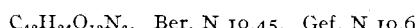


Hexaphenyl-benzol.

Eine zuverlässige Vorschrift zur Herstellung von Hexaphenyl-benzol sei hier angegeben: Je 8 g Tetracyclon und Tolan werden auf 225° erhitzt. Die violette Schmelze gibt dabei lebhaft CO ab und erstarrt zu einem zunächst noch roten Krystallbrei. Durch langsames Steigern der Temperaturen auf 315° verliert sich die rote Farbe vollständig. Der braune Kuchen wird mit Toluol ausgekocht, wobei schon reines Hexaphenyl-benzol (Schmp. 426°) zurückbleibt. Es kann aus Nitro-benzol in schönen, farblosen Blättchen erhalten werden. Ausbeute etwa 10 g an reinem Produkt.

Hexaphenyl-benzol lässt sich in normaler Weise halogenisieren, sulfonyrieren und nitrieren. In letzterem Fall werden 6 Nitrogruppen recht leicht aufgenommen:



deren Reduktion zu entsprechenden diazotierbaren Aminen führt. Hierüber, sowie über die Umsetzungen der Penta- und Tetraphenyl-benzole wird später berichtet, ebenso wie über Dehydrierungsprodukte, die man aus solchen hochphenylierten Benzol-Derivaten, z. B. mit Aluminiumchlorid, erhalten kann.

398. E. Wedekind: Das optische Drehungsvermögen aktiver Ammoniumsalze als Mittel zur Erkennung von doppelten Umsetzungen in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln (60. Mitteil. über das asymmetrische Stickstoffatom).

(Eingegangen am 6. November 1934.)

Über dieses Thema hatte ich im Frühjahr 1914 gelegentlich der von der Faraday Society veranstalteten Hauptdiskussion über „das optische Drehungsvermögen“ in London vorgetragen¹⁾. Hierüber erschien im Juli 1914 ein Bericht in den „Transactions of the Faraday Society²⁾“, aus dem zum Verständnis für einige spätere, w. u. zu beschreibende Messungen folgendes wiedergegeben sei:

Es hatte sich damals gezeigt, daß das aktive Benzyl-phenyl-methyl-propyl-ammoniumnitrat, das bekanntlich im Gegensatz zu den entsprechenden Haloidsalzen in chloroformischer Lösung zeitlich durchaus beständig ist, auf Zusatz eines beliebigen, in Chloroform löslichen — inaktiven — Ammoniumhaloides allmählich seine Drehung verliert, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:

0.1511 g $l\text{-}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}.\text{NO}_3$ (1 Mol) + 0.2572 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N.J}$ (2 Mole) in 20 ccm Chloroform bei 35°.

Min.	α	$1/t \log \alpha_0/\alpha t$
0	—0.86°	—
10	—0.78°	0.00424
20	—0.72°	0.00386
30	—0.68°	0.00336
50	—0.61°	0.00298
130	—0.37°	0.00282

¹⁾ vergl. auch meinen Vortrag in der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg vom 8. III. 1919. „Über Umsetzungen und homogene Gleichgewichte von Elektrolyten in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln“; referiert in Chem.-Ztg. 1919, 296.

²⁾ Bd. 10, Teil I.

Umgekehrt werden die Zerfalls-Geschwindigkeiten des aktiven Haloidsalzes, deren Konstanten bei verschiedenen Temperaturen schon vorher ermittelt waren, durch Zugabe von Nitraten vermindert, und zwar, wie sich bei näherer Untersuchung zeigte, bis zu einem labilen Grenzwert, dessen Höhe von der Konzentration des Zusatz-Salzes abhängt³⁾; hierfür gebe ich w. u. einige Beispiele.

Die ganze Erscheinung wurde demgemäß durch das Vorliegen folgenden Gleichgewichtes erklärt: aktives Nitrat (opt. beständig) + Haloid \rightleftharpoons aktives Haloid (opt. unbeständig) + Nitrat.

Es handelt sich um gestörte Gleichgewichte, wie man schon aus dem oben angedeuteten labilen Grenzwert⁴⁾ entnehmen kann, denn das bei der entgegengesetzten Reaktion offenbar schnell durch doppelte Ionen-Umsetzung entstandene aktive Haloidsalz zerfällt sehr langsam weiter in Tertiärbase und Halogenalkyl, was sich durch weitere Drehungs-Verminderung, sowie durch zeitlichen Rückgang des Halogen-Titers und der elektrischen Leitfähigkeit verrät.

Hierzu seien nachstehend folgende Beobachtungen in Kürze mitgeteilt (Versuchs-Temperatur 35°):

Zerfallskonstante des *l*-Jodides für sich: $K = 0.011$, Zerfallskonstante des *l*-Jodides (1 Mol) + $1/5$ Mol Nitrat = $0.007 - 0.0035$.

Anfangsdrehwert: $\alpha = -2.63^\circ$, Grenzwert nach 4 Stdn. $\alpha = -0.39^\circ$ (bei 15—20°, nach 24 Stdn. unverändert), nach 14 Tagen: inaktiv.

1 Mol *l*-Jodid + 1 Mol Nitrat: $K = 0.003$; Grenzwert $\alpha = 0.64^\circ$ (Füllung mit Äther ergibt aktives Nitrat: in 10 ccm CHCl_3 im dm-Rohr: $\alpha = 0.20^\circ$).

1 Mol *d*-Jodid + 2 Mol *i*-Nitrat: $K = 0.002$; Grenzwert $\alpha = +0.5^\circ$ (Anfangswert $\alpha = 0.75^\circ$).

1 Mol *d*-Jodid + 3 Mol *i*-Nitrat: $K = 0.001$; Grenzwert $\alpha = 0.49^\circ$ (Anfangswert $\alpha = 0.65^\circ$).

Die Prozente aktiven Restes ergeben sich dann bei Zugabe von 1 Mol Nitrat zu 15, bei 0.5 Mol zu 15, bei 1 Mol zu 50, bei 2 Mol zu 67, bei 3 Mol zu 75.

Zugabe von Äthylnitrat bleibt ohne Wirkung, während *i*-Acetat verzögernd wirkt (Grenzwert = $+0.12^\circ$ bei einem Anfangswert von $+0.61^\circ$). *i*-Rhodanid hält den vollständigen Zerfall nicht auf (von 0.65° auf 0° in 130 Min.).

Die entgegengesetzte Reaktion (aktives Nitrat + inaktives Jodid, s. o.) erfolgt nicht nur mit quartären Haloidsalzen, sondern auch mit den Hydrohalogeniden sekundärer und primärer Salze, z. B. mit Äthyl-benzyl-amin-Hydrobromid (K bei $45^\circ = 0.0017$).

Endlich sei darauf hingewiesen, daß zeitliche titrimetrische Messungen (Rückgang des Halogen-Titers) mit den polarimetrischen Messungen genügend übereinstimmen, wie folgendes Beispiel zeigen möge:

³⁾ vergl. Fr. Paschke, Inaugural-Dissertat., Tübingen, 1909, S. 13.

⁴⁾ Entsprechend der jeweiligen Lage des Gleichgewichts macht sich nach einer bestimmten Zeit eine starke Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar, die mitunter gestattet, das entstandene aktive und optisch-stabile Nitrat zu isolieren.

<i>d</i> -Nitrat + (C ₂ H ₅) ₄ N.J in CHCl ₃ bei 35°:					
Drehungs-Abnahme			Titer-Abnahme		
t	α	k	t	verbr. ccm 1/40-AgNO ₃	k
0	1.30°	—	0	7.86	—
110	0.78°	0.0075	15	5.75	0.0075
126	0.79°	— — 45	30	4.74	— — 60
150	0.63°	— — 29	45	4.37	— — 52
235	0.50°	— — 18	60	3.89	— — 49
410	0.25°	— — 16	70	3.76	— — 33

Daß doppelte Umsetzung von Elektrolyten in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln — bei sehr geringer Ionen-Konzentration — vorliegt, zeigte sich auch daran, daß Drehung (ebenso Titer und Leitfähigkeit) des aktiven Nitrates auf Zugabe von halogen-haltigen Nicht-elektrolyten, z. B. von Jodäthyl, zeitlich konstant bleiben. Da die Erscheinung des Drehungs-Rückganges an die kürzlich in der 59. Mitteil. beschriebenen Beobachtungen mit dem sog. Amin-Effekt erinnerte, veranlaßte ich Hrn. Dr. Feistel, im Anschluß an seine Messungen mit Aminen⁵⁾ ein weiteres Beispiel für die doppelte Umsetzung eines anderen Nitrates mit einem geeigneten Ammoniumhaloidsalz zu untersuchen. Gewählt wurden aktives Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumnitrat (a) und inaktives Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid (b).

0.1500 g a + 0.1385 g b in 10 ccm Chloroform bei 33°		
Min.	α	k
0	0.34°	—
30	0.35°	0.0068
75	0.29°	0.0053
125	0.26°	0.0040
200	0.15°	0.0053
255	0.11°	0.0042

Zum Vergleich a allein unter denselben Bedingungen

Min.	α	k
0	0.90°	—
40	0.65°	3.5×10^{-3}
155	0.17°	5.7×10^{-3}

Dasselbe Nitrat (0.1066 g), mit 0.0553 g Jodäthyl versetzt und in 10 ccm Chloroform gelöst, zeigte den Drehungswinkel $\alpha = 0.32°$, der keine zeitliche Änderung aufwies.

Letzteres Ergebnis bestätigt also ebenfalls die älteren Beobachtungen, die s. Zt. mit dem Benzyl-methyl-propyl-phenyl-ammoniumnitrat (s. o.) gemacht wurden. Die äußere Analogie mit dem Amin-Effekt ist im übrigen in die Augen springend; die zu Grunde liegenden Reaktions-Mechanismen sind aber durchaus verschieden.

Eine ausführliche Untersuchung, die gemeinsam mit Hrn. Dr. Hans Uthe ausgeführt wurde, und entsprechende Ionen-Umsetzungen mit den sog. Amin-ammoniumsalzen von Wedekind und Wo. Mayer zum Gegenstand hat, soll demnächst an anderem Orte erscheinen.

Hann.-Münden, Forst. Hochschule und Göttingen, Universität,
im November 1934.

⁵⁾ vergl. 59. Mitteil. über das asymmetrische Stickstoffatom, B. 67, 845ff. [1934].