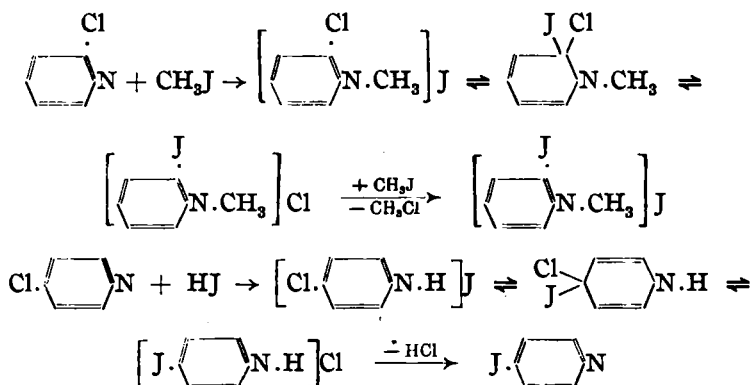


Schließlich sind für die chinolide Struktur der Pseudohalogenide beweisend die verschiedentlich beobachteten Halogen-Wanderungen bei Halogen-chinolinium (pyridinium)-haloiden. So geht α -Chlor-chinolin durch Jodmethyl in α -Jod-chinolinium-methyljodid³⁹⁾, α -Chlor-pyridin in α -Jod-pyridinium-methyljodid⁴⁰⁾ und γ -Chlor-pyridin durch HJ in γ -Jod-pyridin⁴¹⁾ über. Auch diese Reaktionen sind entsprechend folgenden Gleichungen nur zu erklären durch die Annahme der Existenz und Zwischenbildung chinolider Verbindungen, die Pseudosalze sind:



So ist auch nach A. Burawoy⁴²⁾ die von M. Gomberg und L. H. Cone⁴³⁾ beobachtete Halogen-Wanderung bei den *p*-Brom-triphenylmethylchloriden gleichfalls auf die intermediäre Bildung chinolider Pseudosalze zurückzuführen.

209. A. Burawoy: Zur Konstitution der Benzile.

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

(Eingegangen am 18. Mai 1932.)

Bei einer Untersuchung der Benzile wies A. Schönberg¹⁾ darauf hin, daß Einführung positiver (sog. auxochromer) Gruppen in das Benzil hypsochrom wirkt, da beispielsweise *p,p'*-Diäthoxy-benzil und *o,o'*-Dimethoxy-benzil bereits farblos und sogar *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzil nur gelb, also kaum tieferfarbig als das gelbe Benzil ist, und daß weiterhin parallel der Farbaufhellung die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen in diesen farblosen bzw. schwach gelben Benzilen gegenüber Keton-Reagenzien, wie Phenyl-hydrazin, 1,2-Naphthylendiamin, Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung, wäßriges Ammoniak, stark abnimmt.

³⁹⁾ W. Roser, A. 282, 373 [1894].

⁴⁰⁾ O. Fischer, B. 32, 1297 [1899].

⁴¹⁾ L. Haitinger u. Ad. Lieben, Monatsh. Chem. 6, 319 [1885].

⁴²⁾ A. Burawoy, B. 64, 1635 [1931].

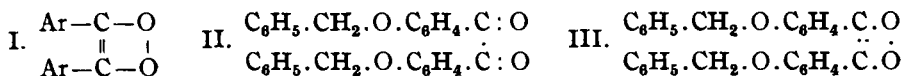
⁴³⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, B. 42, 406 [1909].

¹⁾ A. Schönberg u. O. Kraemer, B. 55, 1174 [1922]; A. Schönberg u. W. Malchow, B. 55, 3746 [1922]; A. Schönberg u. W. Bleyberg, B. 55, 3753 [1922].

Diese Erscheinungen sollen anomal sein: 1) weil der hypsochrome Effekt der positiven Gruppen im Gegensatz zu der (damals) herrschenden Auxochrom-Theorie stand und 2) weil nach H. Staudinger und N. Kon²⁾ die Fähigkeit der aromatischen Aldehyde und Ketone (Monocarbonylverbindungen) zur Anlagerung der Ketene bei Einführung positiver Gruppen wesentlich verstärkt wird, was von diesen auf eine Zunahme des ungesättigten Charakters der Carbonylgruppe zurückgeführt worden war. Da danach bei Benzophenon und seinen Derivaten weder eine Farbanomalie noch eine abnehmende Reaktionsfähigkeit festzustellen sei, diese vielmehr erst bei Auftreten der Dicarboxylgruppe in Erscheinung trete, so sollen nach A. Schönberg diese Erscheinungen auf eine peroxyd-artige Konstitution der farblosen Benzile (I) zurückzuführen sein.

In Übereinstimmung mit diesen Tatsachen sollte alsdann die Dicarboxylgruppe derjenigen Benzile sich zu einem 4-gliedrigen Ring vereinigen können, deren aromatische Gruppen dem benachbarten Carbonyl stärkere Partialvalenzen verleihen, also gemäß den oben erwähnten Befunden von H. Staudinger und N. Kon die durch positive Gruppen substituierten Benzile.

Schließlich gelang es A. Schönberg und W. Bleyberg³⁾, das *p, p'*-Dibenzoyloxy-benzil in zwei Formen, einer farblosen und einer hellgelben, zu isolieren, welche ebenso wie die von R. Willstätter⁴⁾ dargestellten zwei Formen des Orthochinons die ketoide (II) und die superoxyd-artige (III) Form darstellen sollten.



Aber diese früher berechnete Auffassung ist nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen⁵⁾ über die Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution nicht mehr aufrechtzuerhalten. Danach ist sowohl das optische als auch das chemische Verhalten der Benzile bei der Einführung positiver Gruppen nicht anomal, vielmehr allen Doppelbindungsgruppen, speziell auch der Carbonylgruppe der Monocarbonylverbindungen, gemeinsam.

Wie kürzlich ausgeführt, ist die Licht-Absorption organischer Verbindungen einerseits auf ungesättigte Atome freier Radikale und Doppelbindungsgruppen, die sich in einem radikal-artigen Zustand befinden (R-Chromophore), andererseits auf konjugierte Systeme (K-Chromophore) zurückzuführen, wobei die Banden der ersteren Chromophore (R-Banden) im allgemeinen geringe Persistenz besitzen. Weiterhin wurde festgestellt, daß positive Gruppen auch in Bindung an aromatische Substituenten der R-Chromophore auf die zugehörigen R-Banden stets nur einen geringen, im allgemeinen hypsochromen Effekt hervorrufen. Dies ist für die Thiocarbonylgruppe am Thio-benzophenon und *p, p'*-Tetramethyldiamino-thio-

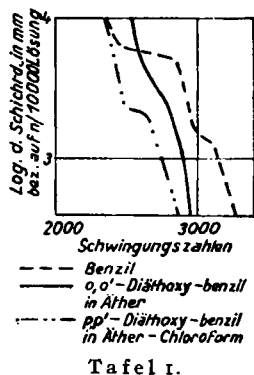
²⁾ H. Staudinger u. N. Kon, A. 384, 38 [1911].

³⁾ A. Schönberg u. W. Bleyberg, B. 55, 3753 [1922].

⁴⁾ R. Willstätter u. F. Müller, B. 41, 2580 [1908], 44, 2171 [1911].

⁵⁾ A. Burawoy, I. Mitteil.: B. 63, 3155 [1930]; II. Mitteil.: B. 64, 462 [1931]; III. Mitteil.: B. 64, 1635 [1931].

benzophenon, für die Azogruppe am Azobenzol, *p*-Methoxy-azobenzol und *p*-Amino-azobenzol, für die Carbonylgruppe am Benzophenon und *p*-Methoxy-benzophenon, am Di-benzal-aceton und Di-anisal-aceton gezeigt worden. Und da die Farbe des Benzils nach Tafel I gleichfalls auf eine Bande geringer Persistenz, eine R-Bande, zurückzuführen ist, so zeigen auch Benzil, *p*, *p'*-Diäthoxy-benzil und auch *o*, *o'*-Diäthoxy-benzil gleiches Verhalten⁶⁾. Danach gehorchen Monocarbonyl- und Dicarbonylverbindungen gleichen optischen Gesetzmäßigkeiten.



In der oben erwähnten Arbeit⁷⁾ ist weiterhin darauf hingewiesen worden, daß positive Gruppen in Bindung an aromatische Substituenten stets eine Sättigung der R-Chromophore, d. h. der ungesättigten Atome freier Radikale, und der Biradikalkformen der Doppelbindungsgruppen hervorrufen. Speziell bei den Monocarbonylverbindungen nimmt nach P. Petrenko-Kritschenko⁸⁾ die

Reaktionsfähigkeit der aromatischen Aldehyde gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Bisulfit, nach H. Staudinger⁹⁾ bei der Autoxydation und Benzoin-Kondensation vom Benzaldehyd zum *p*-Methoxy-benzaldehyd und *o*-Methoxy-benzaldehyd ebenso ab wie nach A. Schönberg die Reaktionsfähigkeit der Benzile gegen Keton-Reagenzien vom Benzil zum *p*, *p'*-Dialkoxy- und *o*, *o'*-Dialkoxy-benzil. Auch chemisch verhalten sich danach Monocarbonyl- und Dicarbonylverbindungen gleichmäßig.

Richtig ist allerdings, daß sich die Ketone bei der Keten-Anlagerung anders verhalten. So nimmt, wie schon oben erwähnt, die Fähigkeit zur Keten-Anlagerung nach H. Staudinger im Gegensatz zu dem Verhalten der sonstigen Keton-Reagenzien vom Benzaldehyd zum *p*-Methoxy- und *o*-Methoxy-benzaldehyd zu. Aber ebenso wie die Monocarbonylverbindungen verhalten sich, was A. Schönberg übersehen hat, nach H. Staudinger¹⁰⁾ auch die Dicarbonylverbindungen gegenüber den Ketenen; denn auch bei diesen nimmt die Anlagerungsfähigkeit vom Benzil zum *p*, *p'*-Dimethoxy-benzil und *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-benzil im Gegensatz zu den von A. Schönberg untersuchten Reaktionen zu. An anderer Stelle wird dargelegt werden, daß für die Keten-Anlagerung nicht der Sättigungsgrad, sondern in erster Linie der polare Charakter der sich anlagernden Verbindungen maßgebend ist.

Sowohl in optischer als auch in chemischer Hinsicht verhalten sich danach die Benzile (Dicarbonylverbindungen) und die Aldehyde und Ketone (Monocarbonylverbindungen) nicht verschieden bei ihrer Substitution durch positive Gruppen. Die Annahme einer Superoxydformel ist danach überflüssig.

⁶⁾ Die Dimethoxy-benzile verhalten sich vollkommen analog.

⁷⁾ A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930].

⁸⁾ P. Petrenko-Kritschenko, A. **341**, 154 [1905]; B. **39**, 1452 [1906].

⁹⁾ H. Staudinger, B. **46**, 3530, 3535 [1913].

¹⁰⁾ H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart 1912, S. 112.

Die von A. Schönberg und W. Bleyberg und auch von K. Brass und Mitarbeitern¹¹⁾ dargestellten zwei Formen des *p, p'*-Dibenzoyloxy-benzils, *o, o'*-Dimethoxy-benzils und *p, p*-Dioxy-benzils lassen sich zwar im Sinne einer Isomerie zwischen ketoider und superoxyd-artiger Form deuten, doch ist nach obigem eine derartige Annahme willkürlich.

210. L. Birckenbach, K. Kellermann und W. Stein: Über Triacetyl-methan und Diacetyl-methan (XX. Mitteil.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Mit dieser Arbeit wird an frühere²⁾ Befunde angeknüpft, daß die Reste der starken Säuren Tricyan-methyl-(I) und Trinitro-methyl-wasserstoff(II) halogenartig sind, und es wird ihnen die Triacetyl-methyl-(III) und Diacetyl-methyl-Gruppe (IV) an die Seite gestellt, mit Einschränkungen, über die später zusammenhängend berichtet wird. Diese Atomgruppen entsprechen der für Pseudohalogene aufgestellten Beziehung³⁾:

	Σ Außen-elektronen	+	Σ Bindungs-elektronen	=	$8n [+ 2m]$	—	
I.	31	+	24	=	7.8	—	1
II.	55	+	24	=	10.8	—	1
III.	55	+	42	=	10.8 + 18	—	1
IV.	39	+	30	=	7.8 + 14	—	1

Triacetyl-methan.

Hierüber liegt unseres Wissens nur die kurze Mitteilung von Nef⁴⁾ vor, der die Säure durch Acetylierung von Natrium-acetyl-acetonat mit Hilfe von Acetylchlorid auf fand und angab, daß dabei 2 differente Körper entstanden: ein saurer, alkali-löslicher, Sdp.₁₉ 104°, Sdp.₇₆₀ 203—204°, der sich als α -Diacetyl- β -oxy-propylen und ein neutraler, alkali-unlöslicher, Sdp.₃₃ 118—120°, der sich als Acetat des Acetyl-acetons auffassen ließe.

Demgegenüber fanden wir, daß beim Ausschütteln des Acetylierungsproduktes mit Soda-Lösung oder NaOH das gesamte Öl in Lösung geht, aus der es durch Ansäuern zurückerhalten wird, Sdp.₁₉ 104°, Sdp.₇₆₀ 203.5°, wie Nef für den sauren Anteil festgestellt hatte, daß es aber durch die Eisenchlorid-Reaktion und den Pfefferminz-Geruch auch der 2. von Nef als neutral charakterisierten Verbindung entspricht. Auf die Ursache des unterschiedlichen Befundes, die in dem Vorliegen eines Keto-Enol-Gleichgewichtes liegt, wird unten eingegangen.

¹¹⁾ K. Brass u. R. Stroebe, B. **63**, 2617 [1930]; K. Brass, F. Luther u. K. Schöner, B. **63**, 2621 [1930]. ¹⁾ 19. Mitteil.: B. **65**, 546 [1932].

²⁾ Birckenbach u. Huttner, B. **62**, 153 [1929]; Birckenbach, Huttner u. Stein, B. **62**, 2065 [1929]; Birckenbach u. Huttner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 1—52 [1930].

³⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. **64**, 218 [1931]. Diese Definierung der Pseudohalogene behält ihre Richtigkeit auch unter dem Gesichtspunkt, daß bei den genannten Verbindungen eine Gleichgewichts-Isomerie zwischen *aci*- und *psi*-Form existiert und wir es mit jener hauptsächlich zu tun haben.

⁴⁾ A. **277**, 71 [1893]. Die Arbeit trägt den Titel: „Über die 1.3-Diketone“.