

Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen II;

von *P. Pfeiffer*.

Unter experimenteller Mitarbeit von *B. Friedmann*,
Z. Goldberg, *E. Pros* und *V. Schwarzkopf*.

(Eingelaufen am 13. Juni 1911.)

1. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich in kurzen Zügen eine Theorie der Halochromieerscheinungen entwickelt. Sie beruht auf folgendem Gedankengang: Bei der Anlagerung von Metallsalzen und Säuren an Carbonylverbindungen $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$ bindet sich der Addend koordinativ an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe: $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \dots MeX_n \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$, $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \dots HX \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$; die Folge wird sein, daß nur hier Absättigung von Affinitätsbeträgen stattfindet. Dem Addenden steht nun zunächst die geringe Affinität (Residualaffinität) der am Sauerstoff vorhandenen Partialvalenz zur Verfügung. Nachdem diese abgesättigt ist, wird im allgemeinen, nach den starken Wärmetönungen der Additionsreaktionen zu schließen, noch darüber hinaus Affinität des Sauerstoffatoms beansprucht werden, so daß dann not-

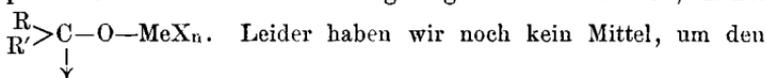
¹⁾ Diese *Annalen* **376**, 285 (1910). Herr Prof. Rosenheim war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß einige der von mir beschriebenen Verbindungen schon von ihm und seinen Schülern (den Herren Aron und Schnabel) erhalten worden waren. Sie waren mir deshalb leider unbekannt geblieben, weil sie nur in den Dissertationen der beiden Mitarbeiter angegeben sind. Es handelt sich um folgende Körper: $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$; $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$; $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$; $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}(\text{o.})$ Unsere beiderseitigen Beobachtungen ergänzen sich aufs beste.

wendigerweise am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe freie Affinität auftreten, bzw. die dort schon vorhandene freie Affinität verstärkt werden muß; das Kohlenstoffatom wird auf diese Weise mehr oder weniger ungesättigt werden, sich also in einem größeren oder geringeren Grade dem dreiwertigen Zustand nähern, etwa dem Zustand, wie er dem Zentralatom des Triphenylmethyls zukommt. Symbolisch wollen wir das folgendermaßen ausdrücken¹⁾: $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O}\dots\text{MeX}_n \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \downarrow \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O}\dots\text{HX} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \downarrow \end{matrix}$.

Auf die Entstehung solch ungesättigter Einzelkohlenstoffatome führe ich nun die Halochromieerscheinungen zurück; ich bin also der Ansicht, daß sich diese ungesättigten C-Atome den farbgebenden Gruppen C=C, C=O, N=O usw. anschließen, deren chromophore Natur ja ebenfalls durch ihren ungesättigten Charakter bedingt wird.²⁾

Im Sinne der modernen Elektronentheorie wird man annehmen, daß das mehr oder weniger starke Ungesättigtsein des Carbonyl-Kohlenstoffatoms mit einer entsprechen-

¹⁾ In der ersten Mitteilung sind die Formeln der Additionsprodukte mit einfachen Bindungen geschrieben worden, z. B.:



wechselnden Affinitätswert der doppelten und koordinativen Bindungen symbolisch auszudrücken. Zur Vermeidung von Irrtümern scheint es mir aber zweckmäßig zu sein, vorläufig die Doppelstriche und Punkte in den Formeln beizubehalten.

²⁾ Vor kurzem haben Schlenk u. Weickel, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1182 (1911) gezeigt, daß die tiefenfarbigen, von Beckmann und Paul zuerst beschriebenen Alkalimetallverbindungen der aromatischen Ketone die Konstitution $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{O}-\text{Me} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix}$ besitzen. Sie schließen sich also eng an die Metallsalzadditionsprodukte der Carbonylverbindungen: $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O}\dots\text{MeX}_n \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix}$ an und vermitteln so die Beziehungen der letzteren zu den Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethylreihe. Ihre Existenz bildet eine weitere Stütze für die hier entwickelte Theorie der Halochromieerscheinungen.

den Lockerung eines Valenzelektrons verknüpft ist, was eben spektralanalytisch einer Verschiebung der selektiven Lichtabsorption nach rot zu, also in den sichtbaren Teil des Spektrums, entspricht.

Stellt man sich nun vor, daß die freien Affinitäten der Carbonyl-Kohlenstoffatome in den Metallsalz- und Säureverbindungen durch bestimmte Moleküle, wie Wasser, Alkohol, Benzol usw. abgesättigt werden können, so erhält man, wie das schon in der vorigen Abhandlung auseinandergesetzt worden ist, eine einfache Erklärung für zahlreiche katalytische Wirkungen der Metallsalze und Säuren.

Zur Stütze dieser theoretischen Anschauungen ist es vor allem notwendig zu beweisen, daß die Metallsalz- und Säureverbindungen der Carbonylkörper in der Tat die oben angenommene Konstitution besitzen, daß also die Addenden sich einfach als Ganzes an das Carbonylsauerstoffatom anlagern.

In der letzten Mitteilung habe ich nun gezeigt, daß die bisher bekannten Additionsprodukte der Zinntetrahalogenide an Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide sämtlich unserer Voraussetzung entsprechend konstituiert sind. Die meisten dieser Verbindungen sind aber, bedingt durch die relativ einfache Konstitution der organischen Komponente, farblos oder nur wenig gefärbt, so daß es sich nunmehr darum handelte, auch ausgesprochen farbige Zinnsalzadditionen darzustellen und ihre Konstitutionsverhältnisse klar zu legen. Das ist nun geschehen; die Untersuchung hat ergeben, daß sie alle, ob sie mehr oder weniger tiefarbig sind (gelb, orange, rot, schwarz usw.), ob sie Äthylenlücken, Hydroxylgruppen, Methoxygruppen, Methylendioxygruppen, Dimethylaminogruppen enthalten, die gleiche, allgemeine

Konstitutionsformel $X_4Sn \begin{cases} O=C \begin{cases} R \\ R' \end{cases} \\ O=C \begin{cases} R \\ R' \end{cases} \end{cases}$ besitzen, so daß

die Grundbedingung unserer Theorie — Addition des Metallsalzes an das Carbonylsauerstoffatom — für die Zinnverbindungen jedenfalls erfüllt ist.

Damit ist aber auch für die Säureadditionsprodukte der Carbonylverbindungen die oben angegebene Konstitutionsformel

$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C = O \dots HX$ als einzig mögliche erwiesen, da die noch viel gebrauchten Formeln

$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C = O \begin{matrix} H \\ X \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C \begin{matrix} OH \\ X \end{matrix}$ den Zusammenhang zwischen Säure- und Metallsalzverbindungen, der ja in den Eigenschaften deutlich hervortritt, nicht erkennen lassen.

Über die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit soll zunächst berichtet werden. Dann möchte ich zeigen, inwieweit die Theorie imstande ist, den Einfluß der Natur der Addenden und der Natur der mit der Carbonylgruppe verbundenen Radikale auf die Farbtiefe der Molekülverbindungen zu erklären.

Über die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit soll zunächst berichtet werden. Dann möchte ich zeigen, inwieweit die Theorie imstande ist, den Einfluß der Natur der Addenden und der Natur der mit der Carbonylgruppe verbundenen Radikale auf die Farbtiefe der Molekülverbindungen zu erklären.

Das nächste Kapitel wird von dem chemischen Nachweis der ungesättigten Natur der Metallsalz- und Säureverbindungen handeln.

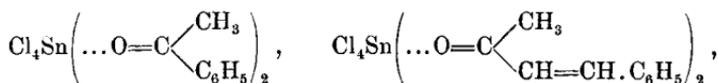
Endlich sollen noch die Farbenreaktionen der Chitone, Triphenylcarbinole und Halogenide vom Typus des Dibenzalacetonechlorids mit Hilfe unserer Theorie erklärt werden, womit dann die wichtigsten Halochromieerscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht sind. Den Schluß des theoretischen Teils bilden Betrachtungen zur Waldenschen Umkehrung, die sich als Konsequenzen meiner Untersuchungen über Molekülverbindungen ergeben haben.

2. Konstitution der farbigen SnCl_4 -Verbindungen I.¹⁾ Einfluß chromophorer Gruppen auf die Farbtiefe.

In der vorigen Abhandlung habe ich unter anderem die Additionsprodukte von SnCl_4 an die beiden aromatischen

¹⁾ Die zu den Farbenreaktionen verwendeten Carbonylverbindungen (siehe diesen und die nächsten Abschnitte) wurden sämt-

Ketone Acetophenon und Benzalaceton beschrieben. Ich konnte zeigen, daß diesen Verbindungen, von denen die erstere farblos, die zweite gelbstichig ist, die folgenden Konstitutionsformeln zukommen:



indem das Zinntetrachloridmolekül koordinativ an die Carbonyl-Sauerstoffatome gebunden ist.

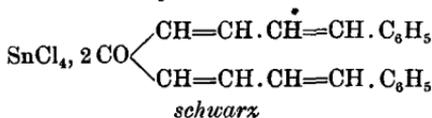
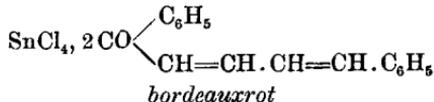
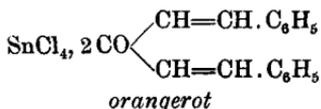
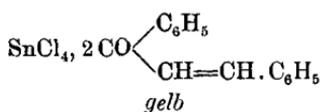
Ihnen schließt sich die farblose Benzophenonverbindung $\text{Cl}_4\text{Sn}\left(\dots\text{O}=\text{C}\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5/2 \end{array}\right)$ an (siehe den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit¹⁾), ferner die von Rosenheim²⁾ und Aron dargestellte, ebenfalls farblose Acetonverbindung $\text{Cl}_4\text{Sn}\left(\dots\text{O}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3/2 \end{array}\right)$.

Es bot nun besonderes Interesse, auch solche Ketone auf ihre Additionsfähigkeit hin zu untersuchen, bei denen ausgesprochene Halochromieerscheinungen nachgewiesen worden sind. Es wurde daher versucht, Zinntetrachlorid an die Ketone Benzalacetophenon, Dibenzalaceton, Cinnamylidenacetophenon und Dicinnamylidenaceton zu addieren. Das ist in der Tat gelungen. Es ließen sich leicht die folgenden vier Verbindungen darstellen, welche alle mehr oder weniger intensiv farbig sind:

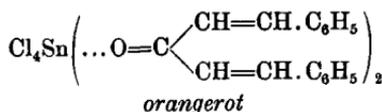
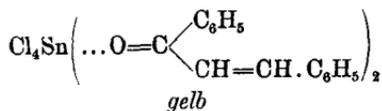
lich sorgfältig gereinigt. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper wurden so lange umkrystallisiert, bis keine Änderung der Eigenschaften mehr zu konstatieren war; die flüssigen Körper wurden entweder über feste Derivate gereinigt (z. B. Zimtaldehyd über das Nitrat, Salicylaldehyd über die Bisulfitverbindung, o-Oxyacetophenon über das K-Salz) oder aber nach mehreren Methoden dargestellt (z. B. o-Oxyacetophenon nach den Methoden von Fries u. Zahn und Anschütz), um so Produkte verschiedener Provenienz miteinander vergleichen zu können.

¹⁾ Kurt H. Meyer konnte diese Verbindung nicht erhalten; Ber. d. d. chem. Ges. 43, 157 (1910).

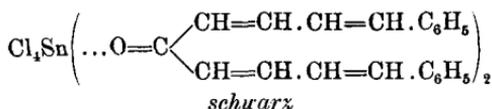
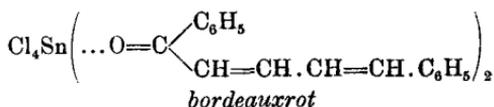
²⁾ Aron, Dissertation Berlin 1903.



Nach diesen Formeln enthalten die farbigen Additionsprodukte der Ketone, ganz unabhängig von der Zahl vorhandener Äthylenlücken, also auch unabhängig von der Tiefe ihrer Farbe, jedesmal 2 Mol. Keton auf 1 Mol. SnCl_4 , sie entsprechen also in ihrer Zusammensetzung vollständig der oben erwähnten farblosen Benzophenonverbindung $\text{SnCl}_4, 2 \text{CO} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ und den übrigen farblosen SnCl_4 -Verbindungen der Ketone. Da nun aber die Farbtiefe all dieser Körper sich ganz gesetzmäßig mit wachsender Zahl der Äthylenlücken von farblos über gelb und rot bis schwarz verschiebt¹⁾, so bleibt uns bei der gleichförmigen Zusammensetzung derselben keine andere Wahl als anzunehmen, daß sie alle, sowohl die farbigen wie die farblosen, nach dem gleichen Schema konstituiert sind. Für die farblosen Verbindungen ist aber in der vorigen Mitteilung die Formel: $\text{Cl}_4\text{Sn} \left(\dots \text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{R} \\ \text{R}' \end{cases} \right)_2$ abgeleitet worden; dieselbe gilt also auch für die entsprechenden farbigen Körper, die wir folgendermaßen formulieren werden:



¹⁾ Siehe auch die von Rosenheim und Levy (Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3662 [1904]) dargestellten Verbindungen des Typus Keton. $\cdot\text{HSnCl}_5$.



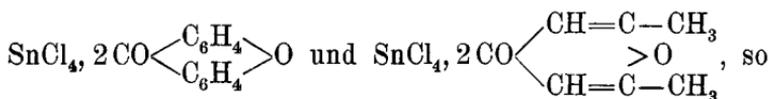
Diese Formeln geben uns die Grundlage zur Erklärung der beobachteten Farbenercheinungen. Gemäß unserer Theorie müssen die Carbonyl-Kohlenstoffatome durch die Addition von Zinntetrachlorid an die Carbonyl-Sauerstoffatome ungesättigt werden, also chromophoren Charakter bekommen; dieser ungesättigte Zustand wird in den vorliegenden Fällen gesetzmäßig durch die vorhandenen Äthylenlücken verstärkt¹⁾ und so die durch ihn bedingte auswählende Lichtabsorption nach dem weniger brechbaren Teil des Spektrums hin verschoben. In diesem Zusammenhang ist auch die von Staudinger²⁾ festgestellte Tatsache für uns von Interesse, daß die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppen für Ketene durch Äthylenlücken, welche den ersteren benachbart sind, ganz erheblich verstärkt wird.

Im Anschluß an diese Untersuchung wurden noch die SnCl_4 -Verbindungen von Phoron, Dimethylpyron und Xanthon dargestellt. Die Phoronverbindung ist farblos; sie besitzt die Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$, entspricht also in ihrer Zusammensetzung dem Dibenzalacetonekörper $\text{SnCl}_4, 2\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$. Auch die SnCl_4 -Verbindungen der beiden Pyrone, Xanthon und Dimethylpyron, von denen die erstere hellgelb³⁾, die letztere aber farblos ist, haben die normale Zusammensetzung

¹⁾ Über den Einfluß des Phenyls auf die Farbe der Molekülverbindungen wird später berichtet werden.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4249 (1909).

³⁾ Diese Verbindung ist inzwischen auch von Gomberg beschrieben worden; diese Annalen **376**, 183 (1910).

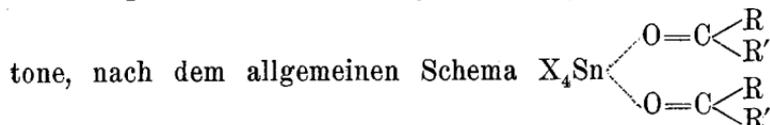


daß das Zahlenverhältnis 1:2, in dem ganz allgemein Zinntetrachlorid und Ketone zusammentreten, durch den Brückensauerstoff nicht beeinflußt wird. Wahrscheinlich ist in den beiden Pyronkörpern das Zinntetrachlorid an den Ketosauerstoff gebunden, indem ja letzterer viel reaktionsfähiger als der Äthersauerstoff ist.¹⁾

3. Konstitution der farbigen SnCl₄-Verbindungen II. Einfluß auxochromer Gruppen auf die Farbe der Molekül- verbindungen.

Besonders eingehend wurde der Einfluß studiert, den Hydroxyl und Methoxyl auf die Halochromieerscheinungen der Ketone und Aldehyde, und speziell auf die Farbe und Zusammensetzung ihrer Zinnsalzadditionsprodukte ausüben.

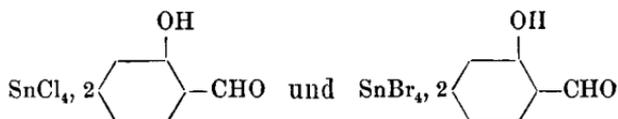
Zur Untersuchung kamen die o-, m- und p-Oxy- und Methoxyderivate des Benzaldehyds und die drei isomeren Oxyacetophenone. Als erstes Ergebnis sei hier hervorgehoben, daß sämtliche dargestellten Verbindungen dieser Aldehyde und Ketone mit Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid die normale Formel $\text{SnX}_4, 2\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right\rangle$ besitzen, so daß also weder o-, noch m- und p-ständige Hydroxyl- und Methoxygruppen (auch nicht die Methylendioxygruppe) einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Körper haben. Dementsprechend werden wir annehmen müssen, daß auch diese Additionsprodukte, ebenso wie die oben besprochenen Verbindungen der ungesättigten Ke-



¹⁾ Siehe hierzu den Verlauf der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron; Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2337 (1910).

konstituiert sind, indem auch hier die Zinnsalzmoleküle koordinativ an die Carbonyl-Sauerstoffatome gebunden sind.

Die beiden Verbindungen des *Salicylaldehyds*

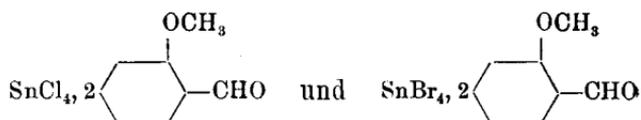


lassen sich leicht aus den Komponenten gewinnen. Sie sind, auch wenn man von besonders gereinigtem Aldehyd ausgeht, tiefgelb gefärbt, unterscheiden sich in dieser Beziehung also wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Benzaldehyds $\text{SnCl}_4, 2 \text{ } \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$ und $\text{SnBr}_4, 2 \text{ } \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$, die vollständig farblos sind.

Man könnte nun geneigt sein, das Auftreten von Farbe in diesem speziellen Falle durch eine chinoide Umlagerung des Salicylaldehyds:



zu erklären. Jedoch spricht gegen eine solche Auffassung, daß auch die SnX_4 -Verbindungen des Salicylaldehyd-methyläthers:

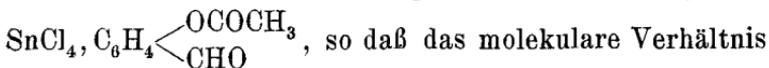


eine ausgesprochen gelbe Farbe besitzen, die allerdings nicht ganz so tief ist, wie die der Salicylaldehydkörper. Ferner läßt sich die Tatsache, daß die SnX_4 -Verbindungen des m-Oxybenzaldehyds ebenfalls gefärbt sind (siehe weiter unten) nicht gut mit dieser Annahme vereinigen, indem hier ja m-chinoide Umlagerungen eintreten müßten

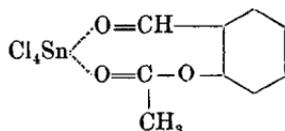
Es liegt also eine typische, auxochrome Wirkung des Hydroxyls- bzw. Methoxyls vor, durch welche der chromophore Charakter der nach unserer Theorie in den

Aldehydadditionsprodukten vorhandenen ungesättigten Aldehydkohlenstoffatome erheblich verstärkt wird.

Als Bestätigung dieser Ansicht fasse ich die Tatsache auf, daß die SnCl_4 -Verbindung des Acetylsalicylaldehyds farblos ist; es wird also auch hier, wie bei der Eigenfarbe organischer Verbindungen, die auxochrome Wirkung des Hydroxyls durch Acetylierung aufgehoben. Die Formel des Additionsproduktes ist folgende:



der Komponenten in diesem Falle nicht 1:2 sondern 1:1 ist. Diese scheinbare Abweichung der Zusammensetzung der Verbindung von der allgemeinen Regel steht in gutem Einklang mit unseren Formulierungen, indem ja der Acetylsalicylaldehyd zwei additionsfähige Carbonyle besitzt; die Konstitution der Acetylsalicylaldehydverbindung muß also durch die Formel:

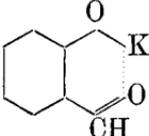


wiedergegeben werden.

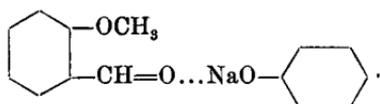
Den farbigen SnX_4 -Verbindungen des Salicylaldehyds entsprechen farbige Säureverbindungen. So ist ja längst bekannt, daß sich Salicylaldehyd mit intensiv oranger Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Hinzugefügt sei, daß sich mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol und Eisessig auf Zusatz von Salicylaldehyd ausgesprochen gelb färben. Isoliert wurde eine schön gelb gefärbte, außerordentlich zersetzliche Verbindung mit Bromwasserstoff der Formel: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, \text{HBr}$. Der Salicylaldehydmethyläther schließt sich auch im Verhalten gegen Säuren dem Salicylaldehyd an; seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist sattgelb, in HCl -Alkohol und HCl -Eisessig hellgelb gefärbt.

Man weiß, daß Salicylaldehyd mit Ammoniak und wäßrigen Alkalien schön gelb gefärbte Lösungen gibt

und daß sich ferner feste gelbe Alkalisalze dieses Aldehyds darstellen lassen. Auch diese Farbenercheinungen können leicht auf die Herausbildung ungesättigter Carbonyl-Kohlenstoffatome zurückgeführt werden. So wird man annehmen, daß in dem gelben Kaliumsalz des Salicylaldehyds das Kaliumatom koordinativ an den

Aldehydsauerstoff gebunden ist¹⁾:  und so die

Rolle übernimmt, welche in den Säureverbindungen das Wasserstoffatom und in den Zinnsalzadditionen das Zinnatom spielt.²⁾ Gestützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß eine ätherische Lösung des Salicylaldehydmethyläthers durch eine ätherische Lösung von Natriumphenolat ausgesprochen gelb gefärbt wird³⁾ (Phenol selbst und Natriumhydroxyd geben keine Färbungen); man wird für diese Farbenreaktion kaum eine andere Erklärung geben können, als daß sich Natriumphenolat koordinativ an den Salicylaldehydmethyläther anlagert:

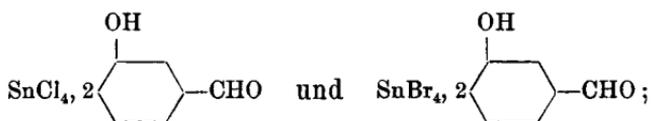


Besonders interessant ist ein Vergleich der Halochromieerscheinungen des Salicylaldehyds und seines Methyläthers einerseits und der isomeren o- und p-Verbindungen andererseits. Folgende Resultate der Untersuchung seien hier mitgeteilt: m-Oxybenzaldehyd gibt mit Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid, genau wie Salicylaldehyd, ausgesprochen gelb gefärbte Verbindungen, dieselben besitzen die Formeln:

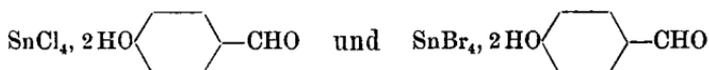
¹⁾ Siehe hierzu Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3053 (1910)

²⁾ Auf die Formulierung der in den alkalischen Lösungen vorhandenen farbigen Ionen werde ich später zurückkommen.

³⁾ Um die Bildung von Salicylaldehydnatrium zu vermeiden, wurde bei dieser Reaktion nicht Salicylaldehyd, sondern Salicylaldehydmethyläther genommen.



hingegen sind die analog zusammengesetzten Verbindungen des p-Oxybenzaldehyds:

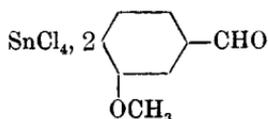


ganz farblos.

Ähnliche Unterschiede zeigen die drei Aldehyde beim Behandeln mit Säuren und Alkalien. So löst konz. Schwefelsäure Salicylaldehyd mit oranger, m-Oxybenzaldehyd mit tiefgelber, p-Oxybenzaldehyd aber mit nur hellgelber Farbe; ferner ist die HBr-Verbindung des Salicylaldehyds tiefgelb, die des p-Oxybenzaldehyds aber farblos¹⁾ (die des m-Oxybenzaldehyds ist noch nicht dargestellt worden). Mit wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak geben Salicylaldehyd und m-Oxybenzaldehyd²⁾ schön gelbe Lösungen, während sich p-Oxybenzaldehyd in diesen Reagenzien wiederum farblos löst.

Daß sich die Methyläther der Oxybenzaldehyde ihren Grundkörpern anschließen, ersieht man z. B. daraus, daß die Lösungsfarbe von Salicylaldehydmethyläther und m-Oxybenzaldehydmethyläther in konz. Schwefelsäure tiefgelb, die der isomeren p-Verbindung aber nur hellgelb ist. Von den SnCl₄-Verbindungen der drei Methoxybenzaldehyde ist nur die o-Verbindung

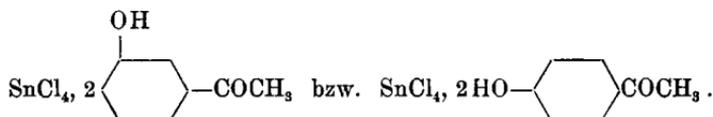
$\text{SnCl}_4, 2 \text{ } \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{---CHO}$ ausgesprochen gelb gefärbt; die m-Verbindung:



¹⁾ Gomberg, diese Annalen 376, 183 (1910).

²⁾ Hantzsch betont Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1086 (1906) die stark farbige Natur der Lösung von m-Nitrophenol in wäßrigem Alkali.

C_6H_4 $\begin{cases} OSnCl_3 \\ COCH_3 \end{cases}$ erhalten werden; die Additionsprodukte des m- und p-Oxyacetophenons besitzen die normale Zusammensetzung:



Diese bei den Oxyaldehyden und Oxyketonen festgestellten Gesetzmäßigkeiten¹⁾ scheinen mir von Bedeutung für das Verständnis der Liebermann-Kostaneckischen Beizenregel zu sein; ich werde demnächst auf sie zurückkommen.

Erwähnt sei schon an dieser Stelle, daß diejenigen Carbonylverbindungen, deren Carbonyl durch eine Äthyl-lücke vom Benzolrest getrennt ist, sogen. normales Verhalten zeigen, indem hier die Farbenreaktionen bei den o- und p-Oxykörpern und ihren Methyläthern ausgeprägter als bei den isomeren m-Verbindungen sind.²⁾ So lösen sich von den drei isomeren Oxyzimtsäuren die o- und p-Verbindung mit satter Farbe in konz. Schwefelsäure (die o-Verb. tiefgelb, die p-Verb. orange) und in wäßrigem Ammoniak und wäßrigem Alkali (schön gelb), während die isomere m-Verbindung mit diesen Reagenzien nur schwach gelbe Lösungen gibt. Ferner sind, wie Baeyer u. Villiger gezeigt haben, die Lösungsfarben des o- und p-Dimethoxydibenzalacetons viel intensiver als die des m-Isomeren.

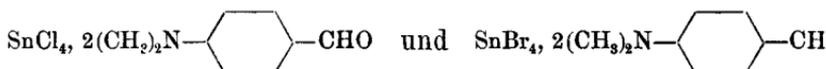
Von Carbonylverbindungen mit auxochromer Dimethylaminogruppe ist bisher nur der p-Dimethylaminobenzaldehyd auf seine Additionsfähigkeit hin untersucht worden. Er gibt mit Zinntetrachlorid und Zinntetra-

¹⁾ Sie treten auch bei den Oxybenzophenonen auf.

²⁾ Am ausgeprägtesten im allgemeinen bei den p-Verbindungen.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

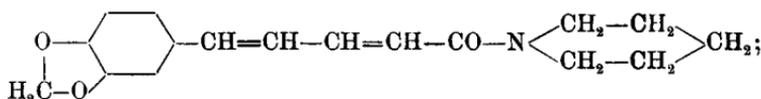
bromid die schön gelb gefärbten, normal zusammengesetzten Verbindungen:



Wie zu erwarten, ist das Additionsprodukt von Acetyl-p-aminobenzaldehyd an Zinntetrachlorid farblos, indem ja auch bei den Verbindungen mit Eigenfarbe die auxochrome Wirkung der Aminogruppe durch Acetylierung aufgehoben wird.

4. Halochromie des Piperins.

Das Piperin besitzt bekanntlich die Konstitutionsformel:



es ist also das Piperidid einer Methylendioxyacrylsäure, so daß sich an ihm der Einfluß studieren läßt, den chromophore und auxochrome Gruppen gemeinschaftlich auf die Halochromieerscheinungen ausüben.

Da aber bisher überhaupt noch keine Metallsalzverbindungen von Piperididen bekannt waren, so wurden zunächst die SnCl_4 -Verbindungen zweier einfach konstituierter Körper dieser Gruppe, des Benzoyl- und des Cinnamoylpiperidids dargestellt, um so zu sehen, ob der Piperidinring das molekulare Verhältnis, in dem sonst die Addenden zusammentreten, beeinflußt.

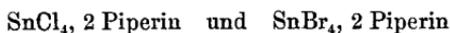
Das Experiment hat gezeigt, daß die Verbindungen der Piperidide in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften völlig den in der vorigen Abhandlung beschriebenen Säureamidverbindungen:

$\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CONH}_2$ und $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CONH}_2$,
entsprechen, also die normalen Formeln:

$\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CONC}_5\text{H}_{10}$ und $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CONC}_5\text{H}_{10}$
besitzen.

Es wurde nun versucht, auch an Piperin Metallsalze zu addieren; das ist in der Tat gelungen. Es lassen

sich leicht die beiden SnX_4 -Verbindungen



darstellen. Diese Körper besitzen also, trotz der recht komplizierten Struktur des Piperins, die ganz normale Zusammensetzung sonstiger Säureamidverbindungen, sie sind aber, im Gegensatz zu den entsprechenden Benzoyl- und Cinnamoylverbindungen, die alle farblos sind, intensiv gelb gefärbt. Auf ihre Konstitution komme ich noch weiter unten zurück.

Daß das Piperin auch mit Säuren schöne Farbenreaktionen zeigt, ist schon längst bekannt. So dient ja zur Charakterisierung und Erkennung des Piperins die Tatsache, daß sich dieses Alkaloid in konz. Schwefelsäure mit tieforangeroter Farbe löst.¹⁾ Von „Salzen“ des Piperins waren bisher nur die folgenden, anomal zusammengesetzten Verbindungen isoliert worden:²⁾ das

gelbrote Chloroplateat $\left(\begin{array}{c} \text{Piperin} \\ \text{Piperin} \end{array} \right) \text{H} \text{PtCl}_6$, das gelbe

Quecksilberchloriddoppelsalz $\begin{array}{c} \text{Piperin} \\ \text{Piperin} \end{array} \text{HHgCl}_3$ und das

stahlblaue Perjodid $\begin{array}{c} \text{Piperin} \\ \text{Piperin} \end{array} \text{HJ}_3$.

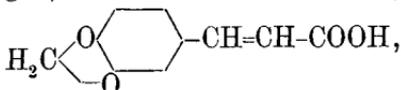
Wir haben zur Ergänzung noch die beiden schön gelb gefärbten Halogenostanneate $(\text{Piperin.H})_2\text{SnCl}_6$ und $(\text{Piperin.H})_2\text{SnBr}_6$ dargestellt; sie lassen sich leicht aus halogenwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisieren. Diesen Doppelsalzen schließen sich die beiden ebenfalls gelb gefärbten halogenwasserstoffsäuren Salze: Piperin, HCl und Piperin, HBr, ferner das orangefarbene saure Hydrochlorid Piperin, H_2Cl_2 an; die beiden ersteren Salze erhält man durch Einleiten von HCl- bzw. HBr-Gas in die Benzollösung des Piperins, das letztere durch tage-

¹⁾ Versetzt man eine Eisessiglösung des Piperins mit konz. Schwefelsäure, so färbt sie sich tieforangerot; aus dieser farbigen Lösung fällt auf Zusatz von Wasser unverändertes Piperin aus.

²⁾ Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, Bd. VIII S. 52 (1901).

weniger ausgeprägte Farbenreaktionen gibt als ihr Methylenedioxyderivat, die Piperinsäure. So löst sie sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe, in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig fast farblos, während Piperinsäure sich in diesen Reagenzien mit orangeroter bzw. tiefgelber Farbe löst. Auch gegen geschmolzene Trichloressigsäure treten analoge Differenzen auf; die Cinnamylidenacrylsäurelösung ist farblos, die Piperinsäurelösung hingegen gelb.

Daß auch die benachbarten Äthylenlücken zu den Farbenercheinungen beitragen, ist daraus zu entnehmen, daß die Piperonylacrylsäure



die sich von der Piperinsäure durch das Fehlen einer Äthylenlücke unterscheidet, mit konz. Schwefelsäure nur eine tiefgelbe, mit HCl-Eisessig nur eine blaßgelbe Lösung gibt.

Warum sind aber die Farben der Verbindungen des Piperins und der Piperinsäure, da doch sowohl auxochrome wie chromophore Gruppen die Wirkung des ungesättigten Carbonyl-Kohlenstoffatoms unterstützen, nicht viel tiefer (man denke z. B. an die Verbindungen der ungesättigten Ketone)? Diese Frage findet ihre Beantwortung durch die Erörterungen des nächsten Kapitels über den Einfluß der funktionellen Natur der Carbonylverbindungen auf die Halochromieerscheinungen.

5. Abhängigkeit der Halochromieerscheinungen von der funktionellen Natur der Carbonylverbindungen.

In diesem Abschnitt soll die Frage erörtert werden, wie sich Carbonylverbindungen $R-CO-A$ mit gleichem organischem Radikal $RCO-$, aber verschiedener funktioneller Natur des mit dem Radikal verbundenen Restes A in bezug auf ihre Halochromieerscheinungen zueinander verhalten; es werden dementsprechend solche Aldehyde,

Ketone, Säuren, Ester und Amide miteinander verglichen, die derselben Verbindungsreihe angehören.

Als fargebende Reagenzien wurden konz. Schwefelsäure, mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol und Eisessig und Zinntetrachlorid gewählt.¹⁾

In der Benzoyl- und Cinnamoylreihe treten ausgesprochene Halochromieerscheinungen nur mit konz. Schwefelsäure auf, und zwar zeigen nur die Aldehyde und Ketone beider Reihen mit diesem Reagens Farbenreaktionen. So lösen sich Benzaldehyd und Acetophenon in konz. Schwefelsäure gelb, Zimtaldehyd und Benzalacetone orange, während die entsprechenden Lösungen von Benzoesäure, Benzoesäureester, Benzamid und Zimtsäure, Zimtsäureester, Zimtamid farblos sind. In der Reihe der Carbonylverbindungen mit zwei Äthylenlücken $C_6H_5.CH=CH-CH=CH-CO.A$ konstatieren wir parallel hiermit folgendes: Cinnamylidenacetone gibt mit konz. Schwefelsäure eine tieforangefarbene Lösung, hingegen sind die Lösungen von Cinnamylidenacrylsäure und Cinnamylidenacrylsäuremethylester in H_2SO_4 nur gelb gefärbt. Analog sind die Unterschiede im Verhalten dieser Verbindungen gegen Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoff. Während die Lösungen der Säure und des Esters in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig fast farblos und in Benzol + $SnCl_4$ hellgelb sind, gibt das Methylketone der Reihe mit diesen Reagenzien ausgesprochene Halochromieerscheinungen; die betreffenden Lösungen sind tieforangefarben.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Salicyl-

¹⁾ Bei den Halochromieerscheinungen in Lösungen spielen natürlich auch die Dissoziationsverhältnisse der in denselben vorhandenen Molekülverbindungen eine Rolle. Nur glaube ich, daß sie bei der hier untersuchten Frage nicht wesentlich ins Gewicht fallen, da es sich darum handelt, ob die zu vergleichenden Lösungen verschiedenartige Farben besitzen oder ob die eine farbig, die andere farblos ist; daß auch in den farblosen Lösungen Additionsprodukte vorhanden sind, ist bei der Existenz zahlreicher, farbloser SnX_4 -Verbindungen der Carbonylkörper nicht zu bezweifeln.

o-Methoxybenzoyl- und m-Oxybenzoylreihe. Die folgenden Tabellen mögen hierüber orientieren:

Salicylreihe.

	Konz. H_2SO_4	HCl + Eisessig HCl + Alkohol	Wäßrige KOH	Wäßriges NH_3	$SnCl_4$ - Verb.
Salicylaldehyd	orange-farben	gelb	gelb	gelb	gelb
o-Oxyacetophenon	tiefgelb	schwach gelbstichig	gelb ¹⁾	gelb ¹⁾	—
Salicylsäure	farblos	farblos	farblos	farblos	—
Salicylsäure-ester	farblos	farblos	farblos	farblos	—
Salicylamid	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

o-Methoxybenzoylreihe.

	Konz. H_2SO_4	HCl + Eisessig	HCl + Alkohol
Aldehyd	tiefgelb	gelb	gelb
Säure	farblos	farblos	farblos
Ester	farblos	farblos	farblos
Amid	gelbstichig	farblos	farblos

m-Oxybenzoylreihe.

	Konz. H_2SO_4	Wäßrige KOH	Wäßriges NH_3
Aldehyd	gelb	gelb ²⁾	gelb
Methylketon	gelb	gelb	gelb
Säure	ganz schwach gelbstichig	farblos	farblos
Ester	farblos	farblos	farblos
Amid	farblos	farblos	farblos

Wir konstatieren also in allen diesen Fällen, daß

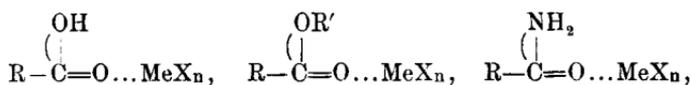
¹⁾ Die Lösungsfarben von o-Oxyacetophenon sind weniger intensiv als die von Salicylaldehyd.

²⁾ Konz. H_2SO_4 gibt wesentlich tiefere Farben mit dem Aldehyd und Methylketon als KOH und NH_3 .

sich Aldehyde und Ketone einerseits und Säuren, Ester und Amide andererseits in ihren Halochromieeigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden. Die H- und CH_3 -Verbindungen zeigen in den einzelnen Reihen viel ausgeprägtere Farbenreaktionen¹⁾ als die zugehörigen OH-, OR- und NH_2 -Körper. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten analog konstituierter Carbonylverbindungen scheint mir im folgenden zu liegen:

Ich habedas Auftreten von Farbererscheinungen beiden

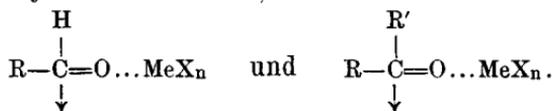
Additionsprodukten $\text{R} \cdot \overset{\text{A}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} \dots \text{MeX}_n$ und $\text{R} \cdot \overset{\text{A}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} \dots \text{HX}$ auf die Herausbildung ungesättigter Carbonyl-Kohlenstoffatome zurückgeführt. Nun ist ohne weiteres klar, daß der ungesättigte Zustand dieser Kohlenstoffatome wesentlich von der chemischen Natur der Radikale R und A beeinflusst wird. Vor allem wird der Fall eintreten können, daß diese Radikale einen größeren oder geringeren Teil der bei der Bildung der Additionsprodukte primär auftretenden, freien Affinitätsbeträge für sich beanspruchen, wodurch natürlich die Farbererscheinungen zurückgedrängt werden müssen. Nun wissen wir aber, daß die Sauerstoff- und Stickstoffatome der Radikale OH, OR, NH_2 , NR_2 usw. mehr oder weniger ungesättigt sind (Bildung von Oxonium- und Ammoniumsalzen). Dementsprechend ist zu erwarten, daß gerade die Additionsprodukte der Säuren, Amide und Ester — bedingt durch sekundäre Absättigungen von Affinitätsbeträgen zwischen den Carbonyl-C-Atomen und den O- bzw. N-Atomen der Gruppen OH, OR und NH_2 — relativ gesättigte Carbonyl-Kohlenstoffatome enthalten werden:



so daß sie, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, nicht

¹⁾ Im allgemeinen sind die Halochromiefarben der Aldehyde tiefer als die der entsprechenden Methylketone.

so tieffarbig sein können, wie die analogen Verbindungen der Aldehyde und Ketone¹⁾:



Hingewiesen sei hier noch auf die Tatsache, daß die Eigenfarben organischer Verbindungen Gesetzmäßigkeiten zeigen, die den für die Halochromieerscheinungen erörterten vollständig entsprechen. So ist ja allgemein bekannt, daß Oxalsäure, Oxalsäureester und Oxalamid farblos sind, Glyoxal²⁾ und Diacetyl hingegen eine intensiv gelbe Farbe besitzen; ferner sei hier an den Unterschied zwischen der farblosen Cinnamylidenacrylsäure und ihrem farblosen Methylester einerseits und dem hellgelb gefärbten Cinnamylidenaceton andererseits erinnert.

Führt man nun die chromophore Natur der Carbonylgruppe in erster Linie auf den ungesättigten Zustand des Carbonyl-Kohlenstoffatoms zurück³⁾, also auf ein am C-Atom vorhandenes gelockertes Valenzelektron, so läßt sich auch in diesen Fällen die Farblosigkeit der OH-, OR- und NH₂-Verbindungen durch die obigen Betrachtungen verständlich machen. Thiele⁴⁾ hat schon vor längerer Zeit ganz ähnliche Überlegungen angestellt, um die saure Natur der Carboxylverbindungen zu erklären.

6. Einfluß der Natur des Addenden auf die Halochromieerscheinungen.

Vergleicht man eine Reihe von Additionsprodukten der Carbonylverbindungen miteinander, welche die gleiche

¹⁾ Aus diesen Betrachtungen ergibt sich noch die Folgerung, daß die Metallsalzverbindungen der Carbonsäuren stärkere Säuren sein müssen als die freien Säuren selbst.

²⁾ Harries und Temme, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 165 (1907).

³⁾ Bei den Halochromieerscheinungen haben wir dann im wesentlichen eine Verstärkung dieses ungesättigten Zustands.

⁴⁾ Thiele, diese Annalen 306, 117 (1899); siehe auch Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4251 (1909).

Carbonylkomponente, aber verschiedene Addenden enthalten, so wird nach der hier vorgetragenen Theorie die Farbe im allgemeinen um so tiefer sein, je größer die Haftintensität des Addenden zum Carbonylsauerstoffatom ist. Denn das Carbonyl-Kohlenstoffatom wird um so ungesättigter sein, je mehr Energie des betreffenden Sauerstoffatoms zur Bindung des Addenden verwendet wird.

Auf Grund dieser Betrachtung müssen wir speziell der Schwefelsäure¹⁾ eine ausnehmend starke Affinität zum Sauerstoff der Carbonylgruppe zuschreiben. Man findet nämlich fast ausnahmslos, daß die Farben der Lösungen der Carbonylverbindungen in konz. Schwefelsäure viel tiefer sind als die Farben der Lösungen in mit HCl gesättigtem Alkohol und Eisessig oder etwa die Farben der Verbindungen mit SnCl_4 und SnBr_4 . So lösen sich z. B. Benzaldehyd und Acetophenon mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure, während die entsprechenden SnCl_4 -Verbindungen und die Lösungen in HCl-Eisessig und HCl-Alkohol farblos sind. Ferner gibt Salicylaldehyd gelbe HCl-Lösungen und gelbe SnCl_4 - und SnBr_4 -Verbindungen²⁾, aber eine schön orange Lösung mit konz. Schwefelsäure, Dibenzalacetone eine schön orangefarbene Verbindung mit SnCl_4 , aber eine blutrote Lösung mit konz. Schwefelsäure, Piperin eine kanariengelbe SnCl_4 - und SnBr_4 -Verbindung, aber eine blutrote H_2SO_4 -Lösung usw. Leider haben wir noch kein Mittel, zu entscheiden, ob in der Tat, entsprechend der Forderung der Theorie, gerade Schwefelsäure eine sehr große Haftintensität zum Carbonylsauerstoff besitzt. Wohl aber läßt sich unsere Theorie bei den Additionsprodukten untereinander nah verwandter organischer Säuren an Carbonylverbindungen prüfen.

Bekanntlich sind nach der Arrheniusschen Dissoziationstheorie die Säuren um so weitgehender elektro-

¹⁾ Wahrscheinlich lagert sie sich in Form von Polymolekülen an.

²⁾ Auch eine gelbe HBr-Verbindung.

lytisch dissoziiert (in wäßriger Lösung), je stärker sie sind. Mithin wird in den relativ starken Säuren das saure Wasserstoffatom relativ locker gebunden sein, also einen relativ großen Betrag freier Energie besitzen. Die Folge wird sein, daß sich bei der Bildung von Molekülverbindungen mit Ketonen, Aldehyden usw. die Säuren im allgemeinen um so intensiver an das Carbonylsauerstoffatom binden werden, je stärker sie sind, so daß man also unter Berücksichtigung der obigen Überlegungen zu dem Schlusse kommt, daß stärkere Säuren tiefere Farben hervorrufen werden als schwächere analoger Konstitution.

Das gleiche Resultat erhält man unter Zugrundelegung der Wernerschen Dissoziationstheorie, nach der die Bildung des negativen Säureions durch die Anlagerung eines Hydroxylions (aus dem Wasser stammend) an das H-Atom der Säure zustande kommt. Da nach Werner die relativ starke Säure durch ein relativ starkes Bindungsvermögen für Hydroxylionen ausgezeichnet ist, so wird auch die Bindung der Säure an das Carbonylsauerstoffatom um so intensiver sein, je stärker die Säure ist, so daß wiederum die stärkere Säure tieferfarbige Additionsverbindungen geben muß als die schwächere.

Diese Gesetzmäßigkeit, die eine einfache Konsequenz unserer Theorie ist, hat schon Stobbe¹⁾ in seiner schönen Arbeit über die Salze der Ketone der Dibenzalacetone- und Dibenzalcylopentanone-Reihe erkannt. Es seien hier folgende Beispiele aus der Stobbeschen Publikation angeführt:

Dibenzalacetone.

$C_{17}H_{14}O, CCl_3 \cdot COOH$ citronengelb
 $C_{17}H_{14}O, CHCl_2 \cdot COOH$ hellgelb

Dianisalacetone.

$C_{15}H_{10}O_2, CCl_3 \cdot COOH$ zinnoberrot
 $C_{15}H_{10}O_2, CHCl_2 \cdot COOH$ orangegelb

Bismethylvanillalacetone.

$C_{21}H_{22}O_5, CCl_3 \cdot COOH$ braun
 $C_{21}H_{22}O_5, CHCl_2 \cdot COOH$ orangegelb

Benzalanisalacetone.

$C_{18}H_{16}O_2, CCl_3 \cdot COOH$ orangefarbig
 $C_{18}H_{16}O_2, CHCl_2 \cdot COOH$ hellorange

¹⁾ Stobbe und Haertel, diese Annalen 370, 99 (1910).

Dicinnamylidenaceton.

$C_{21}H_{18}O$, $(CCl_3 \cdot COOH)_2$ schwarz

$C_{21}H_{18}O$, $(CHCl_2 \cdot COOH)_2$ schwarzrot.

Auch der von Stobbe durchgeführte Vergleich der Farbentiefe der Lösungen eines bestimmten Ketons in einer Reihe von Säuren verschiedener Affinitätskonstante weist auf dieselbe Gesetzmäßigkeit hin. Von eigenen in dieser Richtung angestellten Versuchen sei hier erwähnt, daß sich Piperin in Trichloressigsäure orange, in Monochloressigsäure gelb, in Eisessig nur schwach gelbstichig löst, daß ferner die Lösung von Salicylaldehyd in Trichloressigsäure hellgelb, in Monochloressigsäure fast farblos ist.¹⁾

Zu einer weiteren Folgerung aus unserer Theorie kommen wir folgendermaßen: Wir denken uns an den negativen Rest X der Säure HX noch irgend ein Molekül A addiert: $HX \dots A$. Durch eine solche Anlagerung wird ein bestimmter Betrag der Affinität des Restes X verbraucht, mithin die Bindung zwischen H und X gelockert und das H-Atom relativ reich an freier Affinität. Folglich werden die Moleküle $HX \dots A$ bei der Addition an ein Carbonylsauerstoffatom mehr Affinität des Sauerstoffatoms absättigen als die einfachen Moleküle HX, so daß die ersteren im allgemeinen tiefere Farbenercheinungen hervorrufen werden als die letzteren.

Auf Grund dieser Betrachtung wird es uns verständlich, daß das Hydrochlorid $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl$ nur gelb gefärbt ist²⁾, während das Quecksilberchloriddoppelsalz $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl \cdot HgCl_2$ ³⁾ orangefarben und das Zinntetrachloriddoppelsalz $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl \cdot SnCl_4$ ⁴⁾ zinnberrot ist. Vor allem erklärt sich so die Tatsache, auf die namentlich Stobbe⁵⁾ hingewiesen

¹⁾ Stobbe, Haertel, a. a. O.; die eigenen Versuche waren schon ausgeführt, als die Arbeit von Stobbe-Haertel erschien.

²⁾ Straus, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3281 (1904).

³⁾ Straus, a. a. O. 3285.

⁴⁾ Rosenheim und Levy, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3662 (1904).

⁵⁾ Stobbe, Haertel, a. a. O.

hat, daß die sauren Salze der Carbonylverbindungen tiefere Farben haben als die entsprechenden normalen Salze. Denn das Konstitutionsbild der sauren Salze der Carbonylverbindungen werden wir uns ganz analog dem der Metallsalzadditionsprodukte der normalen Salze (also der Doppelsalze) vorzustellen haben, indem wir mit Werner¹⁾ annehmen, daß der negative Rest X des Säuremoleküls HX die Fähigkeit besitzt, sich mit dem H-Atom eines zweiten Säuremoleküls zu verbinden, so daß etwa das saure Hydrochlorid $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl \cdot HCl$ in seiner Konstitution dem oben erwähnten Doppelsalz $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl \cdot HgCl_2$ an die Seite zu stellen ist.

Dementsprechend ist nach unserem Befund das Monohydrochlorid des Piperins kanariengelb, das Dihydrochlorid aber orangefarben, ferner nach Straus²⁾ Dibenzalacetanmonohydrochlorid gelb, das entsprechende Dihydrochlorid aber rot. Besonders instruktiv aber sind in dieser Hinsicht die von Stobbe untersuchten normalen und sauren Dichlor- und Trichloracetate der Ketone der Dibenzalacetanreihe. Die folgenden Beispiele seien hier mitgeteilt:

Dianisalacetan.

$C_{19}H_{18}O_3$, $CHCl_2 \cdot COOH$ orangegelb.
 $C_{19}H_{18}O_3$, $2 \cdot CHCl_2 \cdot COOH$ orangerot.

Dianisalcyclopentanon.

$C_{21}H_{20}O_3$, $CHCl_2 \cdot COOH$ orangegelb.
 $C_{21}H_{20}O_3$, $2 CHCl_2 \cdot COOH$ scharlachrot.

Dipiperonalcyclopentanon.

$C_{21}H_{16}O_5$, $CCl_3 \cdot COOH$ orange.
 $C_{21}H_{16}O_5$, $4 CCl_3 \cdot COOH$ schwarz.

7. Ternäre Verbindungen.

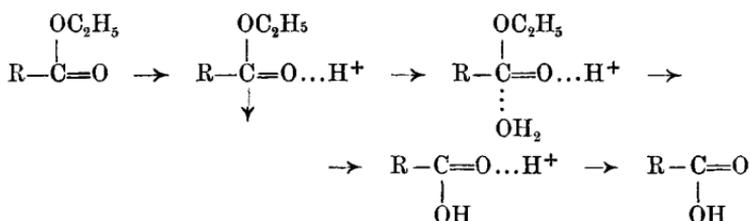
Nach der hier vorgetragenen Theorie der Halochromieerscheinungen ist das Carbonyl-Kohlenstoffatom

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Aufl. II; siehe hierzu auch vor allem Straus a. a. O.

²⁾ Straus, a. a. O.

der Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone, Aldehyde, Amide usw. mehr oder weniger ungesättigt.

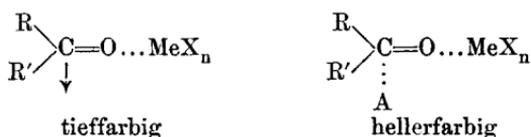
Ich habe nun schon in der vorigen Mitteilung die Vermutung ausgesprochen, daß auch die katalytische Wirkung der Metallsalze und Säuren in vielen Fällen auf die Herausbildung solch ungesättigter Kohlenstoffatome zurückzuführen sei. Als Beispiel wählte ich die Verseifung eines Esters durch Salzsäure, welche man am einfachsten folgendermaßen formuliert:¹⁾



Ich nehme also zur Erklärung der katalytischen Wirkung der Salzsäure an, daß sich an den Ester zunächst ein Wasserstoffion addiert, wodurch das Carbonyl-Kohlenstoffatom ungesättigt wird und so die Fähigkeit erhält, ein Wassermolekül zu binden; dann erfolgt Alkoholabspaltung und Bildung der H^+ -Verbindung der Säure.

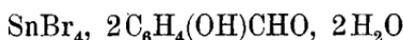
Diese Anschauungen über Halochromie und Katalyse würden nun erheblich an Sicherheit gewinnen, wenn es gelänge, den ungesättigten Charakter der Säure- und Metallsalzverbindungen der Carbonylkörper direkt durch Additionsreaktionen der angedeuteten Art, also durch Darstellung „ternärer Verbindungen“ nachzuweisen. Diese ternären Verbindungen sollten dann, falls sie sich von farbigen Metallsalz- und Säureadditionsprodukten ableiten — bedingt durch die mehr oder weniger vollständige Absättigung der freien Affinitäten der Carbonylkohlenstoffatome — weniger tiefarbig sein, als ihre Grundkörper, die „binären Verbindungen“.

¹⁾ In der ersten Mitteilung habe ich die Anlagerung von HCl -Molekülen angenommen; es ist selbstverständlich korrekter, die Verseifung als Ionenreaktion zu formulieren.

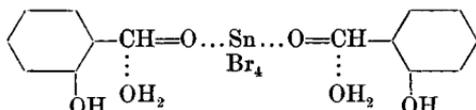


Ich habe erst wenige diesbezügliche Versuche angestellt, glaube aber in einigen Fällen in der Tat die gesuchten Verbindungen erhalten zu haben.

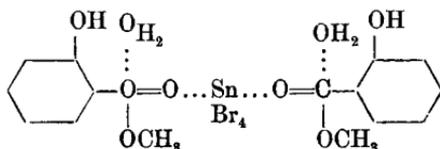
So konnte die Salicylaldehydverbindung SnBr_4 , $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COH}$ leicht in das Dihydrat



verwandelt werden. Dieser Körper ist nun, im Gegensatz zu dem gelben anhydrischen Produkt, vollständig farblos, so daß also, wie es die Theorie voraussehen läßt, die Anlagerung von Wasser an den Körper SnBr_4 , $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}$ mit einer Aufhellung der Farbe verbunden ist. Die Konstitution des Hydrats ist nach obigem folgendermaßen zu schreiben, indem wir annehmen, daß die H_2O -Moleküle die freien Affinitäten der Carbonyl-Kohlenstoffatome absättigen und die Farbe aufheben:



Nah verwandt mit dieser Verbindung ist das in der vorigen Abhandlung beschriebene Hydrat SnBr_4 , $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3$, $2\text{H}_2\text{O}$, dessen wasserfreier Grundkörper allerdings nicht dargestellt werden konnte. Seine Konstitutionsformel werden wir folgendermaßen schreiben:



Eine weitere ternäre Verbindung, die unserer Theorie entspricht, haben wir aus dem orangeroten Dibenzalacetonekörper SnCl_4 , $2\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhalten. Derselbe verbindet sich mit Benzol zu der orangegelben

Verbindung: SnCl_4 , $2\text{CO}(\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$, C_6H_6 , so daß auch hier Aufhellung der Farbe eintritt.

In diesem Zusammenhang wird es nun auch verständlich, daß nach den Untersuchungen von Stobbe¹⁾ das orangerote Additionsprodukt von Dichloressigsäure an Dianisalacetone: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$, $(\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH})_2$ und die granatrote Verbindung des Dianisalcyclopentanons mit Trichloressigsäure: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$, $(\text{CCl}_3\cdot\text{COOH})_2$ orangegelbe Dihydrate geben. Wir werden annehmen, daß sich auch in diesen Fällen die H_2O -Moleküle (vielleicht als O_2H_4 ?) an die Carbonyl-Kohlenstoffatome binden und die dort vorhandenen freien Affinitätsbeträge zum Teil absättigen.

Die von Kurt Meyer²⁾ konstatierte Tatsache, daß das grüne Additionsprodukt von Zinntetrachlorid an Phenanthrenchinon an der Luft rot wird, dann im Exsiccator wieder die ursprüngliche grüne Farbe annimmt, läßt sich auf gleicher Grundlage erklären.

Wir können uns nun auch leicht den Fall denken, daß die ungesättigten Kohlenstoffatome der Additionsprodukte der Metallsalze (und Säuren) an Carbonylverbindungen durch Moleküle abgesättigt werden, die identisch mit den in diesen Additionsprodukten schon vorhandenen Carbonylverbindungen sind. Dann haben wir aber Verbindungen vor uns, die insgesamt mehr Moleküle des CO-Körpers besitzen, als der Koordinationszahl des Metallatoms (bzw. H-Atoms) entspricht. Wir bekommen also durch diese Betrachtungen eine einfache Erklärung für die Existenz solcher anomal zusammengesetzter Molekülverbindungen.³⁾ Auch die Konstitution vieler wasserreicher Metallsalzhhydrate und der Metalllake mit überschüssigen Aminmolekülen läßt sich auf analoge Weise ableiten. Die weitere Verfolgung dieser Gedanken führt

¹⁾ Stobbe und Haertel, diese Annalen **370**, 99 (1910).

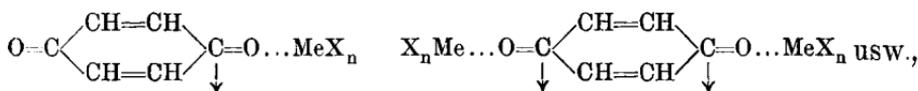
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

³⁾ Die organischen Komponenten lagern sich in diesen Fällen gewissermaßen in polymerer Form an die Metallsalze an.

zu einer Theorie der Polymerisationsvorgänge, auf die aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

8. Theorie der Halochromieerscheinungen der Chinone, Triphenylmethylhalogenide und verwandter Verbindungen.

Da sich, wie ja vor allem Kurt Meyer¹⁾ betont hat, die Additionsprodukte der Metallsalze an Chinone vollständig den entsprechenden Verbindungen der normalen Ketone anschließen, so können wir unsere theoretischen Betrachtungen direkt auf erstere anwenden. Wir erhalten so folgende Formulierungen:



die sich sinngemäß auf die Chinhydrone, merichinoiden Verbindungen und Verbindungen der Chinone mit Alkali-phenolaten übertragen lassen. Es werden hiermit die Farben all dieser Verbindungen auf das Vorhandensein von ungesättigten, in diesen Fällen ringförmig gebundenen Kohlenstoffatomen zurückgeführt, deren Wirkung durch die Äthylenlücken wesentlich verstärkt wird.

Daß sich auch die Farblacke und die sonstigen inneren Komplexsalze den entwickelten Gesichtspunkten unterordnen lassen, leuchtet wohl ohne weiteres ein.²⁾

Etwas eingehender sollen hier noch die bei den Triphenylcarbinolhalogeniden und verwandten Verbindungen auftretenden Farbenercheinungen besprochen werden. Als Beispiel sei die Einwirkung von Metallsalzen auf Triphenylcarbinolchlorid näher erörtert: sie führt bekanntlich zu tieffarbigen Additionsprodukten.

Wie allgemein angenommen wird, lagert sich bei diesen Reaktionen das Metallsalz nach Art der Doppelsalzbildung koordinativ an das Chloratom des Triphenylcarbinolchlorids an: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl} \dots \text{MeX}_n$. Die Folge

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1149 (1909); 43, 157 (1910).

²⁾ Ebenso gelten unsere Betrachtungen für die Additionsprodukte der Ketonimide..

wird sein, daß ein bestimmter, von Fall zu Fall wechselnder Affinitätsbetrag des Chloratoms abgesättigt wird, also für die Bindung desselben an das zentrale Kohlenstoffatom nicht mehr zur Verfügung steht. Letzteres wird demnach — entsprechend unserer Deutung der Additionsvorgänge bei den Carbonylverbindungen — bis zu einem größeren oder geringeren Grade ungesättigt, bekommt also chromophoren Charakter.

Indem wir so die farbige Natur der Metallsalzverbindungen $(C_6H_5)_3C-Cl...MeX_n$ auf die Wirkung eines ungesättigten Kohlenstoffatoms zurückführen, kommen diese Körper in nahe Beziehung zu dem freien, ja ebenfalls farbigen Triphenylmethyl. Wir können uns leicht vorstellen, daß alle möglichen Abstufungen im ungesättigten (chromophoren) Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms existieren werden, von dem relativ gesättigten Zustand aus, wie er im Triphenylcarbinolchlorid vorhanden ist, über die verschiedenen Sättigungsgrade bei den einzelnen Metallsalz- und Säureadditionsprodukten hinweg, bis zum stark ungesättigten Zustand des sog. dreiwertigen Kohlenstoffatoms im Triphenylmethyl. In diese Reihe werden sich dann auch die farbigen Salze des Triphenylcarbinols mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure¹⁾ usw. einordnen lassen, deren Farbe wir also nicht auf ihre Salznatur, sondern auf die unvollständige Absättigung der Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms durch die locker gebundenen Säurereste zurückführen.

Diese Betrachtungen gelten auch für die farbigen Additionsprodukte der übrigen Halogenide vom Typus des Triphenylcarbinolchlorids, ferner für die vor allem von Straus²⁾ näher untersuchten Verbindungen der Ketonchloride mit Metallsalzen und Säuren, und schließlich auch für die farbigen sog. Carboxoniumsalze, deren

¹⁾ Gomberg, diese Annalen **370**, 142 (1909).

²⁾ Diese Annalen **370**, 315 (1909); **374**, 40, 121 (1910).

Kenntnis wir speziell Werner¹⁾, Decker²⁾ und Gomberg³⁾ verdanken.

Nimmt man zur Erklärung der Farbenreaktionen in diesen Fällen mit Gomberg Umlagerungen an, so werden die Analogien in den Halochromieerscheinungen der Carbonylverbindungen, Ketonhalogenide, Triarylcarbinolhalogenide und Carboxoniumverbindungen vollständig verwischt. Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, daß in diesem Gebiete überhaupt keine Umlagerungen vorkommen, nur scheinen sie mir viel seltener zu sein, als man vielfach annimmt.

Ich möchte schon hier die Ansicht aussprechen, daß auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen die Farbe in erster Linie auf dem Vorhandensein eines chromophoren (ungesättigten) Zentralkohlenstoffatoms beruht, dessen Wirkung gesetzmäßig durch auxochrome Amino- und Hydroxylgruppen verstärkt wird. Hierauf werde ich demnächst zurückkommen.

9. Bemerkungen zur Waldenschen Umkehrung.

Vor kurzem haben fast gleichzeitig A. Werner⁴⁾ und E. Fischer⁵⁾ Theorien über die Waldensche Umkehrung entwickelt, die in manchen Punkten übereinstimmen. Ich bin nun unabhängig von diesen beiden Forschern zu Anschauungen über dieses Problem gekommen, welche den Werner-Fischerschen sehr ähnlich sind. Da meine eigene Auffassung der Waldenschen Umkehrung in gewissen Einzelheiten von den Theorien von Werner und Fischer abweicht, ferner der Ausgangspunkt meiner Betrachtungen verschieden von dem ihrigen ist (Werner geht von den Metallliaken,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3300 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2931 (1904); ebenda **40**, 3815 (1907); **41**, 3755 (1908); diese Annalen **364**, 1 (1909).

³⁾ Gomberg, diese Annalen **370**, 142 (1909); **376**, 183 (1910).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 873 (1911).

⁵⁾ Diese Annalen **381**, 123 (1911).

Fischer von asymmetrischen organischen Verbindungen aus; ich selbst stütze mich auf meine Untersuchungen über die Molekülverbindungen der Zinnreihe), so möchte ich an dieser Stelle kurz meinen eigenen Ideengang mitteilen, so, wie er schon vor dem Bekanntwerden der Arbeiten von Werner und Fischer im wesentlichen abgeschlossen vorlag.¹⁾

Bei einer Austauschreaktion am asymmetrischen Kohlenstoffatom hängt es bekanntlich ganz von der Natur des Substitutionsmittels und der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen ab, ob man einen Körper erhält, der in seiner Asymmetrie dem Ausgangsmaterial entspricht oder etwa den zugehörigen Antipoden. Diese eigenartigen Reaktionsverhältnisse, die vor allem durch die Untersuchungen von Walden²⁾, Fischer³⁾ und Mc Kenzie⁴⁾ festgelegt worden sind, lassen sich dann relativ einfach deuten, wenn man von der Hypothese ausgeht, daß die Substitutionsvorgänge bei Kohlenstoffverbindungen des Typus Ca_4 in einer primären Anlagerung des Reaktionsmittels an das zentrale Kohlenstoffatom bestehen, welcher dann sekundär eine intramolekulare Reaktion folgt, die zu dem Substitutionsprodukt führt. Auf die Annahme der wenigstens vorübergehenden Existenzfähigkeit von Molekülverbindungen der Konstitution $a_4C...A$ kam ich durch folgenden Gedankengang:

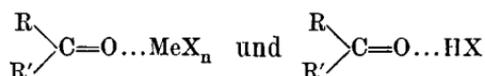
Nach der weiter oben entwickelten Theorie besitzen die Molekülverbindungen

¹⁾ Ich habe von den Wernerschen Ideen zum ersten Male durch den Vortrag Kenntnis erhalten, den Herr Professor Werner im Februar dieses Jahres in Freiburg in der Schweiz gehalten hat; gleich nach dem Vortrag habe ich dann Herrn Professor Werner persönlich Mitteilung von den hier wiedergegebenen Überlegungen gemacht.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 133 (1896); **32**, 1841 (1899).

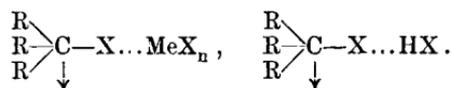
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1219 (1909); **43**, 2020 (1910).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **27**, 1016, 1355 (1910).

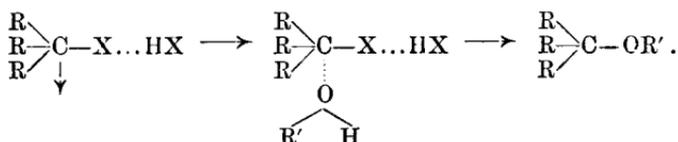


ein mehr oder weniger ungesättigtes Carbonyl-Kohlenstoffatom, welches sie befähigt, noch bestimmte Moleküle (H_2O , C_6H_6 , usw.) in lockerer Form zu binden. Daß sich auch die katalytische Wirkung von Metallsalzen und Säuren vielfach auf die Herausbildung solch ungesättigter, also anlagerungsfähiger C-Atome zurückführen läßt, habe ich am Beispiel der Esterverseifung zu zeigen versucht.

Im vorigen Kapitel dieser Arbeit habe ich dann auseinandergesetzt, daß man bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der Triarylcarbinolhalogenide ebenfalls ungesättigte C-Atome annehmen muß:



Es liegt nun der Schluß nahe, daß auch bei diesen Verbindungen, die schon dem Methantypus Ca_4 entsprechen, die freie Affinität des zentralen C-Atoms chemisch abgesättigt werden kann. Durch eine solche Annahme würde sich z. B. der leichte Übergang der sauren Triarylcarbinolsalze durch Alkohole in Triarylcarbinoläther¹⁾ folgendermaßen erklären lassen:



Diese Betrachtungen lassen es möglich erscheinen, daß auch bei solchen Methanderivaten des Typus Ca_4 , die kein Metallsalz- oder Säuremolekül koordinativ gebunden enthalten, Additionsvorgänge am zentralen Kohlenstoffatom stattfinden können, indem ja die erwähnten Addenden (MeX_n , HX) einen an sich schon in geringem Maße vorhandenen ungesättigten Zustand des C-Atoms nur wesentlich steigern.

¹⁾ Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1156 (1905).

Hierzu kommt noch folgendes: Der Kohlenstoff ist das Anfangsglied der Elementenreihe C, Si, Ge, Sn, Pb. So weit man bisher erkennen kann, ist die Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen besonders stark ausgeprägt beim vierwertigen Zinn, aber auch vom vierwertigen Blei und vierwertigen Silicium leiten sich zahlreiche Additionsprodukte ab. In all diesen Fällen lagern sich die Addenden mit Hilfe von Nebenvalenzen an das Zentralatom des Mea_4 -Moleküls an. Es ist daher der Gedanke naheliegend, daß auch die Kohlenstoffverbindungen Ca_4 derartige Molekülverbindungen geben können. Beim Zinn haben nun eingehende Untersuchungen, die demnächst publiziert werden sollen, gezeigt, daß die Tendenz der Verbindungen $Sn a_4$ zur Bildung stabiler Additionsprodukte wesentlich von der Natur der Gruppen a abhängt. Am stärksten sind die Nebenvalenzen beim Zinntetrachlorid, weniger stark beim Zinntetrabromid¹⁾ und sehr wenig ausgeprägt beim Zinntetrajodid; Ersatz von Halogenatomen in den Tetrahalogeniden durch Alkyle bedingt ebenfalls eine Abnahme der Stärke der Nebenvalenzen, so daß z. B. die Trialkylzinnhalogenide nur noch geringe Additionsfähigkeit zeigen und die Tetraalkylzinnverbindungen inerte Substanzen darstellen.

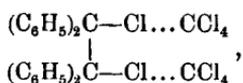
Hiernach ist aus Analogiegründen zu erwarten, daß die Kohlenwasserstoffe selten faßbare Additionsprodukte²⁾ geben werden, daß man aber Aussicht hat, beim Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Chloroform, Bromoform usw. einigermaßen stabile Molekülverbindungen zu isolieren.

Vielleicht ist entsprechend diesen Betrachtungen die vor kurzem von Norris, Thomas und Brown dargestellte Verbindung von Tetrachlorkohlenstoff an Tetra-

¹⁾ Siehe hierzu auch Rosenheim und Levy, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3664 (1904).

²⁾ Siehe aber die Verbb. von Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2831 (1910).

phenyläthylenchlorid¹⁾: $(C_6H_5)_2CCl-CCl(C_6H_5)_2, 2CCl_4$
folgendermaßen zu schreiben:



wodurch sie in nahe Beziehung zu der $SnCl_4$ -Verbindung des Triphenylcarbinolchlorids $(C_6H_5)_3C-Cl\dots SnCl_4$ kommt.

Auch die zahlreichen bekannten Verbindungen des Chloroforms mit Ammoniumsalzen²⁾ lassen sich am einfachsten als doppelsalzähnliche Gebilde des Typus $\begin{array}{c} Cl_3 \\ H \end{array} C\dots XMe$ auffassen.

Unter Zugrundelegung der durch diese Erörterungen wohl gestützten Hypothese³⁾ über die Existenzfähigkeit von Molekülverbindungen der Formel $a_4C\dots A$ soll nun gezeigt werden, wie man sich am einfachsten den Substitutionsprozeß $R_3C.Cl \longrightarrow R_3C.OH$, also den Ersatz eines Chloratoms durch die Hydroxylgruppe vorstellt; dann soll untersucht werden, wie sich im speziellen dieser Vorgang dann abspielen wird, wenn das zentrale C-Atom asymmetrisch ist.

Anknüpfen möchte ich wiederum an eine Arbeit aus dem Gebiete der Zinnverbindungen. Ich habe vor einigen Jahren⁴⁾ folgende Ansicht über die Alkoholyse des Zinn-

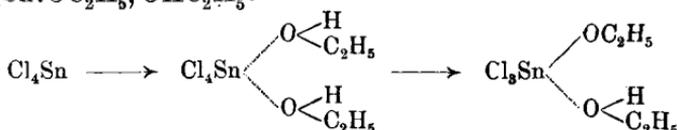
¹⁾ Norris, Thomas und Brown, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2940 (1910).

²⁾ Eine Zusammenstellung und Untersuchung derselben siehe in der Dissertation von E. Jacobsen (Zürich 1908; unter Leitung von A. Werner).

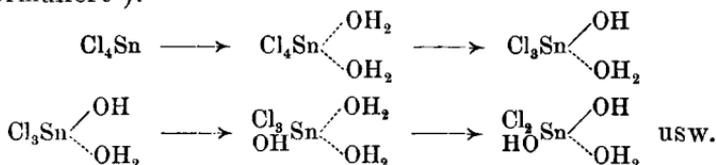
³⁾ Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Koordinationszahl des Kohlenstoffs im allgemeinen konstant vier ist, so kann man sich die von uns bei Substitutionsreaktionen angenommene primäre Bildung von Molekülverbindungen des Schemas $a_4C\dots A$ durch die Vorstellung plausibel machen, daß bei den Bewegungen, welche die vier Radikale a der Verb. Ca_4 um ihre Gleichgewichtslagen ausführen, Momente existieren, in denen an bestimmten Stellen des C-Atoms genügend Platz für eine Anlagerung des Reaktionsmittels ist.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2466 (1905).

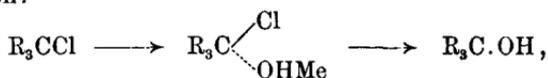
tetrachlorids entwickelt: Zunächst lagert sich der Alkohol koordinativ an das Zinnchloridmolekül an, indem die freien Koordinationsstellen desselben besetzt werden; dann findet sekundär intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung statt¹⁾ und es bildet sich das Äthylat $\text{Cl}_3\text{Sn} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OHC}_2\text{H}_5$:



Ganz analog habe ich damals die Hydrolyse des Zinntetrachlorids aufgefaßt; sie sei hier folgendermaßen formuliert²⁾:



Diese Theorie der Alkohololyse und Hydrolyse des Zinntetrachlorids kann nun leicht auf die Substitutionsvorgänge bei organischen Halogeniden übertragen werden. So läßt sich die Reaktion zwischen einem Chlorid R_3CCl und einem Metallhydroxyd MeOH in nachstehender Weise schreiben:



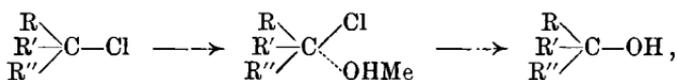
indem man annimmt, daß sich das Metallhydroxyd zunächst mit dem Sauerstoffatom koordinativ an das zentrale C-Atom bindet und daß dann in zweiter Phase das

¹⁾ Läßt man statt Alkohol, Äther oder Alkylsulfide auf Zinntetrachlorid einwirken, also Verbindungen, die am Sauerstoff- bzw. Schwefelatom keinen Wasserstoff haben, so entstehen die stabilen Additionsprodukte: $\text{SnCl}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_4, 2\text{R}_2\text{S}$.

²⁾ Das Ätherat des primären Hydrolysenproduktes: $\text{SnCl}_3(\text{OH}), \text{H}_2\text{O}, \text{Ae}$ läßt sich leicht durch Ausäthern einer frisch bereiteten wäßrigen SnCl_4 -Lösung erhalten (siehe die betreffende Abhandlung). Neuerdings konnte auch das Hydrat $\text{SnCl}_3(\text{OH}), 3\text{H}_2\text{O}$ in kristallisiertem Zustand dargestellt werden.

Metallatom und das Chloratom als Metallchlorid austreten.

Gehört nun das Chloratom einem asymmetrischen System an, haben wir also den Vorgang:



so ist leicht ersichtlich, daß die primäre Addition in vier verschiedenen Feldern des zentralen C-Atoms vor sich gehen kann, in drei Feldern, die an das Chloratom angrenzen und in einem Feld, welches dem Chloratom gegenüber liegt, also von R, R' und R'' eingeschlossen wird. Welches Feld in einem speziellen Fall zur Anlagerung benutzt wird, hängt natürlich von den Anziehungs- und Abstoßungskräften der einzelnen Atome und Radikale ab.

Findet nun die primäre Addition in einer der Flächen neben dem Cl-Atom statt, so bekommen wir bei der MeCl-Abspaltung einen Hydroxylkörper, der in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht, lagert sich aber der Addend dem Cl-Atom gegenüber an, so muß das Substitutionsprodukt nach Herstellung einer möglichst symmetrischen Gruppierung der Antipode des erst erwähnten Hydroxylkörpers sein, in diesem Falle haben wir also eine typische Waldensche Umkehrung; ist schließlich weder die eine noch die andere Anlagerungsart absolut bevorzugt, so wird der Hydroxylkörper mehr oder weniger racemisiert erscheinen, wobei natürlich je nach dem speziellen Fall die d- oder die l-Form überwiegen kann.

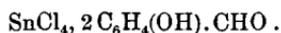
Ähnliche Vorstellungen lassen sich leicht für die übrigen Substitutionsvorgänge am asymmetrischen Kohlenstoffatom entwickeln. Da wir aber über die Affinitätsverhältnisse der Atome und Atomgruppen noch wenig orientiert sind, so können wir noch nicht mit Sicherheit voraussagen, wann das Endprodukt in seiner Konfiguration dem Ausgangskörper entspricht, wann nicht.

Wie aus diesen Betrachtungen hervorgeht, stimmt meine Theorie mit der Fischerschen darin überein, daß primäre Addition des Reaktionsmittels an das asymmetrische C-Atom angenommen wird; im Gegensatz aber zu Fischer schreibe ich dem speziellen Feld des asymmetrischen C-Atoms, in welchem sich die Anlagerung vollzieht, eine wesentliche Bedeutung für das Endresultat (die Konfiguration des Substitutionsproduktes) zu. Auch in der Wernerschen Theorie spielen die einzelnen Felder des asymmetrischen C-Atoms eine maßgebende Rolle; abweichend aber von meinen Anschauungen nimmt Werner an, daß sich die primäre Additionsreaktion in zweiter Sphäre vollzieht.

Experimenteller Teil.¹⁾

a) Aldehydadditionen.

1. Di-Salicylaldehyd-Zinntetrachlorid,



Man versetzt in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen 1 Mol. Zinntetrachlorid unter Eiskühlung mit 3 Mol. reinem Salicylaldehyd. Es entsteht sofort eine gelbe Verbindung, die auf Ton abgepreßt und über P_2O_5 getrocknet wird. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ zu. Denselben Körper erhält man bei mehrstündigem Kochen der vermischten Benzollösungen der Komponenten; es findet auch unter diesen Bedingungen keine Substitution statt.

Das Additionsprodukt bildet ein tiefgelbes, kristallinisches Pulver, welches an der Luft allmählich unter Aufnahme von Wasser farblos wird und dann zerfließt. Es ist gut löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und

¹⁾ In betreff des Anteils der Herren Goldberg, Pros und Schwarzkopf an den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit siehe ihre Dissertationen. Herr Friedmann hat mich als Privatassistent bei der Ausführung der Versuche aufs beste unterstützt; ich danke ihm auch an dieser Stelle für seine geschickte Hilfe.

Benzol; beim Erwärmen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Zinnsäure zersetzt. Es schmilzt bei etwa 152° zu einer undurchsichtigen, blutroten Flüssigkeit.

I. *Substanz, direkt aus den Komponenten dargestellt.*

0,1263 g gaben 0,0373 SnO_2 und 0,1449 AgCl .

II. *Substanz, aus kochender Benzollösung erhalten.*

0,3652 g gaben 0,1117 SnO_2 und 0,4188 AgCl .

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	23,56	23,27	24,10
Cl	28,12	28,37	28,35

2. *Di-Salicylaldehyd-Zinntetrabromid,*



Man fügt zu 1 g Zinntetrabromid 1,1 g reinen Salicylaldehyd, worauf sich die Krystalle sofort oberflächlich gelb färben. Erwärmt man nun vorsichtig über freier Flamme, so entsteht eine orangerote Lösung, aus der sich, beim Erkalten über Phosphorpentoxyd, in guter Ausbeute gelbe Krystalle abscheiden; sie werden auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein besonderer Versuch zeigte, daß sorgfältig über die Bisulfitverbindung gereinigter Salicylaldehyd ebenfalls ein gelbes Additionsprodukt gibt.

Der Körper besteht aus kleinen, tiefgelben Krystallen, die an der Luft allmählich farblos werden; hierbei bildet sich ein Hydrat der Formel $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, 2\text{H}_2\text{O}$, welches die beiden aufgenommenen H_2O -Moleküle neben Phosphorpentoxyd wieder abgibt. Das so regenerierte wasserfreie Additionsprodukt ist, wie der Ausgangskörper, tief gelb gefärbt.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 100° ; die Farbe der Schmelze ist gelb, oberhalb 160° färbt sich die Schmelze allmählich rot. Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol lösen mit mehr oder weniger ausgeprägter, gelblicher Farbe; Wasser verwandelt die Substanz in eine farblose, schwach glänzende Masse; kocht

man mit Wasser, so scheiden sich Zinnsäureflocken ab, gleichzeitig tritt der charakteristische Geruch nach Salicylaldehyd auf.

I. *Substanz, direkt aus den Komponenten dargestellt:*



0,2580 g	gaben	0,0572	SnO ₂	und	0,2860	AgBr.
0,2223 g	„	0,0488	SnO ₂	„	0,2418	AgBr.
0,2676 g	„	0,0578	SnO ₂	„	0,2894	AgBr.

II. *Substanz, aus dem Dihydrat regeneriert:*



0,1519 g	gaben	0,0347	SnO ₂	und	0,1686	AgBr.
		Ber.			Gef.	

		I			II
Sn	17,42	17,47	17,30	17,02	18,00
Br	46,85	47,17	46,29	46,02	47,23

III. *Dihydrat:* $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, 2\text{H}_2\text{O}.$

0,3032 g	gaben	0,0644	SnO ₂	und	0,3205	AgBr.
		Ber.			Gef.	

Sn	16,55	16,74
Br	44,51	44,98

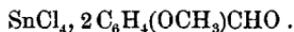
3. *Salicylaldehyd-hydrobromid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, \text{HBr}.$

Es wurde zunächst versucht, das Hydrobromid durch Zusatz von Salicylaldehyd zu mit Bromwasserstoff gesättigtem, absolutem Benzol darzustellen; jedoch ohne Erfolg. Leitet man aber gasförmigen Bromwasserstoff über abgekühlten Salicylaldehyd, so bilden sich nach kurzer Zeit schön ausgebildete, prismatische, gelbe Kristalle. Dieselben sind außerordentlich unbeständig; sie verflüssigen sich, sowohl an der Luft wie im Exsiccator, in wenigen Minuten unter Abgabe von Bromwasserstoff. Die Analysen stimmen daher nur in erster Annäherung auf die Formel: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, \text{HBr}.$

0,0888 g	gaben	0,0730	AgBr.
0,0678 g	„	0,0560	AgBr.
0,1508 g	„	0,1260	AgBr.

	Ber.		Gef.	
Br	39,41	35,00	35,16	35,58

4. *Di-o-Methoxybenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,

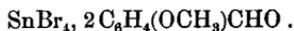


Der angewandte Salicylaldehydmethyläther bildete schöne, durchsichtige, kompakte farblose Krystalle vom Schmelzp. 35° . — Man gibt zu 0,5 g Zinntetrachlorid unter Eiskühlung und Abschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 0,8 g Salicylaldehydmethyläther in wenig absolutem Benzol. Es entsteht sofort ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches auf Ton über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird.

Die Farbe dieser Verbindung ist weniger intensiv als die der analogen Verbindung mit Salicylaldehyd. Sie schmilzt bei $180\text{--}181^\circ$ zu einer tief rotbraunen Flüssigkeit. In Aceton und Chloroform löst sie sich gut, ebenso in warmem Benzol. Wasser zersetzt sofort unter Abscheidung des Salicylaldehydmethyläthers; erwärmt man mit Wasser, so bilden sich in reichlicher Menge Zinnsäureflocken.

0,1911 g gaben	0,0536	SnO_2	und	0,2032	AgCl .
0,1335 g	„	0,0386	SnO_2	„	0,1416 AgCl .
		Ber.		Gef.	
Sn		22,33		22,10	22,79
Cl		26,64		26,29	26,22

5. *Di-o-Methoxybenzaldehyd-Zinntetrabromid*,



Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g Zinntetrabromid in absolutem Benzol, unter Abschluß von Feuchtigkeit, eine Lösung von 0,8 g Salicylaldehydmethyläther in demselben Medium. Nach einigen Minuten scheiden sich aus der gelben Flüssigkeit in reichlicher Menge Krystalle aus, die man auf Ton abpreßt und über P_2O_5 trocknet.

Das Additionsprodukt bildet ein krystallinisches gelbes Pulver, dessen Farbe weniger intensiv ist als die des analogen Salicylaldehydkörpers. Es schmilzt bei 131° zu einer gelben Flüssigkeit. In Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform löst es sich leicht, ebenso in

heißem Benzol. Wasser zersetzt sofort unter Abscheidung von Salicylaldehydmethyläther.

0,1172 g gaben 0,0244 SnO₂ und 0,1243 AgBr.

0,2029 g „ 0,0428 SnO₂ „ 0,2156 AgBr.

	Ber.	Gef.	
Sn	16,74	16,41	16,62
Br	45,01	45,13	45,22

6. Acetylsalicylaldehyd-Zinntetrachlorid,



Der Acetylsalicylaldehyd wurde nach dem Verfahren von H. Cajar¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz des Salicylaldehyds dargestellt. Er bildet, nach dem Umkrystallisieren aus Äther, farblose Nadeln vom Schmelzpt. 38—39°. — Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. Acetylsalicylaldehyd in abs. Benzol eine Lösung von 1 Mol. SnCl₄ in demselben Medium und stellt die Flüssigkeit, unter Abschluß von Feuchtigkeit, in eine Eis-Kochsalzmischung. Nach einigen Minuten scheidet sich ein grauweißer krystallinischer Niederschlag ab, der sofort auf Ton abgepreßt und über P₂O₅ getrocknet wird. Läßt man das Additionsprodukt zu lange in Berührung mit der Mutterlauge, so tritt Zersetzung ein. Als die Komponenten SnCl₄ und C₆H₄(OCOCH₃)CHO im molekularen Verhältnis 1:2 in Benzollösung zusammengegeben wurden, entstand keine Fällung.

Der Körper ist außerordentlich leicht zerfließlich; beim Erwärmen zersetzt er sich unter Rotfärbung. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform; in Ligroin löst er sich nicht. Mit Pyridin gibt er zunächst eine klare Lösung, aus der sich bald ein weißer Niederschlag abscheidet.

Analyse. I und II sind Proben verschiedener Darstellung.

I. 0,1750 g gaben 0,0609 SnO₂ und 0,2361 AgCl.

0,2467 g „ 0,0863 SnO₂ „ 0,3287 AgCl.

II. 0,1212 g „ 0,0418 SnO₂ „ 0,1602 AgCl.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2804 (1898).

	Ber.	Gef.		II
		I		
Sn	28,00	27,42	27,57	27,18
Cl	33,41	33,36	32,94	32,68

7. *Di-m-Oxybenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Der angewandte m-Oxybenzaldehyd bildete — aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert — farblose, glänzende, flache Nadeln vom Schmelzp. 104°. — Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g m-Oxybenzaldehyd in heißem Benzol 1 g Zinntetrachlorid. Es fällt sofort ein schöner, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird.

Der Körper ist sehr beständig; er läßt sich im P_2O_5 -Exsiccator tagelang unverändert aufbewahren. An der Luft wird er allmählich, wohl unter Wasseraufnahme, farblos; er bildet dann eine weiße, etwas feuchte Masse. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton; in Benzol löst er sich schwer. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein. Er besitzt keinen Schmelzpunkt.

Analyse. I und II Proben verschiedener Darstellung.

I. 0,1670 g gaben 0,0490 SnO_2 und 0,1875 AgCl .

0,2808 g „ 0,0847 SnO_2 „ 0,3194 AgCl .

	Ber.	Gef.		II
		I		
Sn	23,56	23,12	23,76	24,13
Cl	28,12	27,76	28,12	28,06

8. *Di-m-Oxybenzaldehyd-Zinntetrabromid*,



Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g m-Oxybenzaldehyd in abs. Benzol eine Lösung von 2 g Zinntetrabromid in demselben Medium und stellt die Flüssigkeit über Phosphorpentoxyd. Je nach der Konzentration der Lösung scheiden sich dann nach kürzerer oder längerer Zeit gelbe Krystalle ab, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton und heißem Benzol. In Berührung mit Wasser wird er sofort farblos; kocht man mit Wasser, so scheiden sich Zinnsäureflocken ab. Auch an der Luft verschwindet die Farbe bald; stellt man das farblos gewordene Produkt, wohl ein Hydrat, über Phosphorpenoxyd, so wird es wieder zum größten Teil gelb.

0,2123 g gaben 0,0478 SnO₂ und 0,2323 AgBr.

0,2436 g „ 0,0531 SnO₂ „ 0,2664 AgBr.

	Ber.	Gef.	
Sn	17,42	17,74	17,18
Br	46,85	46,56	46,54

9. *Di-m-Methoxybenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



m-Methoxybenzaldehyd wurde nach dem Verfahren von Tiemann und Ludwig¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von m-Oxybenzaldehyd in methylalkoholischem Kali dargestellt; es bildet eine bei 230° siedende Flüssigkeit. — Man gibt zu einer Lösung von 2 Mol. m-Methoxybenzaldehyd in wenig abs. Benzol 1 Mol. Zinntetrachlorid. Es scheidet sich dann allmählich das Additionsprodukt bei Feuchtigkeitsabschluß als kristallinisches, gelbstichiggraues Pulver aus; es wird auf Ton über Phosphorpenoxyd getrocknet.

Der Körper wird an der Luft bald klebrig und verflüssigt sich dann. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Aceton; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst er sich kaum. Durch Wasser wird er sofort zersetzt.

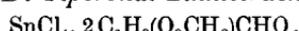
0,0994 g gaben 0,0277 SnO₂ und 0,1061 AgCl.

0,1875 g „ 0,0530 SnO₂ „ 0,1996 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Sn	22,23	21,96	22,28
Cl	26,64	26,39	26,32

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2048 (1882).

10. *Di-Piperonal-Zinntetrachlorid*,



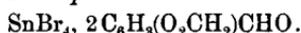
Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. Piperonal in abs. Benzol eine solche von 1 Mol. Zinntetrachlorid. Es fällt sofort ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver aus; zur Vermehrung der Ausbeute stellt man die Lösung für kurze Zeit ins Vakuum. Man trocknet den Niederschlag über Phosphorpentoxyd.

Das Additionsprodukt besitzt keinen Schmelzpunkt; von etwa 130° ab bilden sich schwarze Punkte, bei etwa 190° ist die ganze Masse schwarz. Es ist gut löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer löslich in Benzol. Wasser zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1798 g gaben 0,0497 SnO₂ und 0,1862 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	21,21	21,83
Cl	25,31	25,61

11. *Di-Piperonal-Zinntetrabromid*,

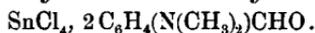


Man versetzt eine Benzollösung von 0,5 g Piperonal mit einer solchen von 1,5 g Zinntetrabromid (mol. Verh. der Komponenten 1:1); im Vakuum krystallisiert dann bald das Additionsprodukt aus. Es bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 150° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Es ist gut löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol. Durch Wasser wird die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,1426 g gaben 0,0293 SnO₂ und 0,1440 AgBr.

	Ber.	Gef.
Sn	16,10	16,19
Br	43,30	42,97

12. *Di-p-Dimethylaminobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Der käufliche p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Er bildet farblose,

glänzende Blättchen vom Schmelzp. 74—75°. — Man gibt zu einer Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd in abs. Äther eine Lösung der gleichen Gewichtsmenge Zinntetrachlorid in demselben Medium. Es scheidet sich sofort ein kanariengelber Niederschlag ab, den man über Phosphorpentoxyd auf Ton trocknet. In Benzollösung geben die Komponenten meist eine tiefgelbe, ölige Fällung.

Das Additionsprodukt zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; es ist gut löslich in Alkohol, Pyridin und Aceton, schwer löslich in Äther; in Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich nicht. Kochendes Wasser zersetzt den Körper unter Abscheidung von Zinnsäure; durch kaltes Wasser wird er äußerlich nicht verändert.

0,1271 g	gaben	0,1322 AgCl	und	0,0351 SnO ₂ .
0,2239 g	„	9,4 ccm	Stickgas bei 17°	und 718 mm Druck.
		Ber.		Gef.
Su		21,29		21,76
Cl		25,41		25,72
N		5,02		4,67

13. *Di-p-Dimethylaminobenzaldehyd-Zinntetrabromid*,
 $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{CHO}$.

Man versetzt eine Lösung von 0,3 g Dimethylaminobenzaldehyd in abs. Äther mit einer Lösung von 0,9 g Zinntetrabromid in dem gleichen Medium. Es scheidet sich sofort ein pulveriger, kanariengelber Niederschlag aus, den man absitzen läßt, auf Ton abpreßt und über Phosphorpentoxyd trocknet. In Benzollösung geben die Komponenten meist eine tiefgelbe, ölige Fällung.

Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt; er zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Er ist gut löslich in Alkohol, Pyridin und Aceton, auch löst er sich etwas in heißem Benzol. Durch warmes Wasser wird er völlig zerstört.

Analysen. I und II Proben verschiedener Darstellung.

I.	0,1179 g	gaben	0,0248 SnO ₂	und	0,1190 AgBr.
	0,1120 g	„	0,0237 SnO ₂ .		
	0,3057 g	„	10,6 ccm	Stickgas bei 17°	und 720 mm Druck.
II.	0,3496 g	„	0,0693 SnO ₂	und	0,3610 AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	16,15	16,58	16,68
Br	43,42	42,95	43,94
N	3,81	3,87	—

14. *Di-o-Nitrobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Man gibt zu einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in abs. Benzol eine Lösung von Zinntetrachlorid in dem gleichen Medium. Das Molekularverhältnis der Komponenten wurde sowohl gleich 2:1 wie auch gleich 1:1 gewählt. Je nach der Konzentration der Lösung scheiden sich dann sofort oder erst beim Evakuieren schöne, durchsichtige, farblose prismatische Nadeln aus, die schnell auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Die Mutterlauge ist violett gefärbt, so daß die Krystalle nach dem Abpressen auf Ton meist oberflächlich etwas farbig sind.

Der Körper wird an der Luft bald klebrig; der Schmelzpunkt ist außerordentlich unscharf; er liegt bei 80—120°. Durch kaltes Wasser färbt sich der Körper gelb, beim Kochen mit Wasser tritt völlige Zersetzung unter Abscheidung von Zinnsäure und Nitrobenzaldehyd ein. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton.

Die Analysendaten für Zinn und Chlor sind etwas niedriger als der Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$ entspricht; vielleicht enthalten die Krystalle noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol. Die analysierten Substanzproben zeigten keine Spur von Verwitterung.

I. *Substanzproben aus den Komponenten im mol. Verh. 2 : 1 dargestellt.*

0,2434 g	gaben	0,0640	SnO_2	und	0,2358	AgCl .
0,1034 g	„	0,0270	SnO_2	„	0,1012	AgCl .
0,1532 g	„	0,0393	SnO_2	„	0,1487	AgCl .

II. *Substanzprobe aus den Komponenten im mol. Verh. 1 : 1 dargestellt.*

0,1260 g	gaben	0,0324	SnO_2	und	0,1198	AgCl .
----------	-------	--------	----------------	-----	--------	-----------------

	Ber.	Gef.			
		I		II	
Sn	21,14	20,72	20,58	20,22	20,27
Cl	25,22	23,95	24,20	24,00	23,51

15. *Di-m-Nitrobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,

Entsteht beim Zusammengeben der Benzollösungen von Zinntetrachlorid und m-Nitrobenzaldehyd als farbloser, krystallinischer Niederschlag; molekulares Verhältnis der Komponenten 1:1.

Der Körper hat keinen bestimmten Schmelzpunkt; an der Luft wird er bald klebrig; er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton. Warmes Wasser zersetzt ihn vollständig.

0,2598 g gaben 0,0694 SnO_2 und 0,2606 AgCl .

	Ber.	Gef.
Sn	21,14	21,08
Cl	25,22	24,80

16. *Di-p-Nitrobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,

Gibt man zu einer Lösung von p-Nitrobenzaldehyd in abs. Benzol eine Lösung der monomolekularen Menge Zinntetrachlorid in dem gleichen Medium, so scheiden sich bald schöne, durchsichtige hellgelbe, prismatische Nadeln aus, die an der Luft und im Exsiccator schnell zu einem gelbstichig-weißen Pulver verwittern. Zur Analyse wurden die Krystalle auf eine abgekühlte Tonplatte gebracht und dann wenige Minuten lang in einem abgekühlten Phosphorpentoxyd-Exsiccator getrocknet; aber schon in dieser kurzen Zeit waren einige Krystalle an den Spitzen verwittert.

Die Analysenresultate stimmen in erster Annäherung auf die Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}, \text{C}_6\text{H}_6$; die völlig verwitterten Krystalle scheinen noch $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol zu enthalten. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers gleichen denen der entsprechenden Verbindungen der o-

und m-Reihe. Der Schmelzpunkt der verwitterten Krystalle liegt bei etwa 101° .

Analysen von frischen Substanzproben.

0,1766 g gaben	0,0407 SnO ₂ und	0,1543 AgCl.
0,1933 g „	0,0433 SnO ₂ „	0,1628 AgCl.
	Ber.	Gef.
Sn	18,56	18,16 17,66
Cl	22,14	21,01 20,83

Analyse einer verwitterten Substanzprobe.

0,1108 g gaben	0,0277 SnO ₂ und	0,1052 AgCl.
	Ber.	Gef.
Sn	19,76	19,70
Cl	23,59	23,47

b) **Ketonadditionen.**

1. *Di-m-Oxyacetophenon-Zinntetrachlorid,*
 $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_8\text{H}_4(\text{OH})\text{COCH}_3.$

m-Oxyacetophenon wurde nach der Methode von Rupe und Majewski¹⁾ ausgehend von Acetophenon, über m-Nitro- und m-Aminoacetophenon dargestellt; es bildet, nach mehrfacher Krystallisation aus Benzol, ein schwach gelbstichiges, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$. — Man gibt zu einer schwach erwärmten Lösung von 1 g m-Oxyacetophenon in abs. Benzol 2 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten 1 : 1). Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit das Additionsprodukt als schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver aus; es wird auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Denselben Körper erhält man, und zwar in Form eines braunstichigen Pulvers, wenn man die gemeinschaftliche Benzollösung der Komponenten (mol. Verh. wiederum 1 : 1) etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt; ein Substitutionsprodukt läßt sich auf diese Weise nicht darstellen.

Der Körper bräunt sich beim Aufbewahren schnell, an der Luft ist er zerfließlich; sein Schmelzpunkt liegt bei 99° . Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Chloro-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3407 (1900).

form und Eisessig, in Ligroin löst er sich nicht. Durch Wasser wird er zersetzt.

I. *Substanzproben bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt.*

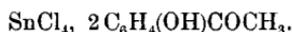
0,1390 g gaben 0,0399 SnO₂ und 0,1518 AgCl.
0,0740 g „ 0,0208 SnO₂ „ 0,0811 AgCl.

II. *Substanzprobe aus kochender Benzollösung erhalten.*

0,1288 g gaben 0,0372 SnO₂ und 0,1378 AgCl.

	Ber.	I		II
Sn	22,32	22,62	22,15	22,76
Cl	26,64	27,00	27,10	26,51

2) *Di-p-Oxyacetophenon-Zinntetrachlorid,*



p-Oxyacetophenon wurde nach der Methode von Nencki und Stoeber¹⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Eisenchlorid erhalten; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bildet es farblose Nadeln vom Schmelzpt. 110°. — Man gibt zu einer warmen Lösung von 1 Mol. p-Oxyacetophenon in abs. Benzol 1 Mol. Zinntetrachlorid. Es scheidet sich sofort ein farbloses, krystallinisches Pulver aus, welches man absitzen läßt, auf Ton abpreßt und über Phosphorpentoxyd trocknet. Derselbe Körper, von der normalen Zusammensetzung SnCl₄, 2C₆H₄(OH)COCH₃, entsteht auch bei zweistündigem Kochen der mit SnCl₄ versetzten Benzollösung des Ketons (mol. Verh. der Komponenten wiederum 1:1); es findet also, ebenso wie in der m-Reihe, keine Substitution statt; dagegen läßt sich in der o-Reihe leicht das Substitutionsprodukt der Formel C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OSnCl}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right.$ darstellen.

Der Körper wird bei etwa 150° tiefrot, schmilzt aber erst bei etwa 190°; er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther, wenig löslich in Benzol.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1769 (1897).

Durch Wasser wird er zersetzt, an der Luft wird er allmählich klebrig.

I. *Substanzproben aus warmer Benzollösung erhalten.*

0,1718 g gaben 0,0488 SnO₂ und 0,1818 AgCl.

0,1313 g „ 0,0375 SnO₂ „ 0,1406 AgCl.

II. *Substanzproben nach zweistündigem Kochen der Benzollösung isoliert.*

0,1146 g gaben 0,0322 SnO₂ und 0,1220 AgCl.

0,1194 g „ 0,0347 SnO₂ „ 0,1297 AgCl.

	Ber.	I		II	
Sn	22,32	22,39	22,51	22,14	22,90
Cl	26,64	26,16	26,48	26,32	26,86

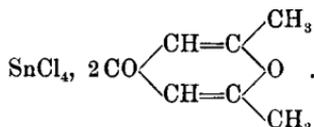
3) *Di-Phoron-Zinntetrachlorid*, SnCl₄, 2 CO $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$

Der Körper entsteht auf Zusatz von Zinntetrachlorid zu einer Lösung von Phoron in abs. Chloroform; molekulares Verhältnis der Komponenten 1:4. Er bildet farblose durchsichtige Kryställchen, die mit etwas Chloroform gewaschen und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Er schmilzt bei etwa 142° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit; von etwa 100° ab färbt er sich merklich rotstichig. Er ist gut löslich in Alkohol, warmem Benzol und warmem Chloroform; durch Wasser wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,1614 g gaben 0,0448 SnO₂ und 0,1686 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	22,16	21,87
Cl	26,43	25,83

4) *Di-Dimethylpyron-Zinntetrachlorid*,



Man gibt zu einer Lösung von 4 Mol. Dimethylpyron in abs. Benzol 1 Mol. Zinntetrachlorid; das Additionsprodukt scheidet sich dann in farblosen, krystallinischen

Krusten ab, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Läßt man Dimethylpyron und Zinntetrachlorid in anderen molekularen Verhältnissen in Benzollösung miteinander reagieren, z. B. in den Verhältnissen 2:1 oder 1:1, so entstehen farblose Öle, welche nur zum Teil krystallinisch erstarren.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 232—235°; er ist gut löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther; durch Wasser wird er zersetzt.

0,1310 g gaben 0,0390 SnO₂.

0,1060 g „ 0,1197 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	23,38	23,46
Cl	27,89	27,92

5) *Di-Xanthon-Zinntetrachlorid*, SnCl₄, 2CO $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$.¹⁾

Versetzt man eine Lösung von 3 Mol. Xanthon in abs. Benzol mit 1 Mol. SnCl₄, so fällt sofort ein sandiges, krystallinisches, gelbes Pulver aus, welches über P₂O₅ auf Ton getrocknet wird.

Der Körper schmilzt bei 245°; er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, kaum löslich in Benzol.

0,2644 g gaben 0,0584 SnO₂.

0,3723 g „ 0,3190 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	18,22	17,41
Cl	21,75	21,25

6) *Di-Benzophenon-Zinntetrachlorid*, SnCl₄, 2CO(C₆H₅)₂.

Man gibt zu einer Lösung von 2 Mol. Benzophenon in abs. Chloroform 1 Mol. Zinntetrachlorid und läßt die Flüssigkeit im Vakuum eindunsten. Die abgeschiedenen Krystalle preßt man möglichst schnell auf Ton ab, trocknet sie über Phosphorpentoxyd und analysiert sie sofort. Aus benzolischer Lösung erhält man ein dickes, farbloses Öl, welches nicht erstarret.

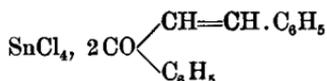
¹⁾ Siehe auch die Angaben von Gomberg und Kyriakides über die Darstellung dieses Körpers: Diese Annalen 637, 183 (1901).

Der Körper bildet eine farblose, krystallinische Masse, die an der Luft sofort weich und klebrig wird. Er ist leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform.

0,2715 g gaben 0,0668 SnO₂ und 0,2480 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	19,04	19,39
Cl	22,72	22,59

7) *Di-Benzalacetophenon-Zinntetrachlorid*,

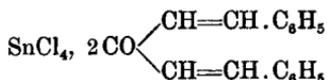


Das Benzalacetophenon wurde durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon dargestellt); mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es schwach gelbliche, durchsichtige, glänzende, flache Prismen vom Schmelzpt. 56—57°. — Man versetzt eine Lösung von 1 Mol. Benzalacetophenon in abs. Benzol mit 2 Mol. SnCl₄; aus der schön gelben, vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Lösung scheiden sich auf dem Boden des Kölbchens allmählich tiefgelbe Krystalle ab, die sich zu harten Krusten vereinigen. Der Körper wird schnell zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und sofort analysiert. Er ist gut löslich in Alkohol und heißem Benzol; in kaltem Benzol löst er sich nur schwer. Durch Wasser wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,3068 g gaben 0,0672 SnO₂ und 0,2580 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	17,58	17,26
Cl	20,97	20,79

8. *Di-Dibenzalacetone-Zinntetrachlorid*,



Das angewandte Dibenzalacetone (erhalten durch Kondensation von Aceton mit Benzaldehyd bei Gegen-

¹⁾ Kostanecki u. Rossbach, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1492 (1896).

wart von Alkali)¹⁾ bildete hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 112—113°. — Man versetzt eine Lösung von 3—4 Mol. Dibenzalaceton in abs. Benzol mit der einfach molekularen Gewichtsmenge Zinntetrachlorid. Es entsteht sofort eine orangefarbene Lösung, aus der sich ein orangegelber, pulveriger Niederschlag absetzt; er wird mit Benzol gewaschen und auf Ton über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Nach der Analyse liegt die benzolhaltige Verbindung: $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{C}_6\text{H}_6$ vor.

Im Exsiccator, schneller noch im Vakuum, färbt sich der Körper bald tieforange; dieser Farbenumschlag wird durch die Abspaltung des Benzolmoleküls bedingt. Die rein orangefarbene Verbindung besitzt daher die einfache Zusammensetzung $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$; stellt man sie in eine Benzolatmosphäre, so wird wieder ein Molekül Benzol aufgenommen, gleichzeitig tritt die ursprüngliche, orangegelbe Farbe auf. Neben leicht siedendem Ligroin bleibt die Farbe des benzolfreien Körpers unverändert; die Gewichtszunahme beträgt nur 0,8—1%.

Das benzolfreie Additionsprodukt schmilzt bei 188° (unter Zersetzung) zu einer dunkelroten Flüssigkeit; es ist fast unlöslich in leicht siedendem Ligroin, in viel abs. Äther und viel abs. Benzol löst es sich mit hellgelber Farbe; mit Alkohol färbt es sich gelblichweiß und löst sich dann beim Schütteln leicht auf; Wasser zersetzt vollständig.

Benzolhaltige Verbindung.

I. mit der dreifach molekularen Menge Keton dargestellt.

0,1119 g gaben 0,0804 AgCl.

0,1151 g „ 0,0211 SnO₂.

II. mit der vierfach molekularen Menge Keton dargestellt.

0,1492 g gaben 0,1043 AgCl.

0,1174 g „ 0,0218 SnO₂.

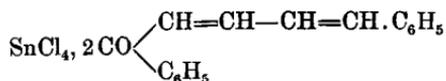
	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	14,76	15,13	14,63
Cl	17,60	17,77	17,28

¹⁾ Claisen und Ponder, diese Annalen 223, 141 (1884).

Benzolfreie Verbindung.

0,1072 g gaben	0,0231 SnO ₂ .		
0,1291 g „	0,1030 AgCl.		
0,7011 g nahmen neben Benzol zu um	0,0801 g.		
0,5102 g „ „ „ „ „	0,0552 g.		
	Ber.		Gef.
Sn	16,32		16,98
Cl	19,48		19,73
Aufnahme von 1 C ₆ H ₆	10,7		11,4 10,8

9. Di-Cinnamylidenacetophenon-Zinntetrachlorid,

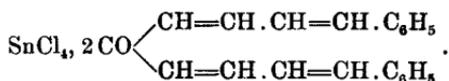


Das durch Kondensation von Acetophenon mit Zimtaldehyd dargestellte Cinnamylidenacetophenon¹⁾ bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther schöne, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 102—103°. — Man gibt zu einer Lösung von 2,7 g Cinnamylidenacetophenon in absolutem Benzol 1 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten 3:1); es entsteht sofort eine tiefrote Lösung, aus der sich allmählich schöne, glänzende, bordeauxrote Krystalle absetzen. Sie werden auf Ton über Phosphor-pentoxyd getrocknet, pulverisiert (Farbe des Pulvers orangefarben) und nach etwa 12 Stunden analysiert.

Der Körper hält sich an der Luft längere Zeit unverändert; er schmilzt bei etwa 160° unter weitgehender Zersetzung. Er löst sich in Alkohol, Essigester und Chloroform mit hellgelber Farbe; in Äther und kaltem Benzol ist er schwer löslich; in heißem Benzol löst er sich gut, und zwar mit sattgelber Farbe. Durch Wasser wird er zersetzt.

0,2169 g gaben	0,0434 SnO ₂ .		
0,1787 g „	0,1350 AgCl.		
	Ber.		Gef.
Sn	16,32		15,77
Cl	19,48		19,11

¹⁾ Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1730 (1895).

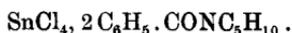
10. *Di-Dicinnamylidenaceton-Zinntetrachlorid*,

Dicinnamylidenaceton läßt sich leicht durch Kondensation von Cinnamylidenaceton mit Zimtaldehyd darstellen¹⁾; es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden gelben Nadelchen vom Schmelzpt. 142°. — Fügt man zu einer Lösung von etwa 3 Mol. Dicinnamylidenaceton in absolutem Benzol 1 Mol. SnCl₄, so entsteht ein glänzender, schwarzer Niederschlag, dessen Mutterlauge blutrot gefärbt ist; er wird mit Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper löst sich in siedendem Benzol mit tief-orangeroter Farbe, in siedendem Alkohol mit bräunlich-gelber Farbe. Beim Erhitzen tritt schon unter 100° Zersetzung ein. Wasser verwandelt ihn bei gewöhnlicher Temperatur in ein gelbes Pulver; kochendes Wasser zerstört vollständig.

0,1463 g gaben 0,0270 SnO₂ und 0,0997 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	14,29	14,54
Cl	17,05	16,85

c) **Additionsprodukte von Piperididen.**1. *Di-Benzoylpiperidid-Zinntetrachlorid*,

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Benzoylpiperidid²⁾ in wenig Chloroform 0,6 g Zinntetrachlorid (molekulares Verh. der Komponenten etwa 1:1,2). Aus der unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit aufbewahrten Flüssigkeit scheiden sich allmählich farblose, krystallinische Krusten aus, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Aus einer Lösung der Komponenten in Benzol erhält man ein farbloses Öl, welches nur partiell erstarrt.

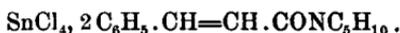
¹⁾ Diehl und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2325 (1885).

²⁾ Schotten, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2545 (1884); 21, 2238 (1888).

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei etwa 213°. Er löst sich in Chloroform und Alkohol; in Benzol ist er fast unlöslich. Er ist nicht zerfließlich. Durch Wasser wird er zersetzt.

0,1220 g gaben	0,0288 SnO ₂ .	
0,0879 g „	0,0771 AgCl.	
	Ber.	Gef.
Sn	18,62	18,61
Cl	22,22	21,69

2. *Di-Cinnamoylpiperidid-Zinntetrachlorid*,

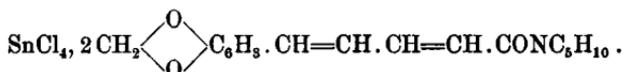


Das Cinnamoylpiperidid wurde durch Einwirkung von Piperidin auf Zimtsäureanhydrid erhalten.¹⁾ Es bildet farblose, prismatische Nadeln vom Schmelzpt. 119° bis 122°. — Zur Darstellung des Additionsproduktes versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Piperidid in wenig absolutem Benzol mit 1 Mol. SnCl₄. Nach wenigen Minuten scheiden sich glänzende, kleine, farblose Blättchen aus, die auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Der Körper schmilzt bei 221°; er ist spielend löslich in Chloroform, gut löslich in Alkohol; in Benzol und Äther löst er sich nur wenig.

0,1654 g gaben	0,0353 SnO ₂ und	0,1314 AgCl.
	Ber.	Gef.
Sn	17,22	16,82
Cl	20,55	19,64

3. *Di-Piperin-Zinntetrachlorid*,



Man gibt zu einer Lösung von 1 g Piperin in trockenem Benzol eine Lösung von 0,4 g Zinntetrachlorid in demselben Medium (molekulares Verh. etwa 2,3:1) und stellt die gelbe Flüssigkeit ins Vakuum. Auf dem Boden des Gefäßes scheiden sich bald tiefgelbe, krystal-

¹⁾ Herstein, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2265 (1889).

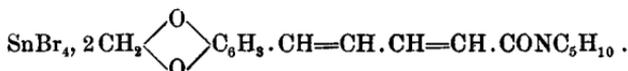
linische Krusten ab, die schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Erhitzt man den Körper auf höhere Temperatur, so zersetzt er sich unter Schwarzfärbung; ein bestimmter Schmelzpunkt ließ sich nicht beobachten. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, in Äther ist er fast unlöslich. Die alkoholische Lösung ist farblos, die Lösungen in Chloroform und Benzol sind schön gelb gefärbt.

Durch kaltes Wasser wird der Körper äußerlich nicht verändert; kochendes Wasser zerstört vollständig.

I.	0,1169 g	gaben	0,0216	SnO ₂ .		
	0,1588 g	„	0,1129	AgCl.		
II.	0,2002 g	„	0,0368	SnO ₂ .		
	0,2168 g	„	0,1522	AgCl.		
			Ber.		Gef.	
					I	II
	Sn		14,32		14,56	14,48
	Cl		17,09		17,60	17,36

4. Di-Piperin-Zinntetrabromid,



Man versetzt eine Lösung von 1 g Piperin in trockenem Benzol mit einer solchen von 0,6 g Zinntetrabromid (molekulares Verh. der Komponenten etwa 2,6:1). Sind die Lösungen konzentriert, so entsteht fast sofort ein tiefgelber, krystallinischer Niederschlag, der mit Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Additionsprodukt erst beim Evakuieren in Form gelber, krystallinischer Krusten ab.

Der Körper schmilzt bei 183° zu einer schwarzen Masse; schon einige Grade vorher bilden sich schwarze Punkte. Er ist gut löslich in Chloroform, schwerer löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther; die Lösungen in Chloroform und Benzol sind schön gelb gefärbt, die Lösung in Alkohol ist nur gelbstichig. Kaltes

Wasser verändert den Körper äußerlich nicht, durch kochendes Wasser wird er völlig zerstört.

Kocht man die Verbindung mit wäßrigem Ammoniak, so erhält man ein Gemenge von Zinnsäure und Piperin; durch Ausziehen desselben mit Alkohol läßt sich reines Piperin in Form durchsichtiger, fast farbloser Prismen vom Schmelzp. 128—129° isolieren.

I.	0,2002 g	gaben	0,0303	SnO ₂ .
II.	0,2350 g	„	0,0340	SnO ₂ .
	0,1630 g	„	0,1200	AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	11,79	11,93	11,40
Br	31,71	—	31,33

5. *Piperinhexachlorostannat*, [SnCl₆](HC₁₇H₁₉O₃N)₂.

Man löst 1 g Piperin in absolutem Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, und gibt 1 g Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht eine tiefgelbe Flüssigkeit, aus der sich im Vakuum allmählich gelbe Krystalldrusen absetzen. Sie werden auf Ton abgepreßt und unter schwachem Erwärmen wieder in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum scheidet sich dann das reine Doppelsalz in Form gelber, kompakter Krystalle aus, die über Natronkalk getrocknet werden.

Beim Erhitzen färbt sich das Salz zunächst orange, dann zersetzt es sich unter Zusammensintern zu einer schwarzen Masse. In Methylalkohol und Äthylalkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich; in Ligroin löst es sich kaum. Durch Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert.

I.	0,1393 g	gaben	0,1333	AgCl.
	0,1075 g	„	0,0173	SnO ₂ .
II.	0,1704 g	„	0,0284	SnO ₂ .
	0,1042 g	„	0,0998	AgCl.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	13,16	12,68	13,13
Cl	23,48	23,66	23,68

6. *Piperinhexabromostannat*, $[\text{SnBr}_6](\text{H}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2$.

Man löst 1 g gut gepulvertes Piperin in absolutem Methyl- oder Äthylalkohol, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, und gibt 1,5 g Zinntetrabromid hinzu. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, aus der sich im Vakuum allmählich orangegelbe Krystalle absetzen. Man preßt sie auf Ton ab und krystallisiert sie aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol im Vakuum um. Beim Auflösen vermeide man möglichst jede Temperaturerhöhung.

Das reine Doppelsalz bildet tiefgelbe, kompakte Krystalle, die zur Analyse auf Ton über Natronkalk getrocknet werden. Sie schmelzen bei $182\text{--}184^\circ$ zu einer schwarzen Masse. In Methylalkohol und Äthylalkohol sind sie leicht löslich (mit gelber Farbe), in Ligroin und Äther lösen sie sich kaum. Durch Wasser wird das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert.

Erwärmt man die Verbindung mit wäßrigem Ammoniak, so bildet sich ein Gemenge von Zinnsäure und Piperin; das aus dem Gemisch mit Alkohol isolierte Piperin krystallisiert in den für dieses Alkaloid charakteristischen, fast farblosen Prismen vom Schmelzp. $129\text{--}131^\circ$.

I.	0,1816 g	gaben	0,0230	SnO_2 .
	0,1175 g	„	0,1138	AgBr.
II.	0,1202 g	„	0,0162	SnO_2 .
	0,2778 g	„	0,2680	AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	10,16	9,98	10,62
Br	40,99	41,21	41,06

7. *Piperinhydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$.

Zur Darstellung dieses Salzes fügt man zur Lösung des Piperins in absolutem Benzol so lange chlorwasserstoffhaltiges Benzol, bis sie ausgesprochen sauer reagiert. Es scheidet sich ein kanariengelber, krystallinischer Niederschlag aus, der auf Ton über Natronkalk getrocknet wird.

Das Salz ist gut löslich in Alkohol, Chloroform und

heißem Benzol; die Lösungen sind gelb gefärbt; in Ligroin und Äther ist es fast unlöslich. Beim Schütteln mit Wasser wird es hydrolysiert; es bildet sich freies Piperin. Auch bei längerem Aufbewahren neben Natronkalk tritt Zersetzung ein. Nach etwa 5 Tagen besaß eine Probe, die hellgelbstichig geworden war, nur noch einen Chlorgehalt von 2,2 Proz.

Analyse einer frischen, neben Natronkalk getrockneten Probe.
0,2384 g gaben 0,0905 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,05	10,29

8. Piperinbischydrochlorid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot H_2Cl_2$.

Leitet man über pulverisiertes Piperin bei gewöhnlicher Temperatur trocknen Chlorwasserstoff, so werden 2 Mol. HCl aufgenommen. Die Gewichtszunahme erfolgt zunächst schnell (nach etwa 8 Stunden betrug sie bei einem Versuche schon 22,06 Proz., statt theoretisch 25,61 Proz.), dann immer langsamer; erst nach etwa einer Woche ist Gewichtskonstanz erreicht.¹⁾

Das saure Chlorid bildet ein orangefarbenes Pulver, welches an der Luft schnell Chlorwasserstoff verliert. Beim Verreiben mit Wasser hinterbleibt fast reines Piperin in Form eines hellgelben Pulvers vom Schmelzpunkt 122—126°, welches aus Alkohol in den für das Alkaloid charakteristischen, fast farblosen Prismen kristallisiert.

I. 0,5563 g nahmen im HCl-Strom zu um	0,1429 g.		
II. 0,1730 g „ „ HCl- „ „ „	0,0430 g.		
	Ber.	Gef.	
Aufnahme von 2HCl	25,61	25,66	24,85

9. Piperinhydrobromid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HBr$.

Zur Darstellung des normalen bromwasserstoffsäuren Salzes fügt man zu einer Lösung des Piperins in Benzol so lange mit Bromwasserstoff gesättigtes Benzol, bis die

¹⁾ Der Versuch wird zweckmäßig in einem mit Glasstöpseln verschließbaren sog. „Natronkalkröhrchen“ durchgeführt.

Flüssigkeit ausgesprochen sauer reagiert. Es fällt dann ein kanariengelbes, krystallinisches Pulver aus, welches man schnell absaugt und auf Ton über Natronkalk trocknet. Denselben Körper erhält man beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen der Komponenten; jedoch eignet sich das erst erwähnte Verfahren besser zur Darstellung des Salzes, da Piperin in Äther zu wenig löslich ist. Leitet man in die Benzollösung des Piperins Bromwasserstoff ein, so fällt ebenfalls ein gelber Niederschlag aus, der sich aber allmählich wieder auflöst.

Das bromwasserstoffsäure Piperin schmilzt bei etwa 170° zu einer roten Flüssigkeit. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Methyl- und Äthylalkohol; in Benzol löst es sich kaum, in Äther ist es ganz unlöslich. Durch Wasser und wäßriges Ammoniak wird das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt. Es resultiert freies Piperin, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, durchsichtige, schwachgelbstichige Nadeln vom Schmelzp. $130\text{--}131^{\circ}$ bildet. Über Natronkalk läßt sich das Salz einige Tage hindurch fast unverändert aufbewahren.

I. *Analyse des aus Äther gefüllten Salzes.*

1. *Substanz, 2—3 Stunden lang über Natronkalk getrocknet.*
0,0786 g gaben 0,0390 AgBr.
2. *Substanz, 3 Tage lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1176 g gaben 0,0577 AgBr.

II. *Analyse des aus Benzol gefüllten Salzes.*

1. *Substanz, 2—3 Stunden lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1472 g gaben 0,0706 AgBr.
0,0897 g „ 0,0440 AgBr.
2. *Substanz, etwa 12 Stunden lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1509 g gaben 0,0718 AgBr.
3. *Substanz, etwa 4 Tage lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1920 g gaben 0,0924 AgBr.

Ber.	Gef.					
	I		II			
21,86	21,12	20,88	20,41	20,87	20,25	20,48
	1	2	1	2	3	

d) *Triphenylmethylchlorid-Zinntetrachlorid*, $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$.

Kehrmann¹⁾ erhielt durch Fällen der gemischten Nitrobenzollösungen von Triphenylmethylchlorid und Zinntetrachlorid mit Schwefelkohlenstoff ein Doppelsalz der Formel $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$. Uns interessierte nun die Frage, ob nicht außer dieser Verbindung noch ein normal zusammengesetztes Salz: $2(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$ existenzfähig sei. Wir ließen daher Zinntetrachlorid auf einen Überschuß von in Benzol gelöstem Triphenylmethylchlorid einwirken, es entstand aber wiederum die Kehrmannsche Verbindung.

Zu einer Lösung von 4 g Triphenylmethylchlorid in absolutem Benzol wurde 1 g Zinntetrachlorid gegeben. Es setzte sich ein tiefgelbes Öl ab, welches allmählich zu einer krystallinischen, gelben Masse erstarrte. Sie wurde auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Analysendaten weichen nur wenig von den für die Formel $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$ berechneten Werten ab.

0,1327 g gaben 0,0360 SnO_2 und 0,1669 $AgCl$.

	Ber.	Gef.
Sn	22,05	21,38
Cl	32,91	31,10

Sn : Cl = 1 : 4,90

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juni 1911.

¹⁾ Kehrmann und Wentzel, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3818 (1901).