschen Verfahrens gewonnen war ¹⁾. Der Schmelzpunkt des nunmehr völlig einheitlichen Bromids lag bei 174°. Das Gemisch der beiden Bromide, von welchen das eine mit Hilfe der Grignardschen Reaktion, das andere aber durch Tautomerisation gewonnen worden war, verflüssigte sich zwischen 174° und 177°. Die Beimischung, die in der durch Tautomerisation erhaltenen Substanz anzunehmen war, muß deshalb von analoger Konstitution sein und ungefähr den gleichen Löslichkeitsgrad besitzen wie das Carbinolbromid selbst; vermutlich sind die beiden Stoffe sogar mit einander isomorph und vereinigen sich zu Mischkrystallen. Dieses konstant schmelzende Gemisch wurde nunmehr durch Hydrolyse in das Carbinol verwandelt und letzteres dann in das Chlorid übergeführt. Hierbei wurde jedoch festgestellt, daß sowohl das Carbinol, wie auch dessen Chlorid selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren um 2—4° höher schmolzen, als wenn man die gleichen Verbindungen nach der Grignardschen Methode darstellte. Gemische der auf den beiden Wegen erhaltenen Carbinolchloride bzw. Carbinole schmolzen bei Temperaturen, die zwischen den Schmelzpunkten der einzelnen, im Gemisch vorhandenen Bestandteile lagen. Welcher Art die Verunreinigung ist, durch deren Gegenwart die Schmelztemperatur erhöht wird, läßt sich zurzeit noch nicht genau sagen; als wahrscheinlichste Annahme dürfte die Hypothese zu gelten haben, daß sich das *p, p'*-Dibrom-*p''*-chlorphenyl-carbinolbromid, sobald es sich durch Isomerisation aus dem Tri-*p*-bromphenyl-carbinolchlorid ge-

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieser Substanz und ihrer Derivate wird in einer späteren Mitteilung folgen.

bildet hat, bis zu einem gewissen Betrage mit noch nicht isomerisiertem Chlorid im Sinne der nachstehenden Gleichung umsetzt:



Das letztere Bromid ist, sobald es sich einmal gebildet hat, selbstverständlich zur Tautomerisation nicht mehr fähig. Auf seine Gegenwart wären dann die Schwankungen im Brom- und Chlorgehalt, die Erhöhung des Schmelzpunktes usw. zurückzuführen. Der Umstand, daß sich das *p', p''*-Dibrom-*p''*-chlor-triphenylcarbinolbromid aus dem Rückstand der Schwefeldioxydlösung nicht in reinem Zustande isolieren läßt, ist jedoch für die weitere Diskussion des in Rede stehenden Problems von nur geringer Bedeutung. In einer vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ ist bereits nachgewiesen worden, daß, wenn Tri-*p*-bromphenyl-carbinolchlorid in schwefliger Säure aufgenommen und die Lösung mit trockenem Silberchlorid geschüttelt wird, sich alle Nebenreaktionen vermeiden lassen und man fast quantitativ das Tri-*p*-chlorphenyl-carbinolchlorid erhält:



Wiederholt sich dann die voranstehend skizzierte Folge von Reaktionen, so daß auch der zweite und der dritte Benzolring chinoid werden, so entsteht schließlich reines Tri-*p*-chlorphenyl-carbinolchlorid. Hierdurch ist der positive Beweis erbracht, daß das »Carbinol«-Chlor tatsächlich das »Ring«-Brom ersetzt, wobei es in die *p*-Stellungen der drei Benzolkerne eintritt.

Es wäre sehr erwünscht, ein anderes tautomerisierendes Agens aufzufinden als das Schwefeldioxyd, so daß diese Versuche auf erheblich breiterer Basis wiederholt werden könnten; sie würden dann wohl zweifellos genügendes Material für eine sorgfältige, fraktionierte KrySTALLISATION des Gemisches liefern.

Einwirkung des Schwefeldioxyds auf Mono-*p*-brom- und Di-*p, p'*-brom-triphenyl-carbinolchlorid.

Substituierte Triphenylcarbinolchloride, die ein Halogenatom in *p*-Stellung in nur einem oder zwei der drei Phenylkerne enthalten,

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1865 [1907].

verlieren, wie schon bekannt ist, dieses Halogen leicht, wenn sie in flüssigem Schwefeldioxyd mit molekularem Silber, Silbersulfat oder -chlorid behandelt werden. Wir haben nunmehr die Einwirkung des Schwefeldioxyds allein auf diese Substanzen untersucht. Hierbei verläuft die Reaktion ganz analog wie beim Tri-*p*-bromphenyl-carbinolchlorid: Selbst die Monobromverbindung erleidet eine Isomerisation, d. h. der Umwandlung in die chinoide Form unterliegt vorwiegend der das Halogen enthaltende Ring, während der nichtsubstituierte Benzolkern von dieser Umwandlung weit weniger stark betroffen wird.

Die Arbeitsmethode war die gleiche, wie sie beim Tri-*p*-bromderivat beschrieben ist. Da aber die Mono- und Dihalogenverbindungen bei weitem leichter löslich sind als das Tribromderivat, so schied die Schwefeldioxydlösung häufig keine Krystalle ab, selbst wenn das Rohr in einer Kältemischung gekühlt wurde. In diesen Fällen ließ man das Lösungsmittel über Schwefelsäure in einem mit Hahn versehenen Exsiccator abdunsten. Der so erhaltene Rückstand wurde dann entweder direkt oder nach voraufgehendem Umkrystallisieren aus kleinen Mengen Petroläther zur Analyse gebracht. Die auf diese Weise gefundenen Zahlen sind in der Tabelle 4. zusammengestellt.

Tabelle 4.

Substanz	Hydrolysierbares Halogen			
	Chlor		Brom	
	Gef.	Ber. im Carbinolchlorid	Gef.	Ber. im isomeren Carbinolbromid
	o/o	o/o	o/o	
1. <i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid	0.61	9.92	19.51	22.37
2. " "	5.55	9.92	7.01	22.37
3. " "	5.31	9.92	7.11	22.37
4. " "	3.44	9.92	14.17	22.37
5. " "	2.92	9.92	14.75	22.37
6. " "	2.66	9.92	15.88	22.37
7. Di- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid	1.64	8.12	14.05	18.32
8. " "	1.25	8.12	14.45	18.32
9. " "	5.30	8.12	5.10	18.32
10. " "	0.45	9.12	15.28	18.32

Bei Versuch 3 war das Rohr nicht über Zimmertemperatur erwärmt worden. Für die Versuche 4, 5 und 6 hatten größere Mengen (5 g) Carbinolchlorid Verwendung gefunden, und die Röhren waren einen Tag hindurch auf 50° erwärmt worden: beim Abkühlen krystallisierte das Carbinolbromid aus.

Bei Versuch 1 war die Lösung des Carbinolchlorids in Schwefeldioxyd sechzig Tage hindurch bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden.

Vollständige Analysen der bei den obigen Versuchen gewonnenen Substanzen erbrachten in völlig schlüssiger Weise den Beweis, daß das Chlor in den Ring eingetreten und infolge dieses Umstandes nicht mehr hydrolysierbar geworden war. Die Carbinolbromide konnten jedoch nicht in vollkommen reinem Zustande abgeschieden werden, obgleich die Gemische sehr oft umkrystallisiert wurden. Die Schmelzpunkte dieser Gemische lagen in der Regel zwischen den Temperaturen, bei welchen sich die reinen Komponenten des betreffenden Gemisches für sich allein verflüssigten.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *p,p'*-Dibrom-*p''*-chlor- und *p,p'*-Dichlor-*p''*-brom-triphenylcarbinolchlorid.

Die in der Überschrift genannten beiden Carbinolchloride wurden nach der Grignardschen Methode dargestellt und schmolzen bei 135° bzw. 122°. Ihre eingehendere Untersuchung wurde hauptsächlich mit Rücksicht auf die erwünschte Feststellung durchgeführt, in welchem der Benzolringe hier unter dem Einfluß des Schwefeldioxyds der Übergang in die chinoide Form vorwiegend eintreten würde: in dem chlorierten oder in dem bromierten Ring. Vollzog sich dieser Übergang ausschließlich bei dem das Chloratom enthaltenden Ring, so mußte beim Abdunsten des Schwefeldioxyds das ursprüngliche Carbinolchlorid unverändert zurückgewonnen werden; enthielt der Verdunstungsrückstand dagegen auch noch ein Carbinolbromid, so ließ sich hieraus schließen, daß der Übergang in die chinoide Form bis zu einem gewissen Grade auch in dem bromierten Kern vor sich gegangen war. Die in Tabelle 5. zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß letzteres tatsächlich der Fall war.

Tabelle 5.

Substanz	Hydrolisierbares Halogen			
	Chlor		Brom	
	Ge- funden %	Berechnet im Carbinol- chlorid %	Ge- funden %	Berechnet im isomeren Car- binolbromid %
<i>p,p'</i> -Dibrom- <i>p''</i> -chlor-triphe- nylmethylchlorid	2.24	7.53	11.97	16.59
<i>p,p'</i> -Dichlor- <i>p''</i> -brom-triphe- nylmethylchlorid	4.47	8.31	8.47	18.75

Das im Voranstehenden mitgeteilte experimentelle Material beweist, wie mir scheint, daß die Triphenyl-carbinolchloride in flüssigem Schwefeldioxyd in tautomerisiertem Zustande, nämlich als Chinocarboniumsalze, vorhanden sind. Ihre Färbung, wie auch die Beweglichkeit ihrer *p*-ständigen Halogenatome müssen direkt auf diesen tautomerisierten Zustand zurückgeführt werden. Da sich die Carbinolsulfate in allen Solvenzien ähnlich verhalten wie die Carbinolhaloide in flüssigem Schwefeldioxyd, so ist zu schließen, daß sie ebenfalls Chinocarboniumsalze sind, und zwar in allen Solvenzien. In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ über Triphenylmethyl war auf Grund eines Analogieschlusses die These aufgestellt worden, daß auch die sauren Carbinolsulfate, die Doppelsalze der Carbinolhaloide mit Metallhaloiden und die metallorganischen Derivate der Triphenylmethan-Reihe sämtlich dem chinoiden Typus entsprechen dürften. Bezüglich der metallorganischen Verbindungen ist inzwischen Schmidlin²⁾, unabhängig von mir, zu dem gleichen Resultat gelangt, indem er die theoretische Voraussetzung ebenfalls durch Beibringung experimenteller Angaben stützte. Bezüglich der sauren Carbinolsulfate und der Doppelsalze, ferner auch der Perjodide und der Perbromide kann sich die Beweisführung vorderhand allerdings nur auf Analogieschlüsse gründen. Aber gleichgültig, ob diese indirekte Beweisführung sich später als zutreffend oder nicht erweisen wird, so kann das Ergebnis doch in keiner Weise die Richtigkeit der Anschauung in Frage stellen, daß die gefärbten Carbinolhaloide und Carbinolsulfate chinoid gebaut sind, denn letztere Schlußfolgerung ist bereits experimentell als richtig erwiesen worden.

Ann Arbor, Mich., Dezember 1908.

59. H. Pauly: Die Konstitution des »Dichlor-piperonals«.

[Aus dem Würzburger Universitäts-Laboratorium].

(Eingegangen am 15. Januar 1909.)

Auf Grund der Beobachtung, daß die Gruppe $\text{Cl}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ an Benzolkern unter dem Einfluß von Wasser sich bei manchen Verbindungen sofort in $\text{OC} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ umwandelt, und des Umstandes, daß das von mir beschriebene Protocatechualdehyd-carbonat sich mit Phosphorpentachlorid zu Phosphoroxychlorid und Dichlorpiperonal umsetzt,

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1860, 1873 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2316 [1907].