leicht Trimethylamin abspaltete. Man gelangte hierbei zu dem bei 68—71° schmelzenden Cotarnyliden-des-N-methylhydrocotarnin, das auch beim Abbau des Di-des-N-methylbihydrocotarnins erhalten worden war.

Zur Kenntnis der Ketene.

[Fünfte Abhandlung.]¹⁾

Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls;

von H. Staudinger und N. Kon.²⁾

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen
Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 26. Juni 1911.)

I. Einleitung.

Wie in einer Reihe von Mitteilungen beschrieben worden ist, kann sich Diphenylketen an Carbonylverbindungen unter Bildung von β -Lactonen anlagern; und zwar sind im Gegensatz zu den gesättigten Ketonen hauptsächlich die Chinone³⁾ und einige ungesättigte Ketone⁴⁾, wie Dibenzalaceton zu dieser Umsetzung befähigt. β -Lactone wurden nur bei den Chinonen isoliert und sind in der dritten Abhandlung⁵⁾ genauer beschrieben worden. Bei den übrigen ungesättigten Ketonen wurden nur Zerfallsprodukte der Lactone, nämlich Äthylenderivate und Kohlensäure⁶⁾ erhalten.

¹⁾ Vorige Abhandlung, diese Annalen **380**, 278 (1911).

²⁾ N. Kon, Dissertation, Karlsruhe 1911.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1355 (1908).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1494 (1908).

⁵⁾ Staudinger u. Bereza, diese Annalen **380**, 243 (1911).

⁶⁾ Vgl. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2211 (1883).

Da das Additionsvermögen des Carbonyls bei den verschiedenen Verbindungen sehr stark differierte, so wurde weiter versucht¹⁾, die Abhängigkeit desselben von den benachbarten Substituenten festzustellen. Es wurden deshalb einige Aldehyde und Ketone unter gleichen Bedingungen mit Diphenylketen zur Reaktion gebracht; und zwar ungesättigte Verbindungen von folgender allgemeiner Zusammensetzung:

Die erhaltenen Resultate waren nicht eindeutig, weil bei den angegebenen Verbindungen das Keten nicht nur mit der Carbonylgruppe in Reaktion tritt, sondern infolge der Kohlenstoffdoppelbindung noch eine Nebenreaktion stattfindet; doch ließen die Resultate erkennen, daß die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in der Tat von Substituenten stark beeinflußt wird, und es erschien deshalb eine weitere Prüfung der Frage interessant. Es wurden zuerst einige einfach gebaute Körper untersucht, wie Benzophenon und Fluorenon, bei denen Nebenreaktionen nicht möglich waren, um festzustellen, ob überhaupt ein einwandfreier Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den verschiedenen Verbindungen möglich sei.

Die Methode war die gleiche, wie die früher angewandte: Die Ketone wurden mit Diphenylketen in Form von Diphenylketen-Chinolin bei konstanter Temperatur (131°) zur Reaktion gebracht, und durch Messen der entwickelten Kohlensäuremenge das Fortschreiten der Reaktion beobachtet, die nach folgender Gleichung verläuft:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4250 (1909).

Die hohe Reaktionstemperatur war deshalb notwendig, weil einmal bei tiefer Temperatur die Reaktionen in der Regel nur sehr träge verlaufen. Weiter kann die Kohlensäuremenge nur dann ein Maß für die Anlagerung (Reaktion I) abgeben, wenn die Zersetzung der Lactone (Reaktion II) im Vergleich dazu mit unendlich großer Geschwindigkeit verläuft, und diese Bedingung ist nur bei höherer Temperatur vorhanden.¹⁾

Die Reaktion ist bimolekular; wenn also bei Anwendung von molekularen Mengen die Konstanten

$$K_2 = \frac{x}{t(u-x) \cdot a}$$

gleich sind, so folgt daraus, daß keine Nebenreaktionen eintreten, die auf die meßbare Geschwindigkeit von Einfluß sind. Dasselbe gilt bei monomolekularem Reaktionsverlauf, den man durch Anwendung eines großen Überschusses des einen Komponenten erreichen kann; und zwar wurde bei den Versuchen das Keten-Chinolin in zehnfachem Überschuß angewandt.

$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

K_1 und K_2 waren bei Fluorenon und Benzophenon in den ersten Stunden der Reaktion annähernd konstant; bei längerer Dauer des Versuchs zeigen die Konstanten einen Gangunterschied. Die für beide Körper erhaltenen Werte weichen aber so stark voneinander ab, daß jene Differenzen nicht ins Gewicht fallen; und interessant ist, daß bei Fluorenon die Konstanten viel größer sind, als bei Benzophenon, worauf später noch weiter eingegangen wird.

$$k_1 \cdot 10^3 = 1,8$$

$$k_1 \cdot 10^3 = 10,3$$

$$k_2 \cdot 10^4 = 1,4$$

$$k_2 \cdot 10^4 = 13,2$$

Benzophenon

Fluorenon

¹⁾ Keten-Chinolin polymerisiert sich bei 131° sehr langsam, rascher dagegen bei 180—200°. Im Verlauf der Arbeit wurde aber gefunden, daß durch Anwesenheit bestimmter Körper die Polymerisation katalytisch beschleunigt wird und dann auch bei niedriger Temperatur, 131°, sehr weitgehend stattfindet; über die Polymerisationsprodukte vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 529—530 (1911).

Das Sinken der Konstanten bei längerer Dauer des Versuchs kann durch die allmähliche Polymerisation des Diphenylketen-Chinolins verursacht sein¹⁾, ein Mißstand, der bei allen Messungen eintritt.²⁾ Doch erschien die Methode für den vorliegenden Zweck genügend zuverlässig, und es wurde deshalb eine größere Reihe von Carbonylverbindungen in gleicher Weise untersucht. Übereinstimmende Konstanten wurden zwar in den meisten Fällen — auch wegen anderer Nebenreaktionen — nicht erhalten.³⁾ Alsdann wird im theoretischen Teil der folgenden Arbeit in der Regel nur die in der ersten Stunde mit Diphenylketen umgesetzte Menge der Carbonylverbindung, die sich aus der abgespaltenen Kohlensäuremenge berechnen läßt, in Prozenten angegeben.

II. Erklärung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit.

Bevor auf die einzelnen Resultate eingegangen wird, seien noch einige Bemerkungen, die für die gesamte Arbeit gelten, vorausgeschickt. Die bei den einzelnen Carbonylverbindungen beobachtete verschiedene Anlagerungsgeschwindigkeit kann man nur schwer auf einheitliche Gesichtspunkte zurückführen. Wenn man von katalytischen Einflüssen absieht, die den Wert von Geschwindigkeitsmessungen illusorisch machen können, dann wären einmal *sterische Einflüsse* in Betracht zu ziehen. Für die höhere Reaktionsfähigkeit des Fluorenonis im Gegensatz zum Benzophenon könnte eine gleiche Er-

¹⁾ Die Polymerisationsprodukte reagieren mit den Carbonylverbindungen nicht.

²⁾ Ein weiterer Fehler könnte dadurch entstehen, daß das Keten-Chinolin nicht völlig bei 131° in freies Keten und Chinolin dissoziiert ist.

³⁾ Im theoretischen Teil werden die Konstanten auch dann noch angegeben, wenn sie einen geringen Gangunterschied zeigen, weil in der Regel die Konstanten der verschiedenen Verbindungen zueinander sehr viele größere Unterschiede aufweisen.

klärung angewandt werden, wie sie Biltz¹⁾ beim Dibiphenylenäthylen im Vergleich zum Tetraphenyläthylen vorgeschlagen hat. Die beim Benzophenon durch die Phenyle verursachte sterische Hinderung könnte beim Fluorenon durch Festlegung der Phenyle im Fünfring aufgehoben sein. Diese Erklärung erscheint wenig wahrscheinlich, denn, wie die folgende Arbeit zeigt, können derartige *sterische Einflüsse keine Rolle* spielen, da eine Reihe substituierter Benzophenone, wie z. B. Michlers Keton²⁾, sehr reaktionsfähig sind.³⁾

Wenn also räumliche Einflüsse für die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht maßgebend sind, so ist der Grund dafür in dem Zustand des Carbonyls selbst zu suchen. Man kann einmal annehmen, daß durch benachbarte Substituenten die *basischen Eigenschaften des Carbonyls verstärkt oder abgeschwächt* werden. Das Diphenylketen kann als inneres Säureanhydrid, und somit als negative Gruppe aufgefaßt werden; es wird sich also an stärker basische Carbonyle leichter an-

¹⁾ Biltz suchte zu erklären, daß die Äthylenbindung im Dibiphenylenäthylen im Gegensatz zu der im Tetraphenyläthylen Brom addiert. Diese Annalen **296**, 233 (1897).

²⁾ Vgl. Abschnitt V.

³⁾ Bei einer Reihe von Reaktionen nahm man früher an, daß sterische Einflüsse bedingend für die Art des Reaktionsverlaufs seien; jetzt werden aber gerade bei typischen Beispielen Versuche gemacht, andere Erklärungen herbeizuziehen: So nimmt Michael (Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 310 [1909]) bei der Esterifizierung von o-substituierten Benzoesäuren an, daß nicht räumlich-mechanische Einflüsse ihr abweichendes Verhalten hervorrufen, sondern daß dies durch die chemische Natur der Substituenten verursacht sei. Ebenso sind von dem einen von uns Versuche gemacht worden (diese Annalen **380**, 246 [1911]), das verschiedene Verhalten von substituierten Chinonen nicht durch „sterische Hinderungen“ zu erklären, wie es Kehrman tat (Journ. prakt. Chem. **40**, 257 [1889], vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4357 [1908]), sondern es mit der ungesättigten Natur des Carbonyls in Zusammenhang zu bringen. Über sterische Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe vgl. ferner Petrenko und Krischenko: Journ. prakt. Chem. **81**, 314 (1910); **83**, 194 (1911).

lagern, als an schwächer basische. In der Tat reagiert auch Dibenzalaceton, ebenso auch Fluorenon¹⁾, Körper, die leicht Komplexverbindungen liefern, die als Oxoniumsalze aufzufassen sind, viel schneller als Phoron und Benzophenon, die diese Eigenschaft nicht zeigen.²⁾

In anderen Fällen bietet aber diese Betrachtungsweise Schwierigkeiten, worauf schon in einer früheren Mitteilung hingewiesen wurde.³⁾

Man kann darum vorläufig derartige Änderungen des positiven oder negativen Zustandes, die ja zweifellos eine Rolle spielen, außer acht lassen und die *verschiedene Reaktionsfähigkeit* bei den einzelnen Carbonylverbindungen lediglich so auffassen, als ob sie nur *durch einen verschieden ungesättigten Zustand des Carbonyls verursacht wäre*.

Die Reaktionsfähigkeit eines Körpers wird immer von zwei Faktoren abhängen; einmal von dem elektrischen Gegensatz zu dem zweiten Körper, mit dem er in Reaktion tritt, dann von seinem ungesättigten Zustand. In der Unmöglichkeit, beide Faktoren zu trennen, liegt eine der Hauptschwierigkeiten in der Beurteilung von organischen Reaktionen. Während bei den anderen Elementen der elektrische Gegensatz von wesentlicher Bedeutung für die Reaktion ist, wird man gerade bei den *organischen Verbindungen, wegen der Mittelstellung der Kohlenstoffs*, vorläufig diesen Gesichtspunkt zurückstellen können.

Auch bei Thieles Theorie⁴⁾ finden ja Änderungen des elektrochemischen Charakters keinen speziellen Ausdruck, und der verschiedene ungesättigte Zustand könnte nach ihr durch eine *verschiedene Stärke der Partial-*

¹⁾ Beim Fluorenon hat Kurt H. Meyer festgestellt (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 157 [1910]), daß es im Gegensatz zum Benzophenon farbige Komplexverbindungen mit Zinnchlorid liefern kann. Vgl. aber Pfeiffer, diese Annalen **383**, 92 (1911).

²⁾ Vgl. die Angaben Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1495 (1908).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4250 (1909).

⁴⁾ Diese Annalen **306**, 87 (1899).

valenzen¹⁾ ausgedrückt werden.²⁾ Eine derartige Auffassung wurde der folgenden Arbeit zugrunde gelegt. Ist sie im wesentlichen zutreffend, dann müßten die gegen Diphenylketen reaktionsfähigeren Verbindungen sich gegen andere Körper auch ebenso verhalten. Von diesem Gesichtspunkt aus läßt sich auch verstehen, daß die reaktionsfähigen, d. h. danach die Verbindungen mit ungesättigtem Carbonyl, leicht Oxoniumsalze bilden; denn überträgt man die Vorländerischen Ansichten³⁾ über die Salzbildung bei Aminen auch auf das Sauerstoffatom, so stellt die Oxoniumsalzbildung einen Additionsvorgang dar, und es muß das ungesättigtere Sauerstoffatom, also das ungesättigtere Carbonyl, das additionsfähigere sein.⁴⁾

¹⁾ Auch Thiele (diese Annalen 306, 87 [1899]) hat die Annahme ausgesprochen, daß die Partialvalenzen verschieden stark sein können; vgl. die Naphthalinformel.

²⁾ Auch in Werners Theorie der organischen Verbindungen wird ja unter Außerachtlassung der elektrischen Unterschiede die Energie der Atome als einheitlich betrachtet. Die Verschiedenheit des ungesättigten Zustandes könnte man hier auf eine verschiedene Größe der Restaffinitätsbeträge zurückführen, vgl. Vierteljahrsschrift der Naturf. Ges. i. Zürich 36, 129 (1891); ferner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1905.

Endlich kann, worauf schon früher hingewiesen worden ist (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4252 [1909]), nach der modernen Valenztheorie, die hauptsächlich von Stark (Jahrbuch f. Radioaktivität u. Elektronik 5, 124 auf Erscheinungen in der organ. Chemie ausgedehnt ist, der verschiedene Sättigungsgrad einer Doppelbindung durch eine mehr oder weniger starke Lockerung von Valenzelektronen erklärt werden. (Vgl. Pauly und v. Buttlar, diese Annalen 383, 254 [1911]).

³⁾ Nach Vorländer beruht die Bildung von Ammoniumsalzen aus Aminen nicht auf der basischen Natur, sondern auf dem ungesättigten Zustand des dreiwertigen Stickstoffs. Diese Annalen 345, 251 (1906).

⁴⁾ Vgl. dazu Pfeiffer, diese Annalen 376, 285 (1910) und 383, 92 (1911).

III. Farbe und Konstitution.

Das Auftreten von Farbe bei organischen Körpern ist an das Vorhandensein von gewissen ungesättigten Gruppen, von Chromophoren, gebunden; es ist deshalb zu erwarten, daß mit der *Steigerung des ungesättigten Zustandes einer chromophoren Gruppe* sich auch die *Farbe vertieft*.¹⁾

Bei den untersuchten Carbonylverbindungen wurde beobachtet, daß die Farbe der Körper mit dem ungesättigten Zustand der chromophoren C:O-Gruppe in Zusammenhang steht²⁾, derart, daß die farbigen Körper ein ungesättigteres Carbonyl haben als die entsprechend gebauten farblosen³⁾, und weiter, daß Einflüsse, die die Farbe vertiefen, auch den ungesättigten Zustand der C:O-Gruppe verstärken.⁴⁾ So kann die tiefere Farbe

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Pfeiffer ist (vgl. diese Annalen 383, 92 [1911]) zu ähnlichen Schlußfolgerungen gekommen; es sei aber darauf hingewiesen, daß schon früher (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4253 [1909]) derselbe Gedanke von dem einen von uns ausgesprochen wurde.

²⁾ Stobbe hat nachgewiesen (vgl. diese Annalen 370, 99 [1909]), daß bei Derivaten des Dibenzalacetons ein Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und der Basizität der Körper besteht; aber die Versuche können auch in dem obigen Sinne gedeutet werden, wenn man annimmt, daß die basischere Verbindung das ungesättigtere Carbonyl hat.

³⁾ Natürlich gilt dies nur bei Verbindungen, die möglichst analog gebaut sind, und unter der Bedingung, daß keine neuen chromophoren Gruppen in das Molekül eintreten.

⁴⁾ Bei der Beständigkeit der Farbstoffe könnte die Annahme eines solchen Zusammenhangs paradox erscheinen. Für das Auftreten von Farbe sind aber noch andere Einflüsse maßgebend; z. B. sind viele Farbstoffe meri-chinoide Verbindungen. Je ungesättigter ein Körper ist, um so mehr wird er aber zur Bildung von meri-chinoiden Verbindungen befähigt sein, also seine Farbe wird indirekt doch auf seine ungesättigte Natur zurückgeführt werden können. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1458 (1908). Bei vielen Farbstoffen wird der meri-chinoide Ausgleich intramolekular erfolgen; vgl. Baeyers Erklärung der Färbung der Triphenylmethanfarbstoffe; diese Annalen 351, 152 (1907).

des Fluorenon¹⁾ darauf zurückgeführt werden, daß die chromophore Carbonylgruppe ungesättigter ist als beim Benzophenon.

IV. Vergleich von Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten.

Um die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls bei einfachen Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten kennen zu lernen, wurde der Einfluß einer Anzahl gleicher Substituenten auf verschiedene carbonylhaltige Reste untersucht, und zwar wurde eine Reihe Benzoylverbindungen (I), Methoxybenzoyl- (II) und Dimethylamidobenzoylverbindungen (III) mit Diphenylketen in molekularen Mengen zur Reaktion gebracht, und schließlich wurden Cinnamoylverbindungen (IV), die schon früher z. T. geprüft worden waren²⁾, nochmals unter den gleichen Bedingungen wie jene Körper untersucht. Bei den Benzoyl- und Methoxybenzoylverbindungen wurden teilweise übereinstimmende Konstanten erhalten; nicht dagegen bei den Dimethylamidobenzoylverbindungen, und dies wohl deshalb, weil das Diphenylketen polymerisiert wird; ferner nicht bei den Cinnamoylverbindungen, worauf im VI. Abschnitt noch näher eingegangen wird. In der folgenden Tabelle ist darum nur die in der ersten Stunde umgesetzte Menge der Verbindungen angegeben.

¹⁾ Man kann annehmen, daß die Äthylenbindungen des Diphenylenrestes infolge der Fünfringbildung ungesättigter sind, als die der beiden Phenyle im Benzophenon und daß sie deshalb stärker auf das Carbonyl einwirken und dieses ungesättigter machen. (Vgl. Abschnitt VI und Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4249 [1909].) Ein Versuch, das abweichende Verhalten der Fluorenderivate durch Thieles Theorie zu erklären, findet sich in der Dissertation von F. Henle, München 1902. Ebenso könnte man die Farbe des Dibiphenylenäthylens darauf zurückführen, daß es im Gegensatz zu dem farblosen Tetraphenyläthylen ungesättigtere Äthylenbindungen enthält. Vgl. Anm. 1 auf S. 42. Über die Reduktion der Fluorenderivate vgl. ferner Thiele und Brückner, diese Annalen 347, 250 (1906).

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

Substituent	I	II	III	IV
	$C_6H_5C=O$ Proz.	$CH_3OC_6H_4C=O$ Proz.	$(CH_3)_3NC_6H_4C=O$ Proz.	$C_6H_5CH=CHC=O$ Proz.
$C_6H_5CH=CH-$	31,4	32,2	52,3	69,0
H	3,8	17,8	53,0	38,3
$C\equiv N$	2,2	—	—	52,6
C_6H_5	1,4	4,2	37,8	31,4
CH_3	2,2	4,9	11,4	16,3
$N(CH_3)_2$	2,5	2,5	12,2	11,4
$N(C_6H_5)_2$	2,5	—	—	4,8
OCH_3	0,2	1,1	4,0	1,3
Cl	0,2	0,2	1,6	4,0

Die Resultate der vorstehenden Tabelle erlauben, da zum großen Teil keine Konstanten zu erhalten waren, zwar keine definitiven Rückschlüsse über die Beeinflussung des Carbonyls durch Substituenten; aber da in zahlreichen Fällen gleiche Substituenten gleiche Erscheinungen hervorrufen, so sind doch eine ganze Reihe Beziehungen zu erkennen.

So zeigen einmal die einander entsprechenden Verbindungen mit gleichen Substituenten in den Reihen 1—4 große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, worauf später im VI. und VIII. Abschnitt noch näher eingegangen wird. Dann aber geht weiter aus den Resultaten deutlich hervor, daß die verschiedenen Substituenten das Carbonyl ganz verschieden beeinflussen; in den vier Gruppen aber in annähernd gleicher Richtung.

Am *reaktionsfähigsten* ist das *Carbonyl* bei *Nachbarschaft der Cinnamerylgruppe*. Es folgen die Aldehyde, dann die Verbindungen mit der C_6H_5 -Gruppe. Wie das Methyl die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Vergleich zum Phenyl beeinflußt, kann man nach vorliegenden Resultaten nicht sagen, da in keinem Falle Konstanten erhalten wurden. Die *Säurederivate* endlich haben in der Regel ein *wenig reaktionsfähiges Carbonyl*. Am reaktionsträgststen ist es bei den Säureestern und -chloriden.¹⁾ Auffallend

¹⁾ Die geringe Reaktionsfähigkeit der Säurechloride beruht nicht etwa darauf, daß dieselben sich mit dem Keten sehr rasch in

ist, daß die Säurecyanide in bezug auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls sich nicht wie Säurederivate, sondern eher wie ungesättigte Ketone verhalten.¹⁾

Betrachtet man in dieser Gruppe die elektrische Natur der verschiedenen Substituenten und ihren Einfluß auf das Carbonyl, so erkennt man keine Beziehungen zwischen diesen Faktoren. So ist der Einfluß des negativen Chlors und Cyans gerade entgegengesetzt. Dagegen wirkt die positive Diphenylamidogruppe ungefähr in gleicher Weise wie Chlor. Unverständlich bleibt ferner die besondere Wirkung der Cinnamenylgruppe. Solche Beobachtungen führten gerade dazu, in der Arbeit von dem elektrischen Einfluß der Substituenten auf das Carbonyl abzusehen und nur die ungesättigte Natur des Carbonyls in Betracht zu ziehen.

Verallgemeinert man diese Beobachtungen und ordnet die Carbonylverbindungen entsprechend der Reaktionsfähigkeit ihres Carbonyls, so ergibt sich folgende Reihe.

Chinone ²⁾	sehr reaktionsfähig	farbig
ungesättigte Ketone	↓	↓
Aldehyde	abnehmend	
aromatische Ketone	bis	
Säurederivate . .	wenig reaktionsfähig	farblos

Diese Anordnung entspricht auch z. T. den allgemein gemachten Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Die Säurederivate zeigen die Carbonylreaktionen am wenigsten ausgeprägt, die Aldehyde sind reaktionsfähiger als die aromatischen Ketone; nur bei

anderer Weise umsetzen; Diphenylketen tritt mit Benzoylchlorid unter den Versuchsbedingungen nicht in Reaktion. Das Reaktionsprodukt aus Dimethylamidobenzoylchlorid und Diphenylketen muß dagegen noch näher untersucht werden.

¹⁾ Da beim Benzoylcyanid übereinstimmende Konstanten erhalten wurden, so deutet das darauf hin, daß keine Nebenreaktionen stattfinden, daß also die C≡N-Bindung mit dem Keten nicht in Reaktion tritt.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1355 (1908) und diese Annalen **380**, 243 (1911).

den Chinonen und ungesättigten Ketonen war die hohe Reaktionsfähigkeit anfangs auffallend, weil diese Verbindungen in der Regel keine Carbonylreaktionen zeigen. Im VI. Abschnitt wird aber der Versuch gemacht, dies abweichende Verhalten zu erklären.

Die erste Tabelle läßt weiter erkennen, daß zwischen der Farbe der Verbindungen und dem ungesättigten Zustand des chromophoren Carbonyls ein Zusammenhang besteht: bei den farbigen ungesättigten Ketonen und Chinonen ist es ungesättigt im Gegensatz zu den farblosen Säurederivaten.¹⁾

V. Aliphatische Aldehyde und Ketone.

Der Einfluß des Methyls, also des aliphatischen Substituenten konnte nicht festgestellt werden, und zwar infolge von Nebenreaktionen, die einen unnormalen Reaktionsverlauf verursachen. Beim Acetophenon wurde so beobachtet, daß das Diphenylketen stark polymerisiert wird. Das gleiche fand beim Formaldehyd und Acetaldehyd statt, so daß man allgemein annehmen kann, daß Verbindungen, die neben dem Carbonyl einen aliphatischen Rest enthalten, das Keten polymerisieren.

Auch bei den Derivaten des Acetophenons, die in größerer Anzahl untersucht wurden, stimmen die Konstanten häufig nicht überein; ebenso auch bei einer Reihe anderer Ketone, wie Dibenzylketen, Campher und ferner bei dem Önanthol. Wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, reagieren alle Verbindungen sehr wenig, und es scheint danach, daß allgemein das Carbonyl bei Nachbarschaft einer CH_3 - bzw. CH_2R - oder CHR_2 -Gruppe gegen Diphenylketen sehr wenig ungesättigt ist²⁾; eine auffallende Tatsache, da sonst β -Ketonester,

¹⁾ Allerdings sind die weniger reaktionsfähigen aromatischen Ketone oft tiefer gefärbt als die entsprechenden Aldehyde.

²⁾ Die Farblosigkeit der aliphatisch substituierten Verbindungen könnte mit dem relativ gesättigten Zustand des Carbonyls in Zusammenhang stehen.

z. B. Benzoylessigester, hauptsächlich aber aliphatische Aldehyde, sehr leicht Umsetzungen am Carbonyl erleiden.¹⁾

Derivate des Acetophenons	Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.	Sonstige Aldehyde und Ketone	Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.
$C_6H_5C=OCH_3$	2,2	$CH_3(CH_2)_6C=OH$	1,4
$C_6H_5C=OCH_2C_6H_5$	0,6	$(C_6H_5CH_2)_2C=O$	0,6
$C_6H_5C=OCH(OCH_3)C_6H_5$	0,7	Campher	etwa 0,5
$C_6H_5C=OCH_2COCH_3$	0,8		
$C_6H_5C=OCH_2COOC_2H_5$	1,8		

Ersetzt man aber bei der dem Carbonyl benachbarten aliphatischen Gruppe alle Wasserstoffatome durch Chlor, so zeigen diese Verbindungen einen normaleren Reaktionsverlauf.

	Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.	$k_1 \cdot 10^4$		Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.	$k_2 \cdot 10^4$
$CCl_3C=OH$	4,4	4,4	$CH_3(CH_2)_6C=OH^2)$	1,4	—
$C_6H_5C=OCCl_2$	6,1	6,5	$C_6H_5C=OCH_3$	2,2	—
$C_6H_5C=OCCl_2C_6H_5$	1,6	1,6	$C_6H_5C=OCH_2C_6H_5$	0,6	—

Wie aus vorstehender Tabelle hervorgeht, ist das Carbonyl in den chloresubstituierten Verbindungen scheinbar reaktionsfähiger als in den wasserstoffs-substituierten; aber vielleicht nur deshalb, weil keine Nebenreaktionen stattfinden, und es ist noch weiter zu untersuchen, ob nicht nur die Verbindungen, deren Carbonyl mit einem primären oder sekundären aliphatischen Rest verbunden

¹⁾ Die große Reaktionsfähigkeit der β -Ketonester in sonstigen Fällen könnte ja auf einer primären Umlagerung in die Enolform beruhen. Bei den Aldehyden geht aber die stark ungesättigte Natur des Carbonyls aus ihrer Autoxydierbarkeit und Polymerisationsfähigkeit hervor.

²⁾ Dem Chloral sollte eigentlich Acetaldehyd gegenübergestellt werden; da derselbe aber nicht gemessen werden konnte, so wurde Önanthol vergleichsweise angeführt.

ist, zu Nebenreaktionen neigen¹⁾, und ob sie nicht infolgedessen so auffallend träge mit Diphenylketen reagieren.

VI. Ungesättigte Ketone.

Nach den Resultaten der ersten Tabelle sind allgemein die Cinnamoylverbindungen reaktionsfähiger als die entsprechenden Benzoylverbindungen. (Vgl. Reihe IV und I der Tabelle auf S. 47). Durch Nachbarschaft der Cinnamenylgruppe wird also allgemein das Carbonyl ungesättigter, als durch Nachbarschaft des Phenyls. Bei den verschiedenen Cinnamoylverbindungen läßt sich dagegen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht genau vergleichen, weil bei diesen das Keten außer an der Carbonylgruppe, also in 1,2-Stellung, auch in 1,4-Stellung sich anlagern kann. So wird beim Benzalacetophenon neben dem normalen Additionsprodukt, dem Tetraphenylbutadien (I), noch ein Körper von der Zusammensetzung 1 Benzalacetophenon + 1 Diphenylketen erhalten, der früher²⁾ als Cyclobutanderivat (Formel II) aufgefaßt wurde, der aber nach neueren Untersuchungen³⁾ ein δ -Lacton, wie es Gleichung III wiedergibt, darstellt.

¹⁾ Außer in der katalytischen Beeinflussung der Polymerisation des Diphenylketens durch die aliphatischen Verbindungen kann diese Nebenreaktion darin bestehen, daß derartige Verbindungen in der Enolform mit dem Keten reagieren unter Bildung von Enolestern:

Solche Produkte waren zwar nicht zu isolieren, doch sind Andeutungen für ihre Bildung vorhanden.

Über die Enolform der Aldehyde vgl. Mannich und Hâncu, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 564 (1908); Semmler, ebenda **42**, 584 (1909); ferner aber A. Wohl und R. Maag, ebenda **43**, 3291 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4249 (1910).

³⁾ Nach Versuchen von Herrn C. Endle.

Da man den Umfang der δ -Lactonbildung nicht bestimmen kann, so läßt sich aus der Größe der Reaktion I, die ja gemessen wird, nicht auf den ungesättigten Zustand des Carbonyls schließen: eine geringe Reaktion an der Carbonylgruppe kann, wie später (vgl. Abschnitt IX) an Beispielen gezeigt wird, dadurch verursacht sein, daß sich das Keten sehr leicht in 1,4-Stellung anlagert.

Bemerkenswert bei den ungesättigten Carbonylverbindungen bleibt die hohe Reaktionsfähigkeit, nicht nur des Carbonyls, sondern des ganzen konjugierten Systems. Denn sowohl die Carbonylgruppe, wie die Äthylenbindung reagieren allein nicht leicht mit Keten; so treten z. B. Benzaldehyd, bzw. Benzophenon, wie Styrol oder Diphenyläthylen nur sehr langsam mit Keten in Reaktion.

wenig reaktionsfähig

reaktionsfähig

Diese besondere Reaktionsfähigkeit des konjugierten Systems tritt vor allem an den Enden, also in 1,4-Stellung in Erscheinung; man könnte das nach Thieles Theorie so ausdrücken, daß die *Partialvalenzen, die am mittleren Kohlenstoffatom verschwunden sind, an den Enden in verstärktem Maße auftreten.*¹⁾ Das Schema einer konjugierten

¹⁾ Allerdings wird die Valenzenergie, die an den mittleren Kohlenstoffatomen durch Ausgleich der Partialvalenzen verloren geht, nicht völlig an den Enden wieder auftreten, denn nach Untersuchungen von Auwers, Roth und Eisenlohr, diese Annalen 373, 267 (1910) und Ber. d. d. chem. Ges. 43, 806 (1910), haben die Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung eine geringere Verbrennungswärme, als solche mit zwei einfachen, nicht konjugierten Doppelbindungen; sie sind danach also energieärmer.

Doppelbindung im Vergleich zur einfachen Doppelbindung wäre also folgendes, z. B.

Wenn danach allgemein in einem konjugierten System das erste und vierte Kohlenstoffatom zu Additionen ganz besonders befähigt sind, so läßt sich vorläufig doch nicht übersehen, ob tatsächlich die Addition in 1,4-Stellung oder in 1,2- bzw. in 3,4-Stellung eintritt.¹⁾

In unserem Falle tritt die δ -Lactonbildung (1:4-Addition) um so mehr ein, je ungesättigter das vierte Kohlenstoffatom unter dem Einfluß geeigneter Substituenten wird, wofür im IX. Abschnitt Beispiele angegeben werden.²⁾ Dagegen wird die Addition an das Carbonyl, also in 1:2-Stellung dann besonders begünstigt, wenn durch Substituenten das Sauerstoffatom sehr ungesättigt wird, wofür, außer den Beispielen im IX. Abschnitt, das Verhalten der Körper mit gekreuzter Doppelbindung als Beweis dient.

Bei einem gekreuzten System wirken drei Doppelbindungen benachbart zusammen, deshalb ist dies allgemein ungesättigter als ein konjugiertes System. Da aber hier zwei Doppelbindungen auf eine dritte wirken,

¹⁾ Vgl. darüber Thiele, diese Annalen 311, 248 (1900). Eine Addition in 1,2- bzw. 3,4-Stellung an ein konjugiertes System wäre so zu verstehen, daß die Addition nicht *gleichzeitig* an zwei Stellen erfolgt, sondern durch eine primäre Addition in 1- bzw. 4 Stellung das System verändert wird. Nach Straus, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2872 (1909), soll 1,4-Addition nur dann eintreten, wenn Atome addiert werden; und es wäre ganz wahrscheinlich, daß getrennte Atome sich in 1,4-Stellung anlagern, Moleküle dagegen in 1,2-Stellung, wenn nicht Natriummalonester an Sorbinester in 1,4-Stellung, an Cinnamylacrylsäureester und an Cinnamylidenacetophenon sich in 1:2-Stellung addierte. Vorländer, diese Annalen 345, 206, 217 und 227 (1906).

²⁾ Eine Addition an die Äthylenbindung allein, also in 3,4-Stellung, die man in diesem Fall erwarten könnte, wurde nie beobachtet.

so ist diese ganz besonders ungesättigt, und bei Additionsprozessen besonders begünstigt, so daß hier hauptsächlich Addition in 1,2-Stellung eintritt.

So reagiert beim Dibenzalaceton hauptsächlich das Carbonyl; die Nebenreaktion, die auch hier wohl auf einer δ -Lactonbildung, also einer Addition in 1,4-Stellung, beruht¹⁾, ist gering; umgekehrt beim Benzalacetophenon.

	Größe der Addition in 1:2-Stellung (am C=O) in Proz.	Größe der Addition in 1:4-Stellung (β -Lactonbildung) in Proz.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \searrow \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \nearrow \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	37	63
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \searrow \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \nearrow \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71	29

Endlich ist zu bemerken, daß der gegenseitige Einfluß, den das erste und vierte Atom aufeinander ausüben, so weit geht, daß die Additionsfähigkeit bei beiden vergrößert oder verringert wird, wenn durch einen Substituenten die Additionsfähigkeit des einen erhöht oder geschwächt wird. So ist beim Zimtester infolge der Methoxysubstitution nicht nur das Carbonyl wenig reaktionsfähig (vgl. Abschn. I), sondern auch das Äthylenkohlenstoffatom 4; δ -Lactonbildung tritt deshalb nicht, oder nur in untergeordnetem Maße auf.

¹⁾ Beim Dibenzalacetone konnte ein solches δ -Lactone, da es nur in geringer Menge auftritt, nicht isoliert werden. Es ist aber anzunehmen, daß es sich analog wie beim Benzalacetophenone bildet. Auf die Menge, in der die δ -Lactone entstehen, wurde aus der Kohlensäuremenge geschlossen.

Übereinstimmend mit vorstehenden Ergebnissen sind Verbindungen mit konjugiertem System allgemein reaktionsfähiger als solche mit einer einfachen Doppelbindung, und Körper mit einem gekreuzten System von Doppelbindungen sind ganz besonders ungesättigt. So beobachtet man bei Kohlenwasserstoffen eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit z. B. von dem Äthylen über das Butadien zu dem höchst unbeständigen Fulven. Weiter sind die Triketone viel ungesättigter als die Diketone und diese wieder ungesättigter als die einfachen Ketone. Auf die besondere Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Ketone¹⁾ und der Chinone endlich ist schon oft hingewiesen worden.

Mit dem gegenseitigen Einfluß von zwei benachbarten Doppelbindungen steht weiter im Zusammenhang, daß Verbindungen mit konjugierten Systemen stärker farbig

Farblos, wenig ungesättigt	Zum Teil farbig, ungesättigt	Stark farbig, sehr ungesättigt
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}=\text{OC}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}=\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OO}=\text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OO}=\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}^2)$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$

¹⁾ Vgl. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1470 (1903) und diese Annalen 341, 3 (1905). Diese von Vorländer untersuchten Additionsvorgänge bei ungesättigten Ketonen können alle durch primäre Addition in 1:4-Stellung erklärt werden. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4251 (1910).

²⁾ Oxomalonester hat dementsprechend ein gegen Diphenylketen recht reaktionsfähiges Carbonyl, $K_2 10^4 = 29$.

sind *als die einfach ungesättigten Verbindungen* oder solche, bei denen die beiden ungesättigten Gruppen nicht im konjugierten System stehen und, daß weiter die *Verbindungen mit gekreuzter Doppelbindung am tiefsten gefärbt* sind; daß also nach Kauffmanns Ausdrucksweise¹⁾ Häufung von Doppelbindungen die Farbe vertieft. Die *chromophoren Gruppen* in allen diesen Verbindungen *rufen* deshalb *die stärkere Farbe hervor, weil sie* infolge ihrer Stellung *ungesättigter sind*.

Bisher wurde nur der Einfluß der Cinnamenylgruppe auf das Carbonyl eingehender untersucht; es interessierte weiter die Frage, wie auch anders substituierte ungesättigte Ketone reagieren; sie wurde einmal bei den Chinonen²⁾ geprüft, dann wurden einige ungesättigte Ketone untersucht, die in β -Stellung andere Substituenten haben, und zwar folgende:

	Ungesetzte Menge in d. 1. Stunde		Ungesetzte Menge in d. 1. Stunde.
$C_6H_5CH=CHC=OC_6H_5$	31,4 Proz.	$(C_6H_5CH=CH)_2C=O$	69,0 Proz.
$CH_3CH=CHC=OC_6H_5$	12,4 „	$[(CH_3)_2C=CH]_2C=O$	6,5 „
$CCl_3CH=CHC=OC_6H_5$	9,2 „	$(COOCH_3CH=CH)_2C=O$ ³⁾	35,7 „

Von den angeführten ungesättigten Ketonen reagieren die cinnamenylsubstituierten am besten, übereinstimmend damit, daß diese Ketone am leichtesten Oxoniumsalze bilden und ihre Farbe am tiefsten ist.

Die geringe Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den methylsubstituierten Verbindungen beruht nicht etwa

¹⁾ Kauffmann, „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution“, Ahrensche Sammlung IX. Bd., 1904.

²⁾ H. Staudinger und St. Bereza, diese Annalen 380, 243 (1911).

³⁾ Straus und Muffat, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3293 (1905). Das Präparat hat Herr Dr. Muffat in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

darauf, daß hier eine verstärkte Anlagerung in 1:4-Stellung unter δ -Lactonbildung eintritt und so das Keten verbraucht wird; denn gerade bei den drei schwach reagierenden Verbindungen haben wir einen normaleren Reaktionsverlauf, als bei den anderen, wie aus nachstehenden Kurven hervorgeht. Danach ist nicht nur das Carbonyl,

Fig. 1.

sondern das ganze konjugierte System gesättigter geworden. Man muß annehmen, daß durch die Methylsubstitution die Äthylenbindung hier weniger ungesättigt ist und infolgedessen weniger stark auf das Carbonyl einwirkt.

Schließlich wurden noch drei ungesättigte Ketone¹⁾ untersucht, die in α -Stellung substituiert sind.

¹⁾ Thiele und Weitz, diese Annalen 377, 2 (1910). Die drei Präparate verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Weitz

Fig. 2.

Nach den vorstehenden Kurven zeigt auch hier die Verbindung mit dem gesättigteren Carbonyl einen normaleren Reaktionsverlauf, als die mit dem stark ungesättigten. Bei letzterer kann man annehmen, daß dem stark ungesättigten Carbonylsauerstoff auch ein ungesättigter Äthylenkohlenstoff in der 4-Stellung entspricht, und daß infolgedessen eine stärkere Anlagerung in 1,4-Stellung eintritt.

Ferner ergibt sich, daß Phenylsubstitution in α -Stellung die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls schwächt, während sie in β -Stellung dasselbe ungesättigt macht. Da die drei Substituenten Phenyl, Methyl und Wasserstoff pro-

portional ihrer Raumerfüllung auf das Carbonyl wirken, so könnte man hier sterische Einflüsse als Ursache annehmen; nach Auwers¹⁾ werden aber die besonderen Eigentümlichkeiten eines konjugierten Systems durch Substitution in β -Stellung aufgehoben; so kann auch hier das konjugierte System durch Phenylsubstitution seine besonderen Eigenschaften verloren haben und infolgedessen in seinem Verhalten normalen Doppelbindungen entsprechen.

Weiter wurde noch der Einfluß einer Acetylenbindung²⁾ untersucht, mit dem Resultat, daß auch diese das Carbonyl reaktionsfähig macht, allerdings nicht so stark wie die Äthylenbindung.

	Umgesetzte Menge in der 1. Stunde
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	32 Proz.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	21 „

Der Einfluß anderer ungesättigter Gruppen auf das Carbonyl läßt sich nur schwer, oder gar nicht prüfen, weil eine Reihe derselben, wie z. B. die $\text{C}:\text{NR}$ -Gruppe³⁾, viel schneller mit dem Keten reagieren, als das Carbonyl selbst. Von Diketonen und α -Ketonsäureestern wurden dagegen einige Vertreter geprüft, und es wird darüber später berichtet.

¹⁾ Auwers, Roth und Eisenlohr, diese Annalen **373**, 267 (1908). Auwers und Eisenlohr, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910); Journ. prakt. Chem. **82**, 65 (1910); **84**, 1 (1911).

²⁾ Das Benzoylphenylacetylen wurde nicht untersucht, weil es zu unbeständig ist und sich zu leicht umlagert.

³⁾ Die Reaktion zwischen Schiffischen Basen und Diphenylketen tritt schon in der Kälte ein, unter Bildung von β -Lactamen. Diese Annalen **356**, 59 (1907).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß eine benachbarte Doppelbindung nur dann auf das Carbonyl wirkt, wenn sie in α -Stellung steht; nicht aber, wenn sie am selben C-Atom vorhanden ist, also bei Körpern mit Zwillingsdoppelbindung. Bei dem Kohlendioxyd¹⁾, den Isocyanaten und Ketenen ist das Carbonyl vollständig reaktionslos.

VII. Pyronderivate.

Stobbe²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß eine heterocyclische Verbindung mit chromophorer Gruppe sich von analog gebauten carbocyclischen Verbindungen durch viel geringere Färbung unterscheidet, und daraus den Schluß gezogen, daß Heteroringschluß farberhöhend wirkt. Es interessierte daher, das heterocyclische, farblose Pyron, das eine ähnliche Anordnung der Doppelbindungen besitzt, wie das farbige Chinon, mit diesen Körpern in bezug auf die ungesättigte Natur ihres Carbonyls zu vergleichen.

Während Chinon mit Diphenylketen sehr leicht reagiert, zeigt sich im Vergleich dazu das Pyron, hauptsächlich aber das Dimethylpyron nur wenig reaktions-

¹⁾ Kohlenoxyd, das mit Diphenylketen das Diphenylacetyliden hätte bilden sollen, wenn es sich wie eine Carbonylgruppe verhielte, tritt mit dem Keten ebenfalls nicht in Reaktion. Das Keten lagert sich auch an das zweiwertige Kohlenstoffatom nicht an.

²⁾ Diese Annalen **349**, 333 (1906).

fähig. Graphisch würde sich die verschiedene Reaktionsfähigkeit wie folgt darstellen.¹⁾ Der Heteroringschluß

Fig. 3.

verringert danach den ungesättigten Zustand des Carbonyls, und man kann die Aufhellung der Farbe also mit dem relativ gesättigteren Zustand der chromophoren Gruppen in diesen Verbindungen in Zusammenhang bringen.²⁾

Xanthon wäre mit dem Anthrachinon zu vergleichen; es reagiert aber besser als dieses, auch besser als das einfache Benzophenon, mit dem es auch nach seinem Bau in naher Beziehung steht, und es ist wohl als Benzo-

¹⁾ Chinon reagiert momentan und sehr heftig bei 131° mit dem Keten; es entwickeln sich aber, infolge von Nebenreaktionen, nur 70 Proz. der theoretischen Kohlensäuremenge. Staudinger und Bereza, diese *Annalen* **380**, 257 (1911).

²⁾ Auch beim Pyron sind die Nebenreaktionen nach dem Verlauf der Kurve gering; also 1:4-Reaktion kann nur in kleinerem Maße eintreten und dadurch nicht die geringe Reaktion an dem Carbonyl verursacht sein.

phenon aufzufassen, dem in o-Stellung das schwach auxochrome Sauerstoffatom substituiert ist. (Vgl. VIII. Abschn.)

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_1 \cdot 10^4$
Xanthon	4,1	4,2
Anthrachinon	0,5	—
Benzophenon , . . .	1,4	1,4
o-Methoxybenzophenon	10,0	11,0

VIII. Auxochrome Gruppen.

Ein Hauptpunkt der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von auxochromen Gruppen auf das Carbonyl. Über den Einfluß dieser Gruppen auf organische Substanzen ist schon vielfach gearbeitet worden. Kauffmann¹⁾ hat in ausführlichen Zusammenstellungen gezeigt, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften von aromatischen Verbindungen durch Einführung von solchen Gruppen weitgehend verändert werden.²⁾ Hier bot sich Gelegenheit, den Einfluß von auxochromen Gruppen auf das Carbonyl genauer zu verfolgen. Und zwar wurde zuerst die Wirkung der Dimethylamido- und der Methoxygruppe untersucht.

Carbonylverbindungen, bei denen die einfachen auxochromen Gruppen, Hydroxyl oder Amid, eingeführt sind,

¹⁾ H. Kauffmann: „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution“, Abrenssche Sammlung, IX. Band und „Die Auxochrome“, ebenda, XII. Band.

²⁾ Über die abweichende Auffassung von Hantzsch vgl. u. a. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1084 (1906) und **41**, 1204 (1908).

konnten zu diesem Zweck nicht angewandt werden, weil bei solchen Körpern nicht das Carbonyl mit Diphenylketen reagiert, sondern diese Gruppen selbst, und sich Diphenylessigsäureamid bzw. Diphenylessigesterderivate bilden, z. B.

Die meisten Körper sind in Tabelle I (S. 47) angegeben. Vergleicht man die Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Körper in den drei Reihen miteinander, so sieht man, daß die Methoxybenzoylverbindungen (II) schneller reagieren als die Benzoylverbindungen (I); weitaus am reaktionsfähigsten sind die Dimethylamidobenzoylverbindungen (III). Es äußert sich dies in gleicher Weise bei allen untersuchten Körpern, bei den Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten. *Die auxochromen Gruppen erhöhen also die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls*, und zwar hat die stark auxochrome Dimethylamidogruppe einen viel bedeutenderen Einfluß als das schwach auxochrome Methoxyl.

Zwei auxochrome Gruppen verstärken die Reaktionsfähigkeit mehr als nur eine, wie aus den unten angegebenen Beispielen bei Benzophenon zu ersehen ist; ob die Steigerung der Reaktionsfähigkeit ein additiver Vorgang¹⁾ ist, läßt sich aus den Resultaten noch nicht mit Sicherheit sagen, obwohl K_1 sowohl wie K_2 in diesen Fällen bestimmt wurde (s. Tabelle S. 64).

Interessant wäre es gewesen, den Einfluß von anti-auxochromen Gruppen, z. B. einer Nitro- oder Carboxäthylgruppe auf das Carbonyl zu untersuchen; und zwar sollte man erwarten, daß die Reaktionsfähigkeit durch Einführung dieser Gruppen geschwächt würde. Die genaue Prüfung dieser Frage war aber nicht möglich, weil die betreffenden Gruppen als ungesättigte Gruppen unter den Versuchsbedingungen selbst mit Diphenylketen

¹⁾ Durch Einführung von Methoxygruppen werden die basischen Eigenschaften des Dibenzalacetons und Triphenylcarbinols nicht additiv gesteigert, sondern nach dem Potenzgesetz; v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3013 (1902).

	1 : 1			1 : 10		
	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_2 \cdot 10^4$	Differenz	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_1 \cdot 10^2$	Differenz
$C_6H_5C=OC_6H_5$	1,4	1,4	} 3	4,2	1,8	} 1,3
$CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	4,2	4,4		7,1	3,1	
$CH_3OC_6H_4C=OC_6H_4OCH_3$	6,6	7,0	} 2,6	11,6	4,9	} 1,8
$(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_5$	37,8	> 61		64,4		
$(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_4N(CH_3)_2$	49,6	> 98		80,0		

in Reaktion treten können, und, wie z. B. die Nitrogruppe, viel leichter als das Carbonyl selbst.¹⁾ Benzophenoncarbonester und -dicarbonester reagieren auffallenderweise etwas mehr als Benzophenon, obwohl sowohl die Carbonylgruppe wie auch die Gruppe $COOCH_3$ sehr wenig reaktionsfähig hätten sein sollen (s. Tabelle S. 65).

Antiauxochrom wirkt aber ebenfalls *Einführung eines Säurerestes* in die Amido- oder Hydroxylgruppe²⁾; z. B. werden dadurch farbige Verbindungen farblos. Körper derartiger Zusammensetzung waren der Prüfung zugänglich, und aus den folgenden zwei Beispielen zeigt sich, daß der Einfluß, den die auxochromen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls haben, durch Einführung eines Säurerestes herabgemindert oder fast vernichtet wird, und zwar sowohl beim Hydroxyl- wie beim Amidorest.

Substitution von Methyl, Chlor und Phenyl verändert die Reaktionsfähigkeit von aromatischen Körpern nur wenig. Führt man diese Gruppen in Benzaldehyd oder Benzophenon ein, so wird auch das Verhalten des Carbonyls nur wenig beeinflusst. Die Reaktionsfähigkeit

¹⁾ Nitrobenzophenon reagiert mit Diphenylketen unter starker Kohlensäureentwicklung; dieselbe rührt aber von einer Reaktion zwischen Nitrogruppe und Diphenylketen her, es wirken z. B. Trinitrobenzol und Diphenylketen auch sehr energisch unter CO_2 -Entwicklung aufeinander ein.

²⁾ H. Kauffmann, a. a. O.

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=O}$	17,8
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH=O}$	5,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$	3,8
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_5$	37,8
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{ > } \text{NC}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_5$	4,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C=OC}_6\text{H}_5$	1,4

wird in den drei Fällen gering verstärkt, die Gruppen wirken also wie schwach auxochrome. Merkwürdigerweise verhält sich auch die Gruppe COOCH_3 ebenso, und nicht antiauxochrom, wie man erwarten sollte.

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C=OC}_6\text{H}_5$	1,4
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_5$	2,3
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	3,0
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_5$	2,2
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	4,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_5$	2,4
$\text{COOCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_5$	1,8
$\text{COOCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C=OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$	3,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$	3,8
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=O}$	4,3
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH=O}$	3,6

Die bisher angeführten Verbindungen waren nur p-substituierte. Es ist bekannt, daß die Wirkung von zwei Substituenten aufeinander im Benzolkern je nach ihrer Stellung ganz verschieden ist; daß sie in o-Stellung am stärksten, in m-Stellung am schwächsten

ist.¹⁾ Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch in der Wirkung der Auxochromen auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Die Verbindungen, bei denen die auxochrome Gruppe in *o*-Stellung eingeführt ist, sind reaktionsfähiger, als die *p*-Verbindungen, und die *m*-Verbindungen unterscheiden sich nur wenig von den nicht substituierten.

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_2 \cdot 10^4$		Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_2 \cdot 10^4$
$C_6H_5C=OC_6H_5$	1,4	1,4	$C_6H_5CH=O$	3,8	3,9
<i>m</i> - $CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	3,9	4	<i>m</i> - $CH_3OC_6H_4CH=O$	3,4	3,5
<i>p</i> - $CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	4,2	4,4	<i>p</i> - $CH_3OC_6H_4CH=O$	17,8	22,0
<i>o</i> - $CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	10,0	11,0	<i>o</i> - $CH_3OC_6H_4CH=O$	24,9	33,0
<i>m</i> -(CH_3) ₂ NC ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	7,5	8,0			
<i>p</i> -(CH_3) ₂ NC ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	37,8	> 61,0			
<i>o</i> -(CH_3) ₂ NC ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	—	—			

Die eben beschriebenen Beobachtungen über den Einfluß der auxochromen Gruppen auf das Carbonyl könnten durch die Annahme erklärt werden, daß die auxochromen Gruppen als positive Gruppen die basischen Eigenschaften des Carbonyls erhöhen, und so die Anlagerung des negativen Diphenylketens begünstigen.²⁾

¹⁾ So sind z. B. die *o*-substituierten Verbindungen bei den Nitrophenolen und Nitrilanilinen am tiefsten gefärbt, die *m*-Verbindungen am schwächsten. Diese Verbindungen sind zwar nach den Versuchen von Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1084 [1906]) nicht endgültig beweisend; vergl. aber über die Farbe der Oxoniumsalze von *o*-, *m*- und *p*-substituierten Dibenzalacetonderivaten v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3013 (1902). Von den Triphenylcarbinolderivaten sind die *o*- und *m*-substituierten z. T. farblos, während die *p*-substituierten farbig sind. Die Bildung dieser Triphenylmethanfarbstoffe ist aber auf ganz andere Ursachen zurückzuführen, auf merichinoide Bindung, die nur in der *p*-Reihe möglich ist; v. Baeyer, diese Annalen 354, 152 (1907).

²⁾ Beim Triphenylcarbinol und Dibenzalaceton ist nachgewiesen, daß ihre basischen Eigenschaften durch Einführung von Methoxy-

Diese Auffassung würde weiter verständlich machen, daß Einführung von negativen Säureresten den Einfluß der Amino- und Hydroxylgruppe bedeutend beeinträchtigt.

Wenn dieser Einfluß allein bestimmend wäre, sollte man erwarten, daß die chloresubstituierten Verbindungen infolge des negativen Einflusses eine weit geringere Reaktionsfähigkeit als die nicht substituierten zeigen, was aber nicht der Fall ist. Ferner sollte, wenn die elektrische Natur des Substituenten allein für die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls von Bedeutung wäre, die positive Dimethylamidogruppe z. B. bei direkter Bindung an das Carbonyl weit stärker auf dasselbe wirken, als durch Vermittelung der Phenylgruppe, was aber mit den Erfahrungen, die im Abschnitt X beschrieben sind, nicht übereinstimmt.

Also auch hier muß man von den elektrischen Wirkungen als einzigem Erklärungsprinzip absehen, man muß vorläufig annehmen, *daß die Wirkung der Auxochromen wesentlich darauf beruht, daß sie die Carbonylgruppe ungesättigter machen*, daß also diese in den substituierten Verbindungen *größere Partialvalenzen* hat, als in einfachen Körpern.

Bestätigt wird diese Annahme noch dadurch, daß die Einführung von Methoxy- und Dimethylamidogruppen in carbonylhaltige Körper nicht nur deren Reaktionsfähigkeit gegen Diphenylketen, sondern auch gegen Oxalylchlorid erhöht. Und zwar wirkt die Dimethylamidogruppe auch hier weit stärker als die Methoxygruppe.¹⁾ Ferner wird auch die Tendenz zur Bildung

gruppen stark erhöht werden. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902); ferner Stobbe, diese Annalen **370**, 99 (1909).

¹⁾ Nach Untersuchungen von Hrn. Dipl.-Ing. M. Schöller reagieren Methoxybenzaldehyd und Methoxybenzophenon besser als die entsprechenden nicht substituierten Verbindungen. Vgl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3966 (1909).

farbiger Oxoniumsalze¹⁾ durch den Eintritt von Auxochromen verstärkt.²⁾

Schließlich beeinflussen die Auxochromen nicht nur das Carbonyl, sondern auch andere chromophore Gruppen, und erhöhen deren Reaktionsfähigkeit in gleicher Weise. So ist Nitrosodimethylanilin gegen Diphenylketen weit reaktionsfähiger als Nitrosobenzol³⁾, und ebenso verbindet

¹⁾ Vgl. S. 44.

²⁾ So färben sich Methoxybenzophenon und Dimethoxybenzophenon im Gegensatz zu Benzophenon mit konz. Schwefelsäure gelb (Formel I). Bei Michlers Keton kann man die Bildung von Oxoniumsalzen schwer nachweisen, weil der basische Charakter der Dimethylamidogruppe vor dem des Carbonyls überwiegt. Die braunen Färbungen aber, die man beim Behandeln des Ketons mit Salzsäure in Benzollösung, ferner auch beim Zersetzen des salzsäuren Salzes des Ketons beobachtet, rühren eventuell von einem Oxoniumsalz her (Formel II). In einer früheren Mitteilung (Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3984 [1909]) wurde diese Färbung auf die Bildung eines chinoiden Körpers zurückgeführt. (Vgl. auch Straus und Hüsey, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 731 [1910]). Für die Auffassung als Oxoniumsalz spricht, daß die farbige Verbindung eine ähnliche Farbe wie die anderen Oxoniumsalze, und auch wie das Auramin besitzt, das ja nach Graebe ganz analog konstituiert ist (Formel III). Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2615 (1902).

Die chinoiden Körper dieser Reihe sind dagegen, wie z. B. das Ketochlorid aus Michlers Keton, violett, blau oder grün gefärbt (Formel IV). Zu den gleichen Ansichten kommt L. Semper, diese Annalen **381**, 246 (1911).

³⁾ Staudinger und Jelagin, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 368 (1911).

sich Dimethylamidobenzylidenanilin wie Benzylidenamido-dimethylanilin mit Diphenyl- und Dimethylketen rascher als das einfache Benzylidenanilin.¹⁾

Die interessanteste Veränderung, die sonst die Auxochrome beim Eintritt in Chromogene hervorrufen, ist die Vertiefung ihrer Farbe, worauf zuerst von N. O. Witt aufmerksam gemacht wurde. Bei der Parallelität des Einflusses der Auxochromen auf Farbe wie auf die Reaktionsfähigkeit, d. h. den Sättigungsgrad der chromophoren Gruppen lassen sich beide Erscheinungen in Zusammenhang bringen, und *Vertiefung der Farbe bei Einführung von auxochromen Gruppen darauf zurückführen*, daß die *chromophoren Gruppen ungesättigter* werden.

Ein definitiver Beweis dafür, daß die Chromophoren durch Einführung von Auxochromen ungesättigter werden, dürfte allerdings erst dann geliefert sein, wenn man die Erscheinung der höheren Reaktionsfähigkeit bei allen Reaktionen der betreffenden Verbindungen beobachten würde; z. B. auch bei der Anlagerung des positiven Wasserstoffs. Eine vergleichende Reduktion der beschriebenen Aldehyde und Ketone soll deshalb in Angriff genommen werden.

IX. Ungesättigte Verbindungen mit auxochromer Gruppe.

Die Annahme, daß Einführung von Auxochromen die ungesättigte Natur des Carbonyls erhöht, ist auch deshalb wahrscheinlich, weil dadurch eine Reihe von Beobachtungen bei substituierten ungesättigten Ketonen in einfacher Weise erklärt werden. Läßt man Dianisalacetone mit Diphenylketen reagieren, so entwickelt sich weniger Kohlensäure, als beim Dibenzalacetone, und noch weniger beim Tetramethyldiamidodibenzalacetone. Also hier schwächt scheinbar die Methoxygruppe, noch mehr

¹⁾ Nach Untersuchungen von Hrn. Dr. Ruzicka und Dr. P. Kober, vgl. P. Kober, Dissertation Straßburg 1909.

aber die Dimethylamidogruppe die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls.

	Umsatz des Carbonyls in der ersten Stunde
$(C_6H_5CH=CH)_2C=O$	69,0 Proz.
$(CH_3OC_6H_4CH=CH)_2C=O$	56,0 „
$[(CH_3)_2NC_6H_4CH=CH]_2C=O$	35,4 „
$(ClC_6H_4CH=CH)_2C=O^1)$	63,6 „

Dieses Resultat ist sehr auffallend, nicht nur weil es mit den oben geschilderten Tatsachen, sondern auch mit früheren Beobachtungen über die Reaktionsfähigkeit von substituierten Dibenzalacetonen in Widerspruch steht.²⁾ Es läßt sich aber in einfacher Weise dadurch erklären, daß das Diphenylketen, wie in Abschnitt VI gezeigt wurde, außer mit der Carbonylgruppe, auch in 1:4-Stellung unter Bildung von δ -Lactonen in Reaktion treten kann. Die Menge des Ketens, die mit dem Carbonyl reagiert, hängt also nicht nur von dessen Reaktionsfähigkeit, sondern hauptsächlich auch davon ab, wie schnell sich das δ -Lacton bildet.

Nimmt man nun an, daß die auxochrome Gruppe in erster Linie auf die benachbarte Äthylenbindung wirkt und deren ungesättigten Zustand erhöht, so ist es nach den Ausführungen in Abschnitt VI erklärlich, daß die methoxy-, hauptsächlich aber die dimethylamidosubstitu-

¹⁾ Das p-Dichlordibenzalacetone reagiert nur wenig schwächer als Dibenzalacetone, da Chlor, wie auf S. 64 gesagt, nur ganz schwach auxochrome Wirkung zeigt. Die C:C-Bindung wird deshalb nur wenig reaktionsfähiger, und so wird die Carbonylreaktion unbedeutend zurückgedrängt.

²⁾ Auf die besondere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Dianisalacetone ist früher von Straus aufmerksam gemacht worden; vgl. Straus u. Ecker, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2977 (1906), ferner Straus u. Lutz, diese Annalen **374**, 40 (1910). Ferner reagiert Dianisalacetone, hauptsächlich aber Tetramethyldiamidodibenzalacetone mit Oxalylchlorid weit energischer als Dibenzalacetone, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3966 (1909).

ierte Verbindung das Keten schneller in 1:4-Stellung anlagert, und aus diesem Grunde eine scheinbar geringere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zeigt, als die nicht substituierte Verbindung. Auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls können natürlich aus diesen Versuchen keine Schlüsse gezogen werden; es ist ja schon aus dem anormalen Verlauf der Reaktion zu ersehen, daß Nebenreaktionen in großem Umfang eintreten.¹⁾

Ob die obige Auffassung richtig ist, mußte sich bei dem Benzalacetophenon nachweisen lassen. Substituiert man bei ihm eine auxochrome Gruppe in das dem Carbonyl benachbarte Phenyl, so sollte in erster Linie das Carbonyl beeinflußt werden; eine solche Verbindung sollte infolgedessen bei der Reaktion mit Diphenylketen eine stärkere 1:2-Addition zeigen (an der Carbonylgruppe), also mehr Kohlensäure entwickeln, als Benzalacetophenon. Umgekehrt, bei Substitution des dem Äthylen benachbarten Phenyls sollte infolge des Einflusses der auxochromen Gruppe auf die Äthylenbindung die δ -Lactonbildung verstärkt und deshalb die Carbonylreaktion zurückgedrängt werden. Die Untersuchung der entsprechenden Körper bestätigte die Annahme vollständig, und wie zu erwarten war, sind bei Einführung der stark auxochromen Dimethylamidogruppe die Unterschiede nach beiden Richtungen größer, als bei Substitution durch die

¹⁾ Tatsächlich ist das Carbonyl im Dianisalaceton, besonders aber im Tetramethyldiamidodibenzalaceton, weit reaktionsfähiger, als im Dibenzalaceton, und diese höhere Reaktionsfähigkeit erklärt sich dadurch, daß in den substituierten Verbindungen die ungesättigten Äthylenbindungen stärker auf das Carbonyl wirken, als in der nicht substituierten, und so die Partialvalenzen der Carbonylgruppe, speziell des Sauerstoffatoms, verstärkt werden.

Die besondere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Dianisalaceton, hauptsächlich aber im Tetramethyldiamidodibenzalaceton tritt besonders bei den Versuchen mit Oxalylehlorid augenfällig zutage, da dieses sich nur an die Carbonylgruppe, also in 1:2-Stellung, nicht aber in 1:4-Stellung anlagern kann. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3966 (1909).

Methoxygruppe. Die untersuchten Verbindungen waren folgende:¹⁾

Fig. 4.

X. Auxochrome und Chromophore in aliphatischer Bindung.

Es ist bekannt, daß die Auxochrome nur bei Substitution in aromatischen Verbindungen farbvertiefend wirken, daß dagegen bei direkter Bindung von Auxochromen und Chromophoren die Farbe verschwindet. Diese auffallende Tatsache hat Kauffmann²⁾ als Inversion der Chromophoren bezeichnet.

Es ist naheliegend, das Verschwinden der Farbe auch hier wieder dadurch zu erklären, daß die un-

¹⁾ Entsprechend den obigen Resultaten reagiert auch das Carbonyl im Dimethylamidobenzalacetone weniger mit dem Keten, als das im Benzalacetone, vgl. spez. Teil, S. 126.

²⁾ H. Kauffmann, a. a. O.

gesättigten Eigenschaften der chromophoren Gruppe stark zurückgedrängt werden. Daß dies tatsächlich der Fall ist, läßt sich bei der chromophoren Carbonylgruppe nachweisen, und zwar durch einen Vergleich folgender Verbindungen.¹⁾

	Umsatz in der ersten Stunde		Umsatz in der ersten Stunde
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \searrow \text{C}=\text{O}$	49,6 Proz.	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \searrow \text{C}=\text{O}$	6,6 Proz.
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \nearrow \text{C}=\text{O}$		$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \nearrow \text{C}=\text{O}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \searrow \text{C}=\text{O}$	12,2 „	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \searrow \text{C}=\text{O}$	1,1 „
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \searrow \text{C}=\text{O}$		$\text{CH}_3\text{O} \searrow \text{C}=\text{O}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \nearrow \text{C}=\text{O}$	3,4 „	$\text{CH}_3\text{O} \nearrow \text{C}=\text{O}$	0,4 „
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \searrow \text{C}=\text{O}$		$\text{CH}_3\text{O} \searrow \text{C}=\text{O}$	

Danach erhöht die auxochrome Gruppe nur durch Vermittelung des Benzolkerns, nicht aber bei direkter Bindung mit dem Carbonyl dessen ungesättigten Zustand.

Die gleiche Erfahrung wurde schon früher bei der Nitrosogruppe gemacht.²⁾ Das stark farbige Nitrosodimethylanilin ist im Gegensatz zu den schwach gefärbten Nitrosaminen stark ungesättigt. Die Farblosigkeit der Salpetrigsäureester wird ebenfalls auf die gesättigte Natur ihrer chromophoren Gruppe zurückzuführen sein. In diesem Zusammenhang erklärt sich auch die früher gemachte Beobachtung, daß der Benzylidenoximäther und das Benzylidenmethylphenylhydrazon im Gegensatz zum Benzylidenanilin sich nicht mit Diphenylketen und Dimethylketen verbinden. Auch hier ist bei den farblosen

¹⁾ In allen Fällen sind die Dimethylamidoverbindungen reaktionsfähiger, als die Methoxyverbindungen, auch wenn die Auxochromen direkt an das Carbonyl gebunden sind; die stärker auxochrome Gruppe wirkt also auch bei dieser Bindungsart intensiver; vgl. auch Abschnitt XI.

²⁾ Staudinger und S. Jelagin, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 368 (1911).

Körpern durch direkte Bindung mit den Auxochromen die ungesättigte Eigenschaft der C:N-Bindung verschwunden.¹⁾ Ebenso werden auch die farblosen Amidine Körper mit relativ gesättigter C:N-Bindung darstellen.

Folgende Tabelle zeigt noch einmal bei einer größeren Anzahl von Körpern den Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigtem Zustand der Chromophoren.²⁾

Chromophore gebunden an:	C ₆ H ₅	NR ₂	OR
Farbe:	farbig	fast oder völlig farblos	farblos
Zustand der Chromophoren	ungesättigt	gesättigt	gesättigt
N=O	C ₆ H ₅ N=O	R ₂ NN=O	RON=O
C=N	C ₆ H ₅ CH=NC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH=NNR ₂	C ₆ H ₅ CH=NOR
—	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ C=NC ₆ H ₅	NR ₂ C ₆ H ₅ C=NC ₆ H ₅	—
O=C-C=O	C ₆ H ₅ O=C-C=OC ₆ H ₅	R ₂ N.O=C-C=O.NR ₂	ROO=C-C=OOR
N=N	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	R ₂ NN=NNR ₂	—
C=S	C ₆ H ₅ C=SC ₆ H ₅	R ₂ NC=SNR ₂	ROC=SOR

XI. Erklärung der Wirkung auxochromer Gruppen.

Da die auxochromen Gruppen nur in Verbindung mit einem aromatischen Kern, nicht aber in direkter Bindung auf die chromophoren Gruppen wirken, so ist die Frage zu erörtern, wie der Benzolkern durch den Eintritt der Auxochromen verändert wird, um diese Wirkung ausüben zu können. Kauffmann³⁾ führt es

¹⁾ Diese Annalen 356, 102 (1907). Ferner P. Kober, Dissert. Straßburg 1909.

²⁾ Kauffmann hat in seiner Abhandlung über „Farbe und Konstitution von organischen Verbindungen“ (Ahrens'sche Sammlung, Band IX, 303) eine ähnliche Tabelle aufgestellt, die in gleicher Weise erklärt werden kann.

³⁾ Kauffmann, a. a. O.

darauf zurück, daß die Kohlenstoffatome des Benzolkerns in den verschiedenen Substitutionsprodukten verschiedenartig gebunden sein können, und nimmt an, daß durch Eintritt von Auxochromen die Bindungsart des Kohlenstoffs in dem betreffenden aromatischen Körper verändert werde.

So interessant diese Vorstellungen auch sind, so soll doch hier ein Erklärungsversuch in anderer Richtung gemacht werden. Im Abschnitt VII wurde darauf hingewiesen, daß das Carbonyl in den α -ungesättigten Ketonen besonders reaktionsfähig ist. Als α -ungesättigte Carbonylverbindungen lassen sich aber auch die aromatischen Aldehyde und Ketone betrachten, nur wirkt hier die relativ gesättigte Äthylenbindung des Benzolkerns weniger auf das Carbonyl, so daß dieses auch wenig ungesättigt ist. Man kann aber annehmen, daß durch Eintritt von Auxochromen in o- oder p-Stellung die dem Carbonyl benachbarte Äthylenbindung ungesättigter wird, und infolgedessen stärker auf das Carbonyl wirkt, so daß dieses viel reaktionsfähiger wird.¹⁾

Ungesättigte Ketone müßten danach ebenfalls durch Substitution von Auxochromen in β - bzw. δ -Stellung ein besonders reaktionsfähiges Carbonyl erhalten; und zwar müßten durch Dimethylamido-Substitution reaktionsfähigere Verbindungen entstehen als durch Methoxy-Substitution. Im Gegensatz dazu müßte der Einfluß von Chlor- und Phenyl-Substitution gering sein.

¹⁾ Bei solchen aromatischen Verbindungen sollte man erwarten, daß auch 1:4-Addition und δ -Lactonbildung eintreten könne; eine

Einfach gebaute Ketone dieser Art wurden bisher nicht dargestellt. Vom Methylenecampher sind aber eine Reihe Derivate zu gewinnen, die trotz ihrer komplizierten Struktur dem obigen Schema entsprechend gebaut sind. Und zwar entspricht der Dimethylamidomethylenecampher (Formel I) einem in o-Stellung dimethylamidosubstituierten aromatischen Keton, während der Methoxymethylenecampher (II), der Chlormethylenecampher (III) und der Benzylidenecampher (IV) mit aromatischen Verbindungen zu vergleichen wären, bei denen die o-Stelle mit CH_3O - bzw. Cl -, oder C_6H_5 -Gruppen besetzt wäre.

Die drei letzten Verbindungen reagieren so wenig mit dem Diphenylketen, daß ein genauer Vergleich über die Einwirkung der betreffenden Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht möglich ist. Die

solche wurde aber nie beobachtet, sie wird auch nur schwer erfolgen, weil hiermit eine Umwandlung des Benzolrings in einen Dihydrobenzolring verbunden wäre.

erste Verbindung dagegen hat ein ziemlich reaktionsfähiges Carbonyl.¹⁾

	Umsatz in der ersten Stunde
Dimethylamidomethylenecampher	9,0 Proz.
Methoxymethylenecampher . .	0,9 „
Chlormethylenecampher	0,9 „
Benzylidenecampher	0,2 „

Die Dimethylamidogruppe beeinflußt also auch in ungesättigten Ketonen das Carbonyl weit stärker, als die Methoxygruppe und andere Substituenten. Daraus kann man schließen, daß die auxochrome Wirkung bei aromatischen Verbindungen in der Tat, wie oben angenommen, primär auf einer Beeinflussung der Äthylenbindung beruht; da nur ungesättigte Äthylenbindungen die CO-Gruppe reaktionsfähiger machen, so kommt man weiter zu der Annahme, daß im Dimethylamidomethylenecampher, gradeso aber auch in den aromatischen dimethylamido substituierten Verbindungen die Äthylenbindung ungesättigter ist, als in den nicht oder anders substituierten Verbindungen.

Verallgemeinert beruht also die Wirkung von Auxochromen auf aromatische Körper darauf, daß die normalerweise gesättigten Äthylenbindungen des Benzolkerns ungesättigt werden. Auch das sonstige Verhalten der Verbindungen mit auxochromen Gruppen stimmt mit dieser Annahme überein. So läßt sich dadurch z. B. ihre größere Oxydierbar-

¹⁾ Der Wert der Messungen wird hier dadurch beeinträchtigt, daß bei den Verbindungen, als unges. Ketonen, Nebenreaktionen eintreten. Die geringe Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in allen Verbindungen kann, übereinstimmend mit den Resultaten des V. u. VI. Abschnitts, einmal darauf zurückgeführt werden, daß das Carbonyl an eine aliphatische Gruppe gebunden ist, und dann, daß die Äthylenbindung in α -Stellung substituiert ist.

keit¹⁾ und ihre leichtere Substituierbarkeit²⁾ in einfacher Weise erklären, z. B.

Benzol

Dimethylanilin

Auffallend ist dabei das eine, daß die Äthylenbindung durch Substitution der Dimethylamidogruppe so besonders ungesättigt werden sollte, während doch das Carbonyl, die Nitrosogruppe und die C:N-Doppelbindung, wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, bei direkter Bindung mit dieser Gruppe gesättigter werden. Also auf die Äthylenbindung sollte danach die Dimethylamidogruppe ganz anders als auf andere Doppelbindungen wirken. Hierzu ist aber folgendes zu bemerken: Man beobachtet, daß auch die Carbonylgruppe bei direkter Bindung durch die Dimethylamidogruppe ungesättigter wird als durch die Methoxygruppe; nach Tabelle I auf S. 47 sind die Säuredimethylamide alle viel reaktionsfähiger als die Säureester.

¹⁾ Es darf natürlich nur z. B. Anisol oder Dimethylanilin mit dem Benzol verglichen werden, nicht aber, wie es Kauffmann tat, Phenol oder Anilin. Die beiden ersten Körper sind leichter zu nitrieren oder zu bromieren als Benzol; und zwar ist bekanntlich das Dimethylanilin weit reaktionsfähiger und unterscheidet sich viel mehr als das Anisol vom Benzol.

Phenol und Anilin dagegen, die ja auch sehr leicht oxydiert und substituiert werden, können deshalb nicht als Beweis für die Wirkung von auxochromen Gruppen angeführt werden, da das besondere Verhalten dieser Verbindungen auf Umlagerung in chinoiden Körper beruhen kann, Thiele, diese Annalen 306, 129 (1899).

²⁾ Die Substitution von Benzolderivaten ist ja darauf zurückzuführen, daß primär Addition an ihre Äthylenbindungen eintritt. Über derartige Additionsprodukte vergl. H. Wieland u. E. Wecker, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 699 (1910).

Ferner lassen sich Erfahrungen, die über die Beeinflussung einer ungesättigten Gruppe durch benachbarte Substituenten gemacht werden, nicht ohne weiteres verallgemeinern. Z. B. wirken Phenyl und Wasserstoff auf die C=O-Bindung ganz anders ein, als auf die C=N-Bindung, wie aus dem Verhalten folgender vier Körper gegen Diphenylketen hervorgeht:¹⁾

Noch größer sind die Unterschiede, die man bei der Wirkung gleicher Substituenten auf das Carbonyl und die Ketengruppe beobachtet. Darüber wird in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichtet. Hier sei nur folgendes Beispiel zur Erklärung des Gesagten angeben.

Spezieller Teil.

Von den beiden Reaktionsprodukten, die aus Carbonylverbindungen und Diphenylketen entstehen, wurde in der Regel nur die Kohlensäure bestimmt; die Äthylenverbindungen dagegen nicht in allen Fällen isoliert.

Zur Bestimmung der Kohlensäuremenge diente eine ähnliche Versuchsordnung, wie sie schon früher benutzt worden ist, und wie sie in ihrer speziellen Ausführung für die folgenden Versuche durch nachstehende Skizze wiedergegeben wird.

¹⁾ Vgl. P. Kober, Dissertation, Straßburg 1909.

Fig. 5.

Anstatt des reinen Ketens wurde in allen Fällen das beständige, leicht abwägbare Keten-Chinolin angewandt, das sich bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt ($121-122^\circ$) wie freies Keten verhält.¹⁾ Und zwar wurden genau abgewogene Mengen der Carbonylverbindung mit genau $\frac{1}{2}$ Mol. Keten-Chinolin (= 1 Mol. Diphenylketen) oder bei einigen Versuchen mit 5 Mol. Keten-Chinolin (= 10 Mol. Keten) zusammen zur Reaktion gebracht. Bei sehr ungesättigten Carbonylverbindungen wurde $\frac{1}{400}$ des Molekulargewichts der Substanz verwandt, bei reaktionsträgeren $\frac{1}{100}$ Mol. und mehr. Die Reaktionsfähigkeit der Körper mußte durch Vorversuche festgestellt werden. Die Substanzen wurden durch ein Einsatzrohr in das Reagensrohr gebracht, das durch den Dampf von siedendem Äthylenbromid auf konstante Temperatur (131°) erhitzt wurde. Die entwickelte Kohlen-

¹⁾ Diese Annalen 356, 111 (1907).

säure wurde, nachdem der Apparat schon in der Kälte mit Wasserstoff gefüllt war, mit einem Wasserstoffstrom in die Absorptionsflasche fortgeführt. Die Absorptionsgefäße für die Kohlensäure bestanden aus zwei hintereinander geschalteten Spiralwaschflaschen mit abgemessenen Mengen von $\frac{n}{10}$ -Barytwasser, von denen die erste — je nach der Reaktionsfähigkeit der reagierenden Verbindung — mit etwa 20—50 ccm, die zweite, die nur als Sicherheitsflasche dienen sollte, mit 10—20 ccm beschickt war. Die Menge der abgespaltenen Kohlensäure wurde durch Zurücktiteren mit $\frac{n}{10}$ -Bernsteinsäure bestimmt.

Die zwei Ansätze am Apparat machten es möglich, durch einfaches Umstellen der Hähne die entwickelte Kohlensäure abwechselnd in verschiedene Gefäße zu leiten, und zwar wurden nach je einer Stunde die Vorlagen gewechselt. Die in der Waschflasche befindliche geringe Kohlensäuremenge wurde durch einen seitlich eingeleiteten Wasserstoffstrom in die Absorptionsflasche übergeführt.

Das zweite Reaktionsprodukt, die Äthylenverbindung, wurde nur dann isoliert, wenn es besonderes Interesse beanspruchte und wenn die Carbonylverbindung so reaktionsfähig war, daß es in größeren Mengen entstand. In der Regel wurde es durch Verschmelzen von Keten-Chinolin mit der betreffenden Carbonylverbindung bei 130—150° unter Durchleiten eines Kohlensäure- oder Wasserstoffstromes dargestellt. Höheres Erhitzen (Temperaturen von 180° bis 200°) ist zu vermeiden, weil sich dabei das Keten-Chinolin polymerisiert.¹⁾

In manchen Fällen wurde auch Diphenylketen in freier Form auf die Carbonylverbindung einwirken gelassen; und zwar wurde das in einem zugeschmolzenen Reagensrohr unter Kohlensäure befindliche Keten mit der betreffenden Verbindung in ein Bombenrohr gebracht,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 530 (1911).

dieses capillar ausgezogen, dann durch öfteres Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlensäure dasselbe mit diesem Gas gefüllt, zugeschmolzen und nach dem Zertrümmern des Reagensrohres erhitzt.

Als primäre Reaktionsprodukte sollten sich β -Lactone bilden; diese wurden aber auch bei Verbindungen mit sehr additionsfähigem Carbonyl nie beobachtet, auch dann nicht, wenn die Versuche in der Kälte angestellt wurden.¹⁾

Der Übersicht halber sei noch die Anordnung der zahlreichen, in folgender Arbeit untersuchten Verbindungen angegeben:

- I. Aliphatische Carbonylverbindungen,
- II. Benzaldehyd und Derivate,
- III. Benzophenon und Derivate,
- IV. Acetophenon und Derivate,
- V. Säurederivate,
- VI. Dibenzalaceton und Derivate,
- VII. Benzalacetophenon und Derivate,
- VIII. Sonstige ungesättigte Ketone,
- IX. Pyron und Derivate,
- X. Campher und Derivate,
- XI. Sonstige Carbonylverbindungen.

I. Aliphatische Carbonylverbindungen.

Formaldehyd.

Der gasförmige Formaldehyd konnte als solcher mit Diphenylketen zwecks Messung nicht zur Reaktion gebracht werden. Mit Paraformaldehyd, der sich bei der hohen Versuchstemperatur langsam entpolymerisiert, wurde dagegen ein Versuch ausgeführt. Die Messung ist wegen der Flüchtigkeit des Formaldehyds natürlich nicht genau. Die relativ große Kohlensäuremenge zeigt aber an, daß das Carbonyl des Formaldehyds überein-

¹⁾ In der Regel tritt in der Kälte keine Reaktion ein.

stimmend mit seinem sonstigen Verhalten und mit den Resultaten der Tabelle auf S. 47 recht ungesättigt ist.

• Messung: 1:1¹⁾ Aldehyd = 0,1500 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	7,3	7,3
2	2,3	9,6

Messung: 1:10¹⁾ Aldehyd = 0,0750 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	5,3	10,6
2	1,0	12,6
3	0,7	14,0

Als *Reaktionsprodukt* sollte aus dem Formaldehyd *asymmetrisches Diphenyläthylen* entstehen. Dieses konnte aber nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

In der Kälte reagiert Formaldehyd mit Diphenylketen nicht. Leitet man in eine $\frac{1}{2}$ n-Lösung von Diphenylketen in Petroläther Formaldehyd ein und läßt etwa eine Woche stehen, so ist das Keten noch unverändert, wie durch Überführen in Diphenylessigsäure nach Zusatz von Wasser nachgewiesen wurde.

In der Wärme bildet sich dagegen aus reinem Diphenylketen und Formaldehyd beim 12 stündigen Erhitzen im Bombenrohr auf 130° eine weiße, steinharte Masse, und zweckmäßig setzt man deshalb den Reagenzien vorher Benzol zu. Beim 15 stündigen Erhitzen von 12,5 g reinem Diphenylketen mit 2,3 g Paraformaldehyd und 15 ccm Benzol in einer Bombe auf 130° scheidet sich aus dem Benzol eine weiße Masse aus, die mit Äther öfter nachgewaschen wurde. Dieser in Äther unlösliche Teil besteht aus zwei Körpern, die durch Auskochen mit Dichloräthylen getrennt wurden. Der lös-

¹⁾ Die Bezeichnungen 1:1 und 1:10 sollen bei allen Versuchen angeben, daß entweder 1 Mol. C=O-Verbindung mit 1 Mol. Keten-Chinolin oder 1 Mol. mit 10 Mol. zur Reaktion gebracht ist.

liche Teil (4 g) schmilzt bei 241° und ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstigen Eigenschaften identisch mit dem dimolekularen Diphenylketen, dem Tetraphenyldiketocyclobutan¹⁾ (Schmelzp. $244-245^{\circ}$). Der in Dichloräthylen unlösliche Teil (2,5 g) ist ein in allen organischen Solvenzien unlösliches, farbloses, amorphes Produkt, dessen Konstitution nicht festgestellt werden konnte. Zur Entfernung von etwas beigemengtem Paraformaldehyd wird es im Vakuum 6 Stunden auf 150° erhitzt und schmilzt dann bei $273-275^{\circ}$ unter Zersetzung, und zwar unter Entwicklung von Formaldehyddämpfen:

- I. 0,1009 g gaben 0,2932 CO_2 und 0,0540 H_2O .
 II. 0,1557 g „ 0,4520 CO_2 „ 0,0800 H_2O .

Gef.

	I	II
C	79,29	79,16
H	5,99	5,75

Der in Äther und Benzol lösliche Teil enthält neben etwas Diphenylelessigsäure (0,9 g), die von unverändertem Keten herrührt, und die durch Ausschütteln mit Soda entfernt wird, ein weiteres Polymeres des Diphenylketens vom Schmelzp. 173° , dessen Konstitution noch unbekannt ist, das aber auch schon durch Erhitzen von Keten-Chinolin früher erhalten worden war.¹⁾ Durch Behandeln mit Essigester wurde es von den reichlich entstandenen schmierigen Nebenprodukten²⁾ getrennt. Die letzteren enthalten das eigentliche Reaktionsprodukt, das Diphenyläthylen, allerdings nicht in freier Form, sondern umgewandelt in sein dimolekulares Polymeres, das 1,1,3,3-

¹⁾ Bei längerem Erhitzen von Diphenylketen-Chinolin auf 180° bildet sich neben dem Tetraphenyldiketocyclobutan vom Schmelzp. $244-245^{\circ}$ ein noch nicht näher untersuchtes Polymeres, das ganz rein bei 176° schmilzt. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 530 (1911).

²⁾ Es wurde ohne Erfolg versucht, daraus durch Ausziehen mit Petroläther das freie Diphenyläthylen zu gewinnen.

*Tetraphenylcyclobutan.*¹⁾ Zu seiner Isolierung wurden die schmierigen Nebenprodukte destilliert; aus dem öligen Destillat schieden sich bei längerem Stehen geringe Mengen Krystalle ab, die bei 108—110° schmolzen, und durch Mischprobe (109 — 111°) mit Tetraphenylcyclobutan, das durch Polymerisation von reinem Diphenyläthylen dargestellt war, identifiziert wurden.

Beim Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in reines, auf 100° erhitztes Diphenylketen erhält man im wesentlichen dasselbe Resultat; als Hauptprodukt die Kettenpolymeren, und spurenweise das Tetraphenylcyclobutan. Das bei 275° schmelzende Produkt wurde dabei nicht beobachtet.

Es wurde weiter versucht, Paraformaldehyd, wie bei der Messung geschehen, mit Diphenylketen-Chinolin zur Reaktion zu bringen, und durch 15stündiges Erhitzen von 10 g Diphenylketen-Chinolin mit 1 g Paraformaldehyd und 15 ccm Benzol auf 130° 1,8 g eines Körpers vom Schmelzp. 279—280°, der mit dem oben beschriebenen identisch ist, erhalten, ferner 0,7 g des Tetraphenyldiketocyclobutans und 2,4 g des unbekannten Kettenpolymeren vom Schmelzp. 173°. Das Tetraphenylcyclobutan konnte wieder nur in sehr geringen Mengen isoliert werden, und freies Diphenyläthylen war nicht nachweisbar. Das Resultat ist also im wesentlichen dasselbe wie beim ersten Versuch.

Acetaldehyd.

Wegen der Flüchtigkeit des Acetaldehyds konnten keine Messungen vorgenommen werden. Es wurde aber versucht, das Reaktionsprodukt zu isolieren: der Aldehyd (2,5 g) wurde mit reinem Diphenylketen (10 g) zur Reaktion

¹⁾ Dieses Polymere ist in Thieles Laboratorium dargestellt. Vgl. Hildebrand, Dissertation, Straßburg 1909, und zwar durch Behandeln von asymmetrischem Diphenyläthylen mit Jod. Schmelzpunkt 112°.

gebracht, und zwar 18 Stunden auf 120° erhitzt. Das Produkt, eine ölige Masse, aus der sich geringe Mengen Krystalle ausgeschieden hatten, wurde zuerst in Kohlensäureatmosphäre mit Petroläther ausgezogen, um das überschüssige Keten zu entfernen. Aus dieser Lösung wurden nach Zusatz von Äther und Wasser¹⁾ nur 0,2 g Diphenylessigsäure erhalten, die dem nicht in Reaktion getretenen Keten entsprechen; ein Zeichen dafür, daß sich fast alles Keten umgewandelt hat. Aus dem in Petroläther unlöslichen öligen Rückstand schieden sich nach Zusatz von Äther 2,4 g weiße Krystalle aus, die nach Schmelzp. (242°) und Mischprobe Tetraphenyldiketocyclobutan darstellen. Aus der ätherischen Mutterlauge krystallisierten nach dem Ausschütteln mit Soda-lösung 3 g des anderen Keten-Polymeren vom Schmelzpunkt 173° , das auch beim Formaldehyd erhalten wurde, aus. Beim völligen Abdunsten des Äthers erhält man ein Öl, das sich beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zersetzte. Nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade wurden 0,6 g Diphenylessigsäure daraus gewonnen, und es liegt eventuell im Öl eine esterartige Verbindung vor, die dadurch entstanden ist, daß das Aldehyd in der Enolform mit dem Keten in Reaktion getreten ist.

Önanthol.

Messung: 1:1 Aldehyd = 1,0010 g Keten = 2,2700 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 175,6 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,5	1,4
2	0,8	1,8
3	0,2	2,0

¹⁾ Man fügt Äther und darauf Wasser zu, weil sonst sich Diphenylessigsäureanhydrid bildet, das gegen Sodalösung ziemlich beständig ist. Vergl. diese Annalen 356, 76 (1907).

Chloral.

Messung ¹⁾: 1:1 Aldehyd = 1,6600 Keten = 2,9190 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 225,1 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	10,0	4,4	0,00046
2	5,8	7,0	0,00038
3	4,1	8,8	0,00032

Zur Darstellung des Reaktionsproduktes wurden 7,0 g Chloral mit 9,0 g reinem Diphenylketen in einer Bombe 12 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Soda und Wasser ausgeschüttelt und dann das Lösungsmittel abgedunstet. Das sich ausscheidende dicke Öl wird durch Auskochen mit Methylalkohol von der Hauptmenge der bei der Reaktion entstandenen Harze getrennt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde das nach 2 Wochen nicht krystallisierende Öl mit alkoholischem Kali (10 prozentig) durch vierstündiges Kochen auf dem Wasserbade verseift und so das *Trichlormethyldiphenyläthylen* in die bekannte²⁾ *Diphenylacrylsäure* übergeführt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt die Diphenylacrylsäure unrein aus. Nach dem Auswaschen mit Benzol wurde sie aus Eisessig umkrystallisiert (Schmelzp. 159—161°). Die Säure wurde mit einer aus Oxomalonsäureester und Diphenylketen³⁾ erhaltenen Diphenylacrylsäure durch Mischprobe identifiziert.

¹⁾ Die Messung ist wegen der Flüchtigkeit des Chlorals (Schmelzp. 98°) sehr ungenau. Es wurde während der einzelnen Messungen kein Wasserstoff durch den Apparat geleitet, um das Chloral nicht in die Vorlagen überzutreiben, sondern nur kurze Zeit am Schluß jeder Stunde. Ferner wird nach Gärtner, Chem. Zentralbl. 1906, I, 513 und 1807, Chloral durch tertiäre Basen polymerisiert, die Gegenwart des Chinolins könnte also ungünstig sein.

²⁾ H. Rupe und E. Busolt, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4539 (1907) (Schmelzp. 162°). Kohler und Johnstin, Chem. Zentralbl. 1905, I, 525 (Schmelzp. 159°).

³⁾ Die Reaktion wird später beschrieben.

Phoron.

Messung: 1 : 1 Keton = 1,2224 g Keten = 2,2900 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 177,1 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	11,6	6,5
2	6,9	10,3
3	2,6	11,8

Ketopentadiendicarbonsäuredimethylester.¹⁾

Messung: 1 : 1 Ester = 0,9900 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	35,7	35,7
2	2,6	38,3
3	2,1	40,4

Kohlensäuredimethylester.

Messung²⁾: 1 : 1 Ester = 0,6134 g Keten = 1,7620 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 136,3 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,5	0,37

Tetramethylharnstoff.³⁾

Messung: 1 : 1 Harnstoff = 1,0507 g Keten = 2,3410 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 181,0 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	6,1	3,4
2	1,1	4,0
3	0,8	4,45

¹⁾ F. Straus u. Muffat, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3295 (1904).

²⁾ Die Messung ist wegen des tiefen Siedepunktes des Esters (91°) sehr ungenau. Vgl. Anm. bei Chloral.

³⁾ Michler und Escherich, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1164 (1879) (Siedep. 175°).

II. Benzaldehyd und Derivate.

Benzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 2,5225 g Keten = 6,1460 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 475,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	18,3	3,8	0,00039
2	13,1	6,6	0,00035
3	12,7	9,3	0,00034

Messung: 1 : 10 Aldehyd = 0,2841 g Keten = 6,6 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 53,6 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_1
1	2,3	4,2	0,019
2	1,9	7,7	0,017
3	1,2	9,9	0,015

Reaktionsprodukt: *Triphenyläthylen*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

5 g Benzaldehyd wurden mit 5 g Keten-Chinolin 6 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit Soda, Salzsäure und Wasser geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels krystallisiert das Triphenyläthylen langsam aus; es ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser leicht löslich. Aus Petroläther krystallisiert es in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 72° . Ausbeute 2,5 g.

0,1796 g gaben 0,6174 CO_2 und 0,1040 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$	Get.
C	93,75	93,75
H	6,25	6,47

p-Toluyaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,5710 g Keten = 3,3050 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 260,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	11,2	4,3	0,00045
2	6,6	6,8	0,00036
3	6,2	9,2	0,00034

p-Chlorbenzaldehyd.

Messung: 1:1 . Aldehyd = 0,7022 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	3,6	3,6	0,00037
2	3,4	7,0	0,00037
3	3,1	10,1	0,00037

o-Methoxybenzaldehyd.¹⁾

Messung: 1:1 Aldehyd = 1,3600 Keten = 2,5848 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	49,9	24,9	0,0038
2	20,1	35,0	0,0027
3	17,3	43,7	0,0026

m-Methoxybenzaldehyd.

Tieman²⁾ stellt den *m*-Methoxybenzaldehyd aus *m*-Oxybenzaldehyd mit Jodmethyl und festem Kali dar. Dieses Produkt enthält aber etwas *m*-Methoxybenzylalkohol, der nach der Canizzaroschen Reaktion entstanden ist und von dem *m*-Methoxybenzaldehyd nicht zu trennen ist. Man bekommt dagegen den *m*-Methoxybenzaldehyd in reinem Zustande beim Arbeiten analog der von Perkin³⁾ beim *o*-Methoxybenzaldehyd gegebenen Vorschrift, indem man eine Lösung von 0,9 g Natrium (1 Mol.) in 15 ccm Methylalkohol mit 5 g *m*-Oxybenzaldehyd (1 Mol.) und 14 g Jodmethyl in einer Bombe 4 Stunden auf 100° erhitzt, und das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Siedep. 230°. Ausbeute 4,5 g reines Produkt.

¹⁾ Dargestellt nach Perkin, diese Annalen **145**, 302 (1868).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2044 (1882).

³⁾ Diese Annalen **145**, 302 (1868).

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,5771 g Keten = 1,0970 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 84,85 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	2,9	3,4	0,00035
2	2,4	6,3	0,00034
3	2,2	8,9	0,00033

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,1910 g Keten = 2,2463 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 175,15 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	5,7	3,4	0,00035
2	5,6	6,6	0,00035
3	4,8	9,5	0,00035

p-Methoxybenzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,1692 g Keten = 3,2150 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 240,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	43,0	17,8	0,0022
2	20,5	26,3	0,0018
3	12,2	31,3	0,0015

Messung: 1 : 10 Aldehyd = 0,4163 g Keten = 7,7 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 61,2 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	16,0	26,2	0,13
2	12,7	46,9	0,14
3	10,3	63,7	0,14

Reaktionsprodukt: *p*-Methoxytriphenyläthylen,
 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

4 g Anisaldehyd wurden mit 4 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierten aus der Schmelze weiße Krystalle, die mit Methylalkohol ausgewaschen und aus Essigester umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 81—82°.

0,1785 g gaben 0,5756 CO₂ und 0,0977 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ O	Gef.
C	88,11	87,99
H	6,29	6,12

Acetat des p-Oxybenzaldehydes.

Das Ausgangsprodukt wurde nach Richters¹⁾ Vorschrift aus p-Oxybenzaldehyd und Acetanhydrid dargestellt. Durch Destillation im Vakuum erhält man es in besserer Ausbeute als nach den Angaben. Siedep. 152 bis 153° bei 17 mm. Ausbeute 4,5 g aus 7 g des Oxybenzaldehydes.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,8605 g Keten = 2,6520 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 206,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	11,7	5,7	0,00060
2	11,0	11,0	0.00061
3	6,8	14,3	0,00056

p-Dimethylamidobenzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,3725 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,4	52,8
2	1,5	55,8
3	0,3	56,4

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,3725 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,5	53,0
2	1,6	56,2
3	0,2	56,6

Messung: 1 : 10 Aldehyd = 0,4226 g Keten = 6,9 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 56,7 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	55,1	95,4
2	2,2	99,2
3	0,6	100,1

Da 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Diphenylketen nur zu 56 Proz. und 1 Mol. Aldehyd mit 10 Mol. Diphenyl-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4293 (1901).

keten zu 100 Proz. reagierte, so wurde angenommen, daß das Keten durch eine vom Aldehyd katalytisch beschleunigte Polymerisation verbraucht würde. Wäre das der Fall, so müßte ein Überschuß des Aldehydes das Keten noch schneller polymerisieren und die Reaktion unter Kohlensäureabspaltung vermindern. Tatsächlich aber reagieren 10 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Keten unter stärkerer Kohlensäureentwicklung; welcher Art die Nebenreaktion ist, konnte bisher nicht aufgeklärt werden.¹⁾

Messung: 10 : 1 Aldehyd = 3,7 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	36,5	73,0
2	0,6	74,2
3	0,2	74,6

Reaktionsprodukt: *p*-Dimethylamidotriphenyläthylen,
 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Erhitzt man $\frac{1}{2}$ Mol. Diphenylketen-Chinolin mit 1 Mol. Dimethylamidobenzaldehyd auf 120°, so findet eine stürmische Reaktion unter Kohlensäureentwicklung statt. Beim Zusatz von Äther und längerem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert aus und kann aus sehr viel Alkohol oder Ligroin in Form von gelb bis schwach gelbgrün gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 126—127° erhalten werden.²⁾ Das Dimethylamidotriphenyläthylen ist als Base in Säuren löslich, und zwar ist die saure Lösung, wie zu erwarten war, farblos. Beim Versetzen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff fällt ein voluminöser Niederschlag aus.

¹⁾ Es wurde weiter vermutet, daß das Dimethylamidotriphenyläthylen sich mit dem Diphenylketen verbindet, und so das Keten aus dem Prozeß ausgeschaltet würde. Beide Körper reagieren aber in reinem Zustand unter den Versuchsbedingungen nicht miteinander.

²⁾ Da die Base autoxydabel ist, krystallisiert man sie im Kohlensäurestrom um.

- I. 0,1635 g gaben 0,5284 CO₂ und 0,1061 H₂O.
 0,1821 g „ 7,26 ccm Stickgas bei 18° u. 748 mm Druck.
 II. 0,1711 g „ 0,5526 CO₂ und 0,1102 H₂O.
 0,1325 g „ 5,26 ccm Stickgas bei 18° u. 748 mm Druck.

	Ber. für C ₁₂ N ₁₁ N	Gef.	
		I	II
C	88,29	88,14	88,08
H	7,02	7,21	7,16
N	4,68	4,51	4,49

Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Dimethylamidobenzaldehyd war Hoffnung vorhanden, daß schon in der Kälte eine Anlagerung einträte, und daß man deshalb hier das primäre β -Lacton erhalten könnte. Aber Dimethylamidobenzaldehyd tritt mit einer $\frac{1}{2}$ n-Lösung von Diphenylketen in Petroläther in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht in Reaktion. Bringt man dagegen den Aldehyd mit reinem Diphenylketen zusammen, erwärmt auf etwa 40—50°, um den Aldehyd zu lösen, und läßt einen Tag in der Kälte stehen, so hat sich schon viel Dimethylamidotriphenyläthylen gebildet; das β -Lacton wurde auch so nicht erhalten.

Endlich wurde Dimethylamidobenzaldehyd mit Keten-Chinolin unter einem Kohlensäuredruck von 120 Atm. 6 Stunden auf etwa 140° erhitzt. Die Nebenreaktion, die den Messungen zufolge stattfindet, könnte auf einer Umlagerung oder Polymerisation des β -Lactons¹⁾ beruhen. Eine solche Nebenreaktion müßte in größerem Umfange eintreten, wenn durch den hohen Kohlensäuredruck die CO₂-Abspaltung aus dem β -Lacton zurückgedrängt wird. Es wurde hier aber auch hauptsächlich das Äthylenderivat neben schmierigen Substanzen erhalten.

III. Benzophenon und Derivate.

Wie in der vorigen Gruppe, so wurde auch hier eine Reihe der Reaktionsprodukte isoliert, und zwar

¹⁾ Schroeter hat die Annahme gemacht, daß β -Lactone sich zu höher molekularen Körpern polymerisieren können; diese Annalen 367, 164 (1909).

sollte untersucht werden, wie die Additionsfähigkeit der Äthylenbindung in den substituierten Triphenyläthylenen und Tetraphenyläthylenen von den Substituenten abhängt.

Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Aber hauptsächlich scheinen die dimethylamidosubstituierten Verbindungen ein von den Stammkohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten, und zwar eine viel größere Additionsfähigkeit, zu zeigen.

Benzophenon.

Messung: 1:1 Keton = 1,8200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.		K_2
	I	II	I	II	
1	2,8	3,1	1,4	1,5	0,000140
2	2,6	2,8	2,7	2,3	0,000195
3	2,4	2,6	3,9	4,2	0,000181
6	5,3		6,5		0,000117
9	4,2		8,7		0,000106

Messung: 1:10 Keton = 0,4550 g Keten = 6,5 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.		K_1
	I	II	I	II	
1	2,1		4,2		0,018
2	1,5		7,2		0,016
3	1,2		9,6		0,015
6	2,7		15,0		0,012
9	2,9		19,8		0,011

Reaktionsprodukt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

6 g Benzophenon wurden mit 9 g Keten-Chinolin 10 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt ein durch Tetraphenyldiketocyclobutan verunreinigtes *Tetraphenyläthylen* dar. Durch öfteres Umkrystallisieren aus viel Eisessig können beide Körper getrennt werden. Das schwerer lösliche Tetraphenyl-

äthylen fällt aus der heißen Eisessiglösung zuerst aus, während das polymere Diphenylketen erst bei längerem Stehen aus der Mutterlauge auskrystallisiert. Das Tetraphenyläthylen (Schmelzp. 220°) ist identisch mit einem aus Diphenylbrommethan dargestellten Produkt.

Methylbenzophenon.

Messung: 1:1 Keton = 1,9600 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	4,7	2,3	0,00023
2	4,1	4,4	0,00023
3	4,0	4,6	0,00023

Reaktionsprodukt: *p*-Methyltetraphenyläthylen,

4,5 g Keton wurden mit 4 g Keten-Chinolin 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Soda und Wasser ausgeschüttelt und das Lösungsmittel verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt und krystallisiert aus Eisessig, Schmelzp. 153°. Ausbeute 2,9 g.

0,1926 g gaben 0,6593 CO₂ und 0,1113 H₂O.

	Ber. für C ₂₇ H ₂₂	Gef.
C	93,64	93,36
H	6,33	6,46

*Dimethylbenzophenon.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,1000 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
	I	II	I	II
1	6,2	5,9	3,1	2,9
2	4,6	4,4	5,4	5,2
3	3,8	3,7	7,3	7,0

¹⁾ Dargestellt nach Limpricht, diese Annalen 312, 92 (1900) (Schmelzp. 95°).

p-Chlorbenzophenon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,1645 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	4,5	2,2	0,00025
2	3,9	4,2	0,00022
3	3,0	5,7	0,00020

p,p-Dichlorbenzophenon.²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,9560 g Keten = 0,9854 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 76,3 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	3,8	4,9	0,0005
2	2,1	7,7	0,0004
3	1,4	9,6	0,0004

p-Phenylbenzophenon.³⁾

Das schon früher beschriebene Ausgangsprodukt wurde nach der Friedel-Kraftsschen Reaktion aus Diphenyl (7,5 g), Benzoylchlorid (7 g) und Aluminiumchlorid (7 g) in Schwefelkohlenstofflösung (50 ccm) durch 5 stündiges Kochen dargestellt. Nach dem Aufarbeiten wird die erhaltene weiße Krystallmasse zur Entfernung des unveränderten Diphenyls mit Petroläther mehrmals ausgekocht. Der zurückbleibende Körper, das Phenylbenzophenon wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 102—103°.

Messung: 1:1 Keton = 2,5170 g Keten = 2,5040 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 194,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,5	2,4
2	3,1	4,0
3	2,5	5,3

¹⁾ Wegerhoff, diese Annalen 252, 6 (1889) (Schmelzp. 73°).²⁾ Dittrich, diese Annalen 264, 175 (1891) (Schmelzp. 149°).³⁾ Wolf, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2032 (1881) (Schmelzp. 100°).

p-Benzophenoncarbonsäuremethylester (*p*-Benzoylbenzoesäuremethylester.)¹⁾

Messung: 1:1 Ester = 2,4000 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	3,6	1,8	0,00018
2	3,0	3,3	0,00017
3	2,5	4,6	0,00016

*Benzophenondicarbonsäuredimethylester.*²⁾

Die Messung ist wegen des hohen Schmelzpunktes des Ketons (Schmelzp. 225°) nicht genau. Ein Teil des Ketons schmilzt nämlich nicht in der ersten Stunde.

Messung: 1:1 Ester = 1,8024 g Keten = 1,5632 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 120,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,3	3,6
2	7,2	9,6
3	0,4	9,9

m-Nitrobenzophenon.

Die beobachtete starke Kohlensäureentwicklung rührt wahrscheinlich von einer Reaktion zwischen der Nitrogruppe und Diphenylketen her. Trinitrobenzol reagiert beim Erhitzen mit Keten auch unter stürmischer Kohlensäureentwicklung.

Messung: 1:1 Keton = 2,2700 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	72,1	36,1
2	2,3	37,2
3	1,0	37,7

¹⁾ Darstellung der Säure aus Methylbenzophenon, Zincke, diese Annalen 161, 98 (1872). Darstellung des Esters: Plaskuda, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 988 (1874) (Schmelzp. 107°).

²⁾ Limpricht, diese Annalen 312, 92 (1901).

o-Methoxybenzophenon.

Zur Darstellung derselben geht man am besten von Salicylsäure aus. Salicylsäure wird nach dem Lösen in $\frac{n}{10}$ -Kalilauge durch Schütteln mit der genau berechneten Menge Dimethylsulfat in der Kälte in die schon von Graebe und Ullmann erhaltene *Methylsalicylsäure* übergeführt.¹⁾ Bei Anwendung von überschüssigem Dimethylsulfat erhält man den Methylsalicylsäuremethylester.

Die rohe Methylsalicylsäure wurde eine Stunde mit der gleichen Menge Thionylchlorid²⁾ auf dem Wasserbad rückfließend gekocht und so in das *Chlorid* übergeführt. Nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 133° bei 19 mm Druck.

Das *o*-Methylsalicylsäurechlorid wird dann nach den Angaben von Graebe und Ullmann³⁾ mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensiert, und so das *o*-Oxybenzophenon dargestellt. Das rohe Oxybenzophenon endlich wurde nach Ullmanns⁴⁾ Methode mit Dimethylsulfat methyliert. Das *o*-Methoxybenzophenon wurde in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Siedep. 196° bei 18 mm Druck. Es ist ein schwach gelb gefärbtes Öl. Die Ausbeuten beim Methylieren sind gering.

0,3317 g gaben 0,9589 CO_2 und 0,1623 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	79,22	78,91
H	5,65	5,49

Messung: 1:1 Keton = 0,5502 g Keten = 0,6711 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 51,9 ccm.

¹⁾ Die Säure wurde früher durch Verseifen von *o*-Methoxybenzoessäureester erhalten. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 824 (1896).

²⁾ Die Chlorierung wurde früher mit PCl_5 ausgeführt. Pinnow und Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 158 (1895).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 824 (1896).

⁴⁾ Diese Annalen 327, 104 (1903).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Ungesetzte Menge in Proz.	K_2
1	5,2	10,0	0,0011
2	2,5	14,8	0,0008
3	1,1	16,9	0,0007

m-Methoxybenzophenon.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde das *m*-Oxybenzophenon aus *m*-Amidobenzophenon nach Smith¹⁾ dargestellt und das rohe Oxybenzophenon mittelst Dimethylsulfat nach Ullmanns²⁾ Methode methyliert. Das *m*-Methoxybenzophenon wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep. 201° bei 17 mm. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 44° aus Petroläther.

0,1224 g gaben 0,3556 CO_2 und 0,0635 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	79,23	79,23
H	5,65	5,79

Messung: 1:1 Keton = 1,8564 g Keten = 2,2640 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 175,1 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Ungesetzte Menge in Proz.	K_2
1	7,0	3,9	0,00040
2	3,7	6,0	0,00032
3	2,3	7,3	0,00027

*p-Methoxybenzophenon.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,1200 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm		Ungesetzte Menge in Proz.		K_2
	I	II	I	II	
1	8,5	8,5	4,2	4,2	0,00044
2	5,3	5,4	6,9	7,4	0,00037
3	4,3	4,0	9,0	9,4	0,00033
6	10,2	7,0	14,1	12,9	0,00027
9	6,1	3,3	17,2	14,4	0,00023

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 4044 (1891).

²⁾ Diese Annalen 327, 104 (1903).

³⁾ Dargestellt nach Gattermann, Ehrhardt und Maisch, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1204 (1890) (Schmelzp. 61—62°).

Messung: 1:10 Keton = 0,5064 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 47,8 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	3,4	7,1	0,032
2	2,9	13,2	0,031
3	2,8	19,2	0,031

p,p-Dimethoxybenzophenon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,4200 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	13,3	6,6	0,0007
2	10,1	11,7	0,0007
3	6,3	14,9	0,0006

Messung: 1:10 Keton = 0,6050 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	5,8	11,6	0,049
2	3,9	19,4	0,047
3	3,8	27,0	0,046

Reaktionsprodukt: *p,p*-Dimethoxytetraphenyläthylen.

2,4 g Keton wurden mit 2,5 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird aus Essigester umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159—160°. Ausbeute 2 g.

0,4674 g gaben 1,4662 CO₂ und 0,2566 H₂O.

	Ber. für C ₂₈ H ₂₄ O ₂	Gef.
C	85,71	85,57
H	6,12	6,14

¹⁾ Aus Anissäurechlorid und Anisol nach der Friedel-Krafts-schen Synthese dargestellt. Schmelzp. 144°. (Frühere Darstellung aus Anisilsäure Ber. d. d. chem. Ges. 14, 328 [1881].)

o-Dimethylamidobenzophenon.

Dasselbe konnte nicht dargestellt werden. Zur Darstellung wurden folgende Versuche angestellt:

I. Auf analoge Weise, wie man das p-Derivat aus Benzanilid und Dimethylanilin mit Phosphoroxchlorid darstellt¹⁾, sollte aus Benzanilid, p-Nitrodimethylanilin und Phosphoroxchlorid das o-Dimethylamido-p-nitrobenzophenon erhalten werden. Die Nitrogruppe könnte dann durch entsprechende Behandlung durch Wasserstoff ersetzt und so das o-Dimethylamidobenzophenon gewonnen werden. Es entsteht aber statt dessen bei der Kondensation ein anderer Körper vom Schmelzp. 87 bis 88° aus Methylalkohol, der nicht weiter untersucht wurde. (Gef. C = 46,49; H = 4,19; N = 20,92 Proz.)

II. Baeyer²⁾ hat das o-Tetramethyldiamidobenzophenon aus dem Dimethylamidoanthranilsäureester und o-Joddimethylanilin erhalten. Analog diesem Verfahren sollte aus o-Joddimethylanilin und Benzoesäureester das o-Dimethylamidobenzophenon entstehen. Die Grignard'sche Verbindung wurde zu überschüssigem Benzoesäureester im Wasserstoffstrom zufließen gelassen. Es entsteht trotz des Esterüberschusses hauptsächlich das schon von Baeyer dargestellte³⁾ Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol und nur Spuren eines mit Wasserdampf flüchtigen Öles, das auf diese Weise von dem Carbinol getrennt wurde.⁴⁾ Das Öl wurde im Vakuum destilliert. Siedepunkt 198° bei 25 mm Druck. Es wurde mit Keten in Reaktion gebracht, wobei es nicht unter Kohlensäureentwicklung reagierte und es stellt wahrscheinlich des-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 41 751.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2761 (1905).

³⁾ Diese Annalen 354, 197 (1907).

⁴⁾ Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurden durch Umkrystallisieren aus Wasser Nadeln vom Schmelzp. 166—168° erhalten, die nach Analyse das Jodwasserstoffsaltz des Carbinols darstellen und durch Behandeln mit NaOH in dasselbe (Schmelzpunkt 103°) übergeführt werden können.

halb die unten beschriebene Monomethylverbindung dar.¹⁾ Die Stickstoffbestimmung stimmt auch auf diese besser als auf das Dimethylamidobenzophenon.

0,0850 g gaben 5,03 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	$C_{15}H_{15}ON$	$C_{14}H_{15}ON$	
N	6,22	6,90	6,99

III. Doebner hat das p-Dimethylamidobenzophenon durch Erhitzen von Malachitgrün mit Salzsäure erhalten.²⁾ Es wurden deshalb 2 g des o,o-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols 16 Stunden mit 10 ccm konz. Salzsäure in einer Bombe auf 165° erhitzt. Es resultierten nur harzige Produkte.

IV. Endlich wurde versucht, das o-Amidobenzophenon³⁾ auf verschiedene Weise zu methylieren; es entstand aber in allen Fällen nur das o-Monomethylamidobenzophenon.⁴⁾

2 g o-Amidobenzophenon wurden mit 10 ccm Alkohol, 5 ccm Jodmethyl und 5 g gepulvertem Kali in einem Schüttelbombenofen 60 Stunden auf 100° erhitzt.⁵⁾ Nach dem Abdampfen des überschüssigen Jodmethyls und Alkohols und Lösen des Reaktionsproduktes in wenig

¹⁾ Die Bildung könnte so erklärt werden, daß das p-Joddimethylanilin durch p-Jodmonomethylanilin verunreinigt war.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2225 (1880).

³⁾ Gabriel und Stelzner, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1303 (1898). Die Darstellung wurde in der Weise abgeändert, daß man das rohe o-Nitrodiphenylmethan, anstatt es mit überhitztem Dampf zu reinigen, in Petroläther aufnahm, wobei harzige Produkte ungelöst bleiben.

⁴⁾ Die p- und m-Verbindungen werden unter den gleichen Bedingungen, wie die hier angewandten, leicht völlig methyliert; also ist die Reaktionsträgheit der Amidogruppe im o-Amidobenzophenon entweder darauf zurückzuführen, daß sie sterisch behindert ist; wahrscheinlich aber wird durch die Nachbarschaft des Carbonyls die Additionsfähigkeit der Amidogruppe geschwächt, so daß sie nicht mehr in den fünfwertigen Zustand übergehen kann.

⁵⁾ Vgl. die Darstellung von methylierten Ketonen: Nef, diese Annalen 310, 318 (1899).

Methylalkohol erhält man geringe Mengen eines Salzes das, aus Wasser umkrystallisiert, bei 184—186° schmilzt und sich dabei eventuell unter Jodmethylabspaltung zersetzt. Da vermutet wurde, daß es das quaternäre Jodid sei, wurde es, zur Überführung in die tertiäre Base, 10 Minuten im Vakuum auf 190° erhitzt, und der Rückstand, der eventuell die tertiäre Base darstellt, destilliert; Siedep. 185—187° bei 12 mm. Das Destillat, ein gelbes Öl, erstarrt nach einigem Stehen zu schwachgelben Krystallen von 69° aus Petroläther. Das Produkt ist identisch mit der unten beschriebenen sekundären Base und reagiert mit Diphenylketen nicht unter Kohlensäureentwicklung.

Die methylalkoholische Mutterlange des Salzes wurde eingedampft, und das erhaltene Öl destilliert. Siedep. 280 bis 290°; Schmelzp. 69° aus Petroläther, Ausbeute 2 g. Es ist das *o*-Monomethylamidobenzophenon, denn beim Erhitzen mit Keten entwickelt sich keine Kohlensäure, und ferner reagiert es, allerdings sehr schwer, mit Phenylisocyanat.

0,1203 g gaben 0,3506 CO₂ und 0,0644 H₂O.

	Ber. für		Gef.
	C ₁₄ H ₁₃ NO	C ₁₅ H ₁₅ NO	
C	79,62	80,00	79,54
H	6,16	6,67	5,99

Eine Probe wurde mit überschüssigem Phenylisocyanat einen Tag auf 100° erhitzt. Die feste Reaktionsmasse besteht aus polymerem Phenylisocyanat, etwas unverändertem Ausgangsmaterial und einem Körper vom Schmelzp. 164°, der durch Lösen in Benzol von dem Triphenylisocyanurat getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er ist wahrscheinlich das Harnstoffderivat, konnte aber wegen zu geringer Menge nicht mit Sicherheit damit identifiziert werden.

0,0324 g gaben 2,2 cem Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₄	Gef.
N	8,48	8,10

Auch beim Methylieren von o-Amidobenzophenon mit überschüssigem Jodmethyl bei 100° wurde trotz 60stündigen Erhitzens nur die beschriebene Monomethylverbindung erhalten.¹⁾

Endlich wurden 2 g o-Amidobenzophenon 10 Tage lang mit 30 g Dimethylsulfat²⁾ und Kali (20prozentig), die jeden Tag portionsweise zugefügt wurden, geschüttelt. Aus der wäßrigen alkalischen Lösung konnten nach dem Behandeln mit Jodkalium nur geringe Mengen des Jodwasserstoffsalzes des o-Monomethylamidobenzophenons isoliert werden.³⁾ Schmelzp. 184—186° aus Wasser. Nach dem Zersetzen im Vakuum bei 190° resultierte wiederum das o-Monomethylamidobenzophenon. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, ein auf der alkalischen Lösung schwimmendes Öl, wurde in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Siedep. 280—286°. Schwachgelbe Krystalle aus Petroläther; Schmelzp. 69°, die identisch mit der sekundären Base sind.

m-Dimethylamidobenzophenon.

Dasselbe wurde schon von Baeyer aus m-Amidobenzophenon mittelst Dimethylsulfat dargestellt.⁴⁾ Wir erhielten es mittelst Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Das primär entstehende quaternäre Jodmethylsalz wurde nach dem Verdampfen des Alkohols aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 165° unter Jodentwicklung. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Siedep. 216° bei 15 mm. Schmelzp. 47° aus Petroläther.

Messung: 1:1 Keton = 0,5548 g Keten = 0,6377 g.

Ber. für Ba(HO)₂ = 49,3 ccm.

¹⁾ Doebner hat so aus dem p-Amidobenzophenon das Dimethylderivat erhalten. Diese Annalen 210, 269 (1881).

²⁾ Ullmanns Methode, diese Annalen 327, 104 (1903).

³⁾ Analog dem Verfahren von Baeyer, diese Annalen 354, 189 (1907).

⁴⁾ Darstellung des m-Amidobenzophenons, Geigy u. Koenig, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2401 (1885).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,7	7,5
2	1,8	11,4
3	1,3	14,0

p-Dimethylamidobenzophenon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,5625 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
	I	II	I	II
1	18,9	19,0	37,8	38,0
2	4,3	4,8	46,4	47,6
3	1,8	1,9	50,0	51,4

Messung: 1:10 Keton = 0,5625 g Keten = 6,5 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	32,2	64,4
2	12,5	89,4
3	5,4	100,2

Reaktionsprodukt: *p*-Dimethylamidotetraphenyläthylen,

5 g Keton wurden mit 6 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Dimethylamidotetraphenyläthylen ist etwas autoxydabel und wurde deshalb im Kohlen-säurestrom aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzp. 173°.

0,1145 g gaben 0,3748 CO₂ und 0,0690 H₂O.

0,1442 g „ 4,5 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₂₈ H ₂₅ N	Gef.
C	89,60	89,30
H	6,66	6,74
N	3,73	3,66

¹⁾ Dasselbe kann bequem nach D. R.-P. Nr. 41751 aus Benz-anilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid erhalten werden. Schmelzp. 89—90°.

p-Benzoylmethylamidobenzophenon,

Ausgangsmaterial: 6 g Dimethylamidobenzophenon wurden mit 3,7 g Benzoylchlorid¹⁾ auf 200° eine Stunde erhitzt und die harte Masse in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Salzsäure und Sodalösung, zur Entfernung der unveränderten Ausgangsmaterialien, abgedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzp. 105,5°. Ausbeute 4 g.

0,1450 g gaben 0,4251 CO₂ und 0,0722 H₂O.

0,1520 g „ 6,0 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N	Gef.
C	80,00	79,98
H	5,40	5,55
N	4,44	4,46

Messung: 1:1 Keton = 1,5750 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,0	4,0
2	2,0	6,0
3	1,7	7,7

Michlers Keton.

Messung: 1:1 Keton = 0,3350 g Keten = 0,3231 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 25 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	12,4	49,6 48,7
2	2,7	60,4 59,4
3	0,9	64,0 63,3

Messung: 1:10 Keton = 0,6700 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

¹⁾ Analog dem Verfahren von Hess zur Darstellung von Benzoylmethylanilin. Ber. d. d. chem. Ges. 18, 685 (1885).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	40,0	80,0
2	6,3	92,6
3	4,1	100,8

Reaktionsprodukt: *Tetramethyldiamidotetraphenyläthylen*,

4 g Michlers Keton werden mit 4,2 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt, und die entstandene Schmelze mit Alkohol behandelt, wobei sich 4,8 g des Reaktionsproduktes fast rein ausscheiden. Da das Tetramethyldiamidotetraphenyläthylen in Lösung an der Luft sich stark antoxydiert — die gelben Lösungen färben sich infolgedessen bald dunkel —, so wird es zum Reinigen im Kohlensäurestrom aus Essigester umkrystallisiert, und so in gutausgebildeten gelbgrünen Krystallen erhalten. Schmelzp. 211—212°. In Tetrachlorkohlenstoff addiert es momentan Brom unter Ausscheidung eines voluminösen Niederschlages. Als Base ist der Körper in verdünnten Säuren unverändert löslich.

I. 0,1783 g gaben 0,5613 CO₂ und 0,1190 H₂O.

0,1423 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 19° u. 750 mm Druck.

II. 0,1518 g „ 8,8 ccm „ „ 19° „ 750 mm „

	Ber. für C ₃₀ H ₂₄ N ₂	Gef.	
		I	II
C	86,12	85,86	—
H	7,17	7,42	—
N	6,69	6,52	6,58

IV. Acetophenon und Derivate.

Acetophenon.

Messung: 1:1 Keton = 1,2000 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2 ¹⁾
1	4,5	2,2	0,00023
2	0,7	2,6	0,00014
3	0,5	2,8	0,00009
6	0,9	3,3	0,00006
9	0,6	3,6	0,00004

Messung: 1:10 Keton = 0,3000 g Keten 6,5 g.

Ber. für $\text{Ba(OH)}_2 = 50$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_1 ¹⁾
1	1,9	3,8	0,017
2	0,8	4,2	0,009
3	0,55	4,5	0,007
6	0,9	4,9	0,005
9	0,6	5,2	0,003

Reaktionsprodukt. Da Acetophenon nur in der ersten Stunde reagiert, so ist es wahrscheinlich, daß Keten durch eine Nebenreaktion verbraucht wird. Die Vermutung bestätigte sich auch durch folgenden Versuch: 7,5 g Keten wurden mit 5 g Acetophenon im Bombenrohr 18 Stunden auf 120° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Kohlensäureatmosphäre mit Petroläther ausgezogen, um das nicht in Reaktion getretene Keten zu entfernen. Nach dem Behandeln der Petrolätherlösung mit Äther und Wasser²⁾, Ausschütteln mit Soda und darauffolgendes Ansäuern der Sodalösung mit Salzsäure fällt keine Diphenylelessigsäure aus. Es ist also alles Keten in Reaktion getreten.

Der in Petroläther unlösliche ölige Rückstand erstarrt teilweise beim Zufügen von Äther. Die Krystalle werden abfiltriert und aus Essigester umkrystallisiert. Sie besitzen den Schmelzp. 188° . Ausbeute 2,8 g. Es

¹⁾ Die Konstanten wurden hier angeführt, um das starke Fallen derselben zu zeigen.

²⁾ Man fügt Äther und darauf Wasser zu, weil sich sonst Diphenylelessigsäureanhydrid bildet, das gegen Sodalösung ziemlich beständig ist.

ist ein drittes Polymeres des Diphenylketens, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.¹⁾

0,1435 g gaben 0,4549 CO₂ und 0,0685 H₂O.

	Ber. für (C ₁₄ H ₁₀ O) _x	Gef.
C	86,69	86,42
H	5,15	5,34

Die ölige Mutterlauge wurde in Äther aufgenommen, mit Soda ausgeschüttelt und die Sodalösung mit Salzsäure neutralisiert, wobei nur 0,2 g Diphenylelessigsäure ausfielen. Das neutrale Öl wurde durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali (10 prozentig) am Wasserbade verseift. Durch Zusatz von Salzsäure fielen 0,5 g Diphenylelessigsäure aus. Die ölige esterartige Verbindung, durch deren Verseifung Diphenylelessigsäure entstanden ist, ist auch hier eventuell wie beim Acetaldehyd ein Anlagerungsprodukt der Enolform des Acetophenons an Diphenylketen.

*p-Methoxyacetophenon.*²⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,5000 g Keten = 2,5848.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	9,8	4,9
2	2,2	6,0
3	1,3	6,7

p-Dimethylamidoacetophenon.

Das in der Literatur beschriebene Dimethylamidoacetophenon³⁾ vom Schmelzp. 58°, das aus Amidoacetophenon⁴⁾ mittelst Jodmethyl erhalten wird, ist ein Monomethylderivat. Es reagiert nämlich mit Diphenylketen

¹⁾ Das polymere Keten kann auch aus dem Polymeren vom Schmelzp. 176° erhalten werden.

²⁾ Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1202 (1890) (Schmelzpunkt 38,5° aus Petroläther).

³⁾ Klingel, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2694 (1885).

⁴⁾ Aus Anilin, Essigsäureanhydrid und ZnCl₂. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2641 (1900).

ohne Kohlensäureentwicklung, ferner bildet es mit Phenylisocyanat einen Harnstoff, der roh von 102° bis 106° schmilzt. Seine Zusammensetzung als Monomethylverbindung wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,1624 g gaben 0,4296 CO₂ und 0,1120 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO	C ₁₀ H ₁₃ NO	Gef.
C	72,46	73,62	72,16
H	7,38	7,99	7,69

Beim Methylieren des Amidoacetophenons mit Dimethylsulfat nach Ullmann¹⁾ erhält man ebenfalls die Monomethylverbindung. Um das Dimethylamidoacetophenon darzustellen, wurde einmal versucht, Acetanilid und Dimethylanilin mittelst Phosphoroxychlorid zu kondensieren, also es auf analoge Weise²⁾ zu erhalten wie das p-Dimethylamidobenzophenon aus Benzanilid:

Man erhält aber nur schmierige Massen.

Schließlich gelang es, den gesuchten Körper in geringer Ausbeute zu erhalten durch vierstündiges Kochen von 50 g Dimethylanilin mit 70 g Essigsäureanhydrid und 81 g Chlorzink; also auf eine ähnliche Methode, wie das p-Amidoacetophenon von Klingel³⁾ dargestellt worden ist. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation von Dimethylanilin und Essigsäure befreit, dann der Kolbenrückstand in Äther aufgenommen, wobei sehr viel harzige Produkte ungelöst bleiben. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Vertreiben des Äthers mit Ätznatron wurde das Dimethylamidoacetophenon durch Vakuumdestillation aus dem Rückstand isoliert. Siedep. 108—110° bei 12 mm. Das Destillat erstarrt sofort zu weißen Krystallen, die aus wenig niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 105,5°, Ausbeute 2—3 g.

¹⁾ Diese Annalen 327, 104 (1903).

²⁾ D. R.-P. Nr. 56 971.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2688 (1885).

0,0684 g gaben 5,2 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gef.
N	8,58	8,57

Messung: 1:1 Keton = 0,6730 g Keten = 1,0680 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 82,6 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	9,4	11,4
2	2,3	14,2
3	0,9	15,3

*Trichloracetophenon*¹⁾, $C_6H_5COCCl_3$.

Messung: 1:1 Keton = 1,1700 g Keten = 1,3545 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 104,7 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	6,4	6,1	0,00065
2	5,0	10,9	0,00061
3	4,0	14,7	0,00058

Desoxybenzoin, $C_6H_5COCH_2C_6H_5$.

Messung: 1:1 Keton = 3,9200 g Keten = 5,1696 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 400 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,4	0,6
2	1,2	0,9
3	0,2	0,9

1,1-Dichlordesoxybenzoin, $C_6H_5COCCl_2C_6H_5$.

Messung: 1:1 Keton = 2,6490 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	3,2	1,6	0,00016
2	2,3	2,8	0,00015
3	2,1	3,9	0,00014

¹⁾ Aus Trichloracetylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt. Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1971 (1878) (Siedep. 125° bei 14 mm).

Benzoinmethylläther, $C_6H_5COCHOCH_3C_6H_5$.

Das Ausgangsprodukt wurde nach E. Fischer¹⁾ dargestellt mit der Abänderung, daß der rohe Äther, der nicht immer krystallisiert, durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Siedep. 188—189°, bei 15 mm Druck. Schmelzpt. 49° aus Petroläther.

Messung: 1:1 Keton = 4,5200 g Keten = 5,1696 g.
Ber. für $Ba(OH)_2$ = 400 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	3,0	0,7	0,00008
2	2,6	1,4	0,00007
3	2,3	1,9	0,00007

Benzoylessigsäureäthylester.

Messung: 1:1 Ester = 1,9200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für $Ba(OH)_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,6	1,8
2	0,8	2,2
3	0,6	2,5

Benzoylaceton.

Messung: 1:1 Keton = 1,6200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für $Ba(OH)_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,7	0,8
2	0,8	1,2
3	0,4	1,4

V. Säurederivate.

Die Körper dieser Gruppe geben zum großen Teil schlecht übereinstimmende Konstanten, obwohl man bei den einfach gebauten Körpern nicht erwarten kann, daß sie zu Nebenreaktionen Anlaß geben und daß das Keten so verbraucht wird. Es wurde auch in einigen Fällen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2413 (1893).

nachgewiesen, daß am Schluß der Reaktion das Keten-Chinolin zum großen Teil noch unverändert vorhanden ist. Vielleicht verursachen Beobachtungsfehler, die ja bei den geringen Größen viel schwerer ins Gewicht fallen, die schlechte Übereinstimmung der Konstanten.

Benzoesäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 2,7912 g Keten = 5,3048 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 410,5 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	0,8	0,2	0,000019
2	0,6	0,3	0,000017
3	0,4	0,4	0,000015

Benzoesäuredimethylamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$.

Dasselbe ist schon von Hallmann¹⁾ durch Vermischen von Benzoylchlorid mit Dimethylamin in Benzollösung dargestellt. Einfacher erhält man es nach der Schotten-Baumannschen Reaktion. Schmelzp. 43° aus Schwefelkohlenstoff-Petroläthergemisch.

Messung: 1:1 Amid = 0,7450 g Keten = 1,2924 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,5	2,5
2	2,0	4,5
3	1,5	6,0

Benzoesäurediphenylamid.

Messung: 1:1 Amid = 1,3650 g Keten = 1,2924 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,52	2,5
2	0,93	3,5
3	0,35	3,8

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 846 (1876).

Benzoylchlorid.

Da 1 Mol. Benzoylchlorid sich an 1 Mol. Chinolin anlagert, so wurden 3 Mol. Benzoylchlorid mit 1 Mol. Keten-Chinolin zur Reaktion gebracht.¹⁾

Messung: 1:1 Chlorid = 1,5986 g Keten = 1,9600 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 151,6 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Ungesetzte Menge in Proz.
1	0,5	0,2

Da das Benzoylchlorid mit dem Keten in anderer Weise hätte in Reaktion treten können²⁾, wodurch sich die geringe Kohlensäuremenge erklären würde, so wurde 1 Mol. reines Diphenylketen mit 1 Mol. Benzoylchlorid 2 Tage lang auf 100° erhitzt, und danach die Masse in feuchten Äther gegossen und so das unveränderte Keten in Diphenylelessigsäure übergeführt. Nach dem Entfernen der Säure durch Ausschütteln mit Sodalösung und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das Benzoylchlorid durch Destillation unverändert wiedergewonnen, ist also nicht in Reaktion getreten. Aus dem Destillationsrückstand wird durch Behandeln mit Äther dimolekulares Diphenylketen, das Tetraphenyldiketocyclobutan, in geringer Menge erhalten. Das Keten ist also durch das Säurechlorid z. T. polymerisiert worden.

Benzoylcyamid.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von Wislicenus und Schäfer³⁾ dargestellt. Beim Arbeiten nach diesen Angaben wurde neben dem monomolekularen Benzoylcyamid das Polymere (Schmelzp. 195°) in beträchtlicher Menge erhalten. Um das monomolekulare Benzoylcyamid in guter Ausbeute zu erzielen,

¹⁾ Über Verbindungen von Säurechloriden mit Pyridin vgl. Journ. chem. Soc. 39, 174 (1881).

²⁾ Oxalylchlorid z. B. lagert sich nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. Schöller an die Doppelbindung des Diphenylketens an.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4169 (1908).

wurde die ätherische Lösung des Phenylcyanchlornitromethans (III) in einen am Wasserbade erhitzten Claisen-Kolben durch einen Tropftrichter allmählich zutropfen gelassen und so die NOCl-Abspaltung langsam vorgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Es ging fast die ganze Menge bei 99° und 19 mm Druck über.

Messung: 1:1 Cyanid = 1,6074 g Keten = 3,1710 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 245,4 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	5,6	2,2	0,00022
2	5,1	4,3	0,00022
3	4,9	6,3	0,00022

Messung: 1:10 Cyanid = 0,3258 g Keten = 6,5 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 49,7 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,0	4,0
2	1,3	6,6
3	1,05	8,7

Reaktionsprodukt: *Triphenylacrylsäurenitril*,
(C₆H₅)₂C=C(C₆H₅)C≡N.

3 g Benzoylcyanid wurden mit 6,5 g Keten-Chinolin 5 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt kry-
stallisiert beim Erkalten. Es wird mit Äther ausgewaschen
und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene
Triphenylacrylsäurenitril hat den Schmelzp. 162—163°
und ist nach Mischprobe identisch mit dem Nitril, das
aus Benzophenonchlorid und Benzylcyanid nach den An-
gaben von Heyl und Meyer¹⁾ dargestellt wurde.

Anissäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 1,6600 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2785 (1895).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes		Umgesetzte	
	Ba(OH) ₂ ccm		Menge in Proz.	
	I	II	I	II
1	2,2	2,4	1,1	1,2
2	0,9	0,8	1,5	1,6
3	0,8		1,8	

Anissäuredimethylamid.

Dieses Amid kann nach der Schotten-Baumannschen Reaktion dargestellt werden. Eine wäßrige Lösung von salzsaurem Dimethylamin wird mit einem Molekül Anissäurechlorid und dann unter Abkühlung und Umschütteln mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt; die Lösung wird öfter ausgeäthert, der Äther mit Natronkalk getrocknet, abgedampft, und das Anissäuredimethylamid im Vakuum destilliert. Siedepunkt 170—171,5° bei 10 mm. Das Destillat erstarrt zu farblosen Krystallen, die aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 42°.

0,2973 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N		Gef.
N	7,82	7,91

Messung: 1:1 Amid = 1,3858 g Keten = 2,0020 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 154,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes		Umgesetzte	
	Ba(OH) ₂ ccm		Menge in Proz.	
1	3,8		2,5	
2	2,7		4,2	
3	2,5		5,8	

Anissäurechlorid.

Zur Messung wurden auf 1 Mol. Keten-Chinolin 3 Mol. des Säurechlorids angewandt.¹⁾

Messung: 1:1 Chlorid = 0,2550 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes		Umgesetzte	
	Ba(OH) ₂ ccm		Menge in Proz.	
1	0,4		0,2	

¹⁾ Vgl. Benzoylchlorid.

Dimethylamidbenzoesäuremethylester.

Messung: 1 : 1 Ester = 0,6746 g Keten = 0,9742 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 75,4$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,0	4,0
2	0,6	4,8
3	0,4	5,3

Dimethylamidbenzoesäuredimethylamid.

Dasselbe wurde durch Vermischen einer Benzollösung des reinen Dimethylamidbenzoylchlorids¹⁾ mit einer Lösung von 2 Mol. Dimethylamin und Stehenlassen dieses Gemisches dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des salzsaurigen Dimethylamins und Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrerer Male aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert. Das Amid stellt schwach gelbgefärbte Schuppen vom Schmelzp. 94—95° dar.

0,0998 g gaben 12,3 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$

Gef.

N	14,58	14,41
---	-------	-------

Messung: 1 : 1 Amid = 0,9600 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	12,2	12,2
2	1,9	14,1
3	0,6	14,7

*Dimethylamidbenzoylchlorid.¹⁾*Messung: 1 : 1²⁾ Chlorid = 0,9175 g Keten = 1,2924 g.Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,6	1,6
2	0,5	2,1
3	0,4	2,5

¹⁾ Das Dimethylamidbenzoylchlorid wurde von Hrn. Dipl.-Ing. Schöller aus Dimethylamidbenzoesäure und Oxalylchlorid dargestellt. Schmelzp. 141°. Es wird später genauer beschrieben.

²⁾ 3 Mol. Chlorid + 1 Mol. Keten-Chinolin, vgl. Benzoylchlorid.

Zimtsäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 1,620 g Keten = 2,5848.

Ber. für $\text{Ba(OH)}_2 = 200$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,7	1,3
2	1,5	2,1
3	1,2	2,7

Es sei hier noch besonders erwähnt, daß sich am Schluß der Reaktion durch Zusatz von Äther ein großer Teil des Diphenylketen-Chinolins unverändert wieder ausfällen läßt, daß also keine Anlagerung in 1:4-Stellung eingetreten ist.

Zimtsäuredimethylamid.

Auf salzsaures Dimethylamin (1 Mol. = 1,6 g) wird eine verdünnte Lösung von Zimtsäurechlorid (1 Mol. = 3,2 g) in absolutem Äther (50 ccm) gegossen, und unter Kühlung konz. Kali im Überschuß zutropfen gelassen. Beim Stehen krystallisiert ein Teil des Amids schon aus, ein anderer Teil wird durch Abdestillieren des Äthers gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in langen Nadeln vom Schmelzp. 103° .

0,1410 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$ Gef.

N 8,0 8,18

Messung: 1:1 Amid = 1,750 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für $\text{Ba(OH)}_2 = 200$ ccm

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	22,7	11,4
2	3,6	12,7
3	1,9	13,6

Zimtsäurediphenylamid.

Messung: 1:1 Amid = 0,7475 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für $\text{Ba(OH)}_2 = 50$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,4	4,8
2	0,9	6,7
3	0,8	8,4

Zimtsäurechlorid.

Messung: 1:1¹⁾ Chlorid = 0,8325 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,9	4,0
2	2,5	6,4
3	1,9	8,4

*Zimtsäurecyanid.*²⁾

Messung: 1:1 Cyanid = 0,3225 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,8	52,6
2	1,4	55,4
3	0,8	57,0

VI. Dibenzalaceton und Derivate.

Die Reaktionsprodukte aus den Ketonen dieser Klasse sind die offenen Fulvene, die schon früher größtenteils beschrieben wurden.³⁾ Die δ -Lactone, die durch Anlagerung von Keten in 1:4-Stellung als Nebenprodukte entstehen sollten, wurden hier nicht isoliert.

*Dibenzalaceton.*⁴⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,5850 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	34,5	69,0
2	0,7	70,4
3	0,3	71,0

¹⁾ 3 Mol. auf 1 Mol.; vgl. Benzoylchlorid. Versetzt man nach der Reaktion mit Äther, so erhält man kein Keten-Chinolin mehr zurück, sondern nur harzige Massen.

²⁾ Das Reaktionsprodukt ist Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4257 (1909) beschrieben.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1493 (1908).

⁴⁾ Nach der ersten Stunde scheidet sich das Reaktionsprodukt aus.

p-Dichlordibenzalacetone.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,7575 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	31,8	63,6
2	0,8	65,2
3	0,0	65,2

Dianisalacetone.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,7350 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	18,0	56,0
2	0,2	56,4
3	0,2	56,7

Tetramethyldiamidodibenzalacetone.²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,8000 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	17,7	35,4
2	1,6	38,6
3	0,3	39,2

Reaktionsprodukt: *γ*-Diphenylmethylen-*α,ε*-tetramethyldiamidodiphenylpentadien,

1 g Diphenylketen-Chinolin wird mit 1,2 g Tetramethyldiamidodibenzalacetone 2 Stunden auf 120° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol aufgenommen, und das ausgeschiedene gelbe Pulver abfiltriert. Da der Körper

¹⁾ Nach der ersten Stunde scheidet sich das Reaktionsprodukt aus.

²⁾ Sachs und Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3569 (1902). Das Produkt kann auch direkt durch Kondensation von 2 Mol. Dimethylamidobenzaldehyd mit 1 Mol. Aceton dargestellt werden.

in Lösung empfindlich gegen Sauerstoff ist — die gelben Lösungen färben sich bald dunkelbraun —, so wird er in Kohlensäureatmosphäre aus Essigester umkrystallisiert; gelbbraune Krystalle vom Schmelzp. 169—170°.

- I. 0,1957 g gaben 0,6217 CO₂ und 0,1301 H₂O.
 0,1312 g „ 6,98 ccm Stickgas bei 18° u. 757 mm Druck.
 II. 0,2136 g „ 0,6680 CO₂ und 0,1424 H₂O.
 0,1401 g „ 7,53 ccm Stickgas bei 18° u. 757 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₉ N ₃	Gef.	
		I	II
C	86,80	86,64	86,69
H	7,23	7,39	7,41
N	5,97	6,11	6,16

VII. Benzalacetophenon und Derivate.

Die Reaktionsprodukte aus Benzalacetophenon und Diphenylketen wurden schon früher beschrieben.¹⁾ Diese sowohl, wie die Reaktionsprodukte aus Methoxybenzalacetophenon und Dimethylamidobenzalacetophenon sind mittlerweile von Hrn. C. Endle genauer untersucht, und dabei ist der Nachweis geführt worden, daß außer Butadienderivaten auch δ -Lactone entstehen. Über diese Untersuchungen wird später berichtet.

Benzalacetophenon,

Messung: 1:1 Keton = 0,5200 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	15,7	31,4
2	2,2	35,8
3	0,5	36,8

Methoxybenzalacetophenon,

Messung: 1:1 Keton = 0,5950 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4259 (1909).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	14,2	28,4
2	1,0	30,4
3	0,6	31,6

*Dimethylamidobenzalacetophenon*¹⁾,

Messung: 1:1 Keton = 0,6275 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	10,6	21,2
2	0,6	22,4
3	—	22,4

*Benzalmethoxyacetophenon*²⁾,

Dasselbe wird durch Kondensieren von Benzaldehyd und Methoxyacetophenon in methylalkoholischer Lösung mit zwei Tropfen Kali (50 prozentig) erhalten. Schmelzpunkt 105—106° aus Essigester.²⁾ Ausbeute 10 g aus 7,5 g Methoxyacetophenon.

Messung: 1:1 Keton = 0,5950 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	16,3	32,6
2	1,8	36,2
3	0,7	37,6

Messung: 1:1 Keton = 0,5950 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	16,1	32,2
2	2,3	36,8
3	0,7	38,2

¹⁾ Sachs und Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3576 (1902).²⁾ Der Körper ist schon von Gattermann aus Zimtsäurechlorid, Anisol und Aluminiumchlorid erhalten. Schmelzp. 107°. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3536 (1892).

Benzaldimethylamidoacetophenon,

Ausgangsmaterial: Zu einer Lösung von 0,9 g Dimethylamidoacetophenon und 1,5 g Benzaldehyd in 10 ccm Methylalkohol werden drei Tropfen Kali (50 prozentig) zugefügt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein Öl ab, das mit Wasser vollständig ausgefällt wird und nach Zusatz von etwas Äther krystallisiert. Gelbe Nadeln aus Essigester. Schmelzp. 166°. Ausbeute 1 g.

0,0880 g gaben 0,2622 CO₂ und 0,0552 H₂O.

0,0736 g „ 3,53 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₇ ON	Gef.
C	81,27	81,26
H	6,77	6,98
N	5,58	5,40

Messung: 1:1 Keton = 0,3243 g Keten = 0,3339 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 25,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	13,6	52,3
2	0,6	64,6
3	0,1	55,0

VIII. Sonstige ungesättigte Ketone.*Äthylidenacetophenon,*

Zu einer Lösung von 20 g Acetophenon und 9,5 g frisch destillierten Acetaldehyd in 100 ccm Methylalkohol werden unter guter Kühlung zwei Tropfen 50 prozentiges Kali zugesetzt und nach eintägigem Stehen das Reaktionsprodukt, das primäre Anlagerungsprodukt von Acetaldehyd an Acetophenon, als rotes Öl ausgefällt, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert wurde. Der *Benzoylisopropylalkohol* ist ein farbloses Öl, das beim Stehen an der Luft gelb wird (Siedep. 150 bis 152° bei 12 mm Druck). Ausbeute 13,8 g.

- I. 0,2196 g gaben 0,5880 CO_2 und 0,1566 H_2O .
 II. 0,2626 g „ 0,7047 CO_2 „ 0,1802 H_2O .

	Ber für	Gef.	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	I	II
C	73,17	73,03	73,18
H	7,32	7,47	7,62

Der 2-Benzoylisopropylalkohol geht bei der Destillation im Vakuum nach Zusatz von etwas Chlorzink als Katalysator unter Wasserabspaltung in das gesuchte Keton über.¹⁾ Dieses ist ein schwach gelbgefärbtes Öl von stechendem Geruch (Siedep. 114—115° bei 11 mm Druck).

0,2732 g gaben 0,8240 CO_2 und 0,1730 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	Gef.
C	82,18	82,26
H	6,85	7,08

Messung: 1:1 Keton = 1,4600 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	24,9	12,4
2	9,2	17,0
3	3,8	18,9

*Trichloräthylidenacetophenon*²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH=CHCCl}_3$.

Messung³⁾: 1:1 Keton = 0,6234 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,6	9,2
2	2,2	13,6
3	1,9	17,4

¹⁾ Ähnliches Verfahren zur Darstellung von α -ungesättigten Ketonen aus den entsprechenden Alkoholen D. R.-P. Nr. 222551.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 911 (1893). Schmelzp. 100°. — Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester wurde ein Schmelzpunkt von 105° gefunden.

³⁾ Während der Reaktion sublimierte das Keton in weißen Nadeln.

*Methoxybenzoylphenylacetylen.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,4680 g Keten = 0,5126 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 39,6 ccm

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	8,3	21,0
2	2,4	27,1
3	1,1	30,1

*Zimtaldehyd.*²⁾

Messung: 1:1 Aldehyd = 0,7612 g Keten = 1,4890 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 115,2 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	44,2	38,3
2	8,8	45,9
3	5,5	50,7

Benzalacetone.

Messung: 1:1 Keton = 0,730 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	16,3	16,3
2	2,0	18,3
3	1,0	19,3

*Dimethylamidobenzalacetone.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,4725 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

¹⁾ Zuerst wurde versucht, nach der Vorschrift von Gattermann (Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3538 [1892]), das von Nef (diese Annalen 308, 276 [1898]) beschriebene Benzoylphenylacetylen aus Phenylpropionsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid darzustellen. Wegen seiner Unbeständigkeit, sowie seiner leichten Umlagerung konnte das Produkt auf diesem Wege nicht rein dargestellt werden. Es mußte deswegen das beständige Methoxybenzoylphenylacetylen für die Messung gewählt werden. Das nach Gattermanns (a. a. O.) Angaben dargestellte Produkt zeigt auch nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 90—91° (anstatt 100°).

²⁾ Das Reaktionsprodukt, das Triphenylbutadien, ist Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4258 (1909) beschrieben.

³⁾ Sachs und Lewin (Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3576 [1902]) geben, wohl infolge eines Versehens, den Schmelzp. 234—235° an. Wir fanden einen Schmelzpunkt von 134°.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	7,7	15,4
2	0,4	16,1
3	0,3	16,7

*Benzocycloheptadienon.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,3900 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	44,1	88,2
2	0,6	89,4

Reaktionsprodukt: *Benzhydryliden-benzocycloheptadien*,

1 g Keton wurde mit 1 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 130° erhitzt und die Schmelze in Äther aufgenommen. Nach dem Ausschütteln mit Salzsäure und Soda und dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine halbfeste Masse zurück, die, da der Kohlenwasserstoff autoxydabel ist und an der Luft verharzt, im Kohlensäurestrom aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 92°.

0,667 g gaben 2,3166 CO_2 und 0,3216 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$	Gef.
C	94,91	94,74
H	5,09	5,38

*Dimethylbenzocycloheptadienon.*²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,4600 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	22,2	44,4
2	5,5	57,4
3	4,4	66,2

¹⁾ J. Thiele und E. Weitz, diese Annalen 377, 7 (1910).

²⁾ J. Thiele und E. Weitz, diese Annalen 377, 8 (1910).

Reaktionsprodukt: *Benzhydryliden-dimethylbenzocycloheptadien*.

1 g Keton wurde mit 1,5 g Keten-Chinolin 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die Schmelze wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure und Soda geschüttelt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand schmolz aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert bei 128,5—129° und stellte fast farblose Krystalle dar.

0,1408 g gaben 0,4811 CO₂ und 0,0824 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₂	Gef.
C	93,35	93,22
H	6,63	6,54

Diphenylbenzocycloheptadienon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,5400 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	7,1	7,1
2	4,3	11,4
3	3,4	14,8

Reaktionsprodukt: *Benzhydryliden-diphenylbenzocycloheptadien*.

1,5 g Keton wurden mit 2 g Keten-Chinolin 2 Stunden auf 160° im Kohlensäurestrom erhitzt. Aus der in Äther aufgenommenen Schmelze scheiden sich nach dem Schütteln der Ätherlösung mit Soda und Salzsäure Krystalle aus. Diese sind nicht einheitlich. Zum Teil bestehen sie aus Tafeln, die in Aceton leicht löslich sind und das Ausgangsprodukt darstellen, Schmelzp. 120—121, zum Teil aus weißen Würfeln, die in Aceton schwer löslich sind und das Reaktionsprodukt bilden. Letztere besitzen, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmelzp. 181—182°.

0,1250 g gaben 0,4318 CO₂ und 0,0654 H₂O.

	Ber. für C ₃₆ H ₂₆	Gef.
C	94,32	94,21
H	5,68	5,85

¹⁾ J. Thiele und E. Weitz, diese *Annalen* **377**, 8 (1910).

IX. Pyron und Derivate.

Pyron.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,1352 g Keten = 3,0570 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 236,4 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	70,8	29,9
2	18,7	37,8
3	12,5	43,2

Reaktionsprodukt: γ -Benzhydrylidenpentamethylenoxyd,

2,5 g Pyron wurden mit 6,5 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Die Schmelze wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Soda und Wasser geschüttelt, das Lösungsmittel verdampft, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. 118—119° bei 15 mm Druck, gelbes Öl, das durch Abkühlen mit Eis zu gelben Krystallen erstarrt. Schmelzpt. 86° aus Alkohol. Ausbeute 1,8 g reines Produkt.

0,1800 g gaben 0,5800 CO₂ und 0,0954 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O	Gef.
C	87,75	87,86
H	5,68	5,92

Die Verbindung hatte besonderes Interesse, weil sie zur Aufklärung der Konstitution von Pyronsalzen dienen konnte.²⁾ Nach Collie und Tickle³⁾ ist der Sauerstoff im Kern basischer Natur, nach Willstätter⁴⁾,

¹⁾ Schmelzpt. 23°, Siedep. 105° bei 23 mm. Dargestellt nach Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3733 (1904).

²⁾ Die Frage wurde gerade bearbeitet, als Baeyers Veröffentlichung erschien. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

³⁾ Proc. chem. Soc. **75**, 710 (1899).

⁴⁾ Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3733 (1904); **38**, 1461 (1905).

Gomberg und Cone¹⁾ dagegen der Carbonylsauerstoff. Das γ -Benzhydrylidenpentamethylenoxyd sollte einen Entscheid zwischen beiden Formeln geben. Wenn es sich wie das Dimethylpyron verhalten würde, so würde die Colliesche Formel richtig sein.

Tatsächlich ist es aber zum Unterschied von den Pyronsalzen in verdünnter Salzsäure unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter; es hat also nur schwach basische Eigenschaften wie z. B. Äther. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Verbindung scheidet sich ein gelbes Öl ab, eventuell das salzsaure Salz, das an der Luft, sowie im Vakuum leicht in Salzsäure und das Ausgangsprodukt zerfällt. Eine Analyse konnte deswegen nicht ausgeführt werden.

Mittlerweile ist von Baeyer die Frage nach der Konstitution der Pyronsalze gelöst worden.²⁾

Dimethylpyron.

Messung³⁾: 1:1 Keton = 0,6200 g Keten = 1,2924 g

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	5,3	5,3
2	0,9	6,2
3	0,4	6,6

Xanthon.

Messung: 1:1 Keton = 0,9800 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	4,1	4,1	0,00042
2	3,5	7,6	0,00041
3	3,1	10,7	0,00040

¹⁾ Diese Annalen 376, 217 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2337 (1910).

³⁾ Während der Messung sublimiert der Körper in weißen Nadeln.

X. Campher und Derivate.*Campher.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,5600 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Ungesetzte Menge in Proz.
1	0,1	0,5

Dimethylamidomethylencampher,

Um den Dimethylamidomethylencampher²⁾ darzustellen, wurden 9 g Oxymethylencampher in 15 ccm Methylalkohol gelöst und unter guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Dimethylamin in Alkohol zugefügt, das Lösungsmittel nach 12 Stunden vertrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. 159 bis 162° bei 12 mm Druck. Das übergehende Öl erstarrt und wird aus Petroläther umkrystallisiert. Weiße Schuppen vom Schmelzp. 63—64°. Ausbeute 8 g reines Produkt.

0,1224 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₂₁ ON	Gef.
N	6,76	6,76

Messung: 1:1 Keton = 2,0700 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

¹⁾ Reagiert nur in der ersten Stunde, da der Campher an den kalten Teil des Reagensrohres hinaufsublimiert. Der Rückstand besteht aus unverändertem Keten-Chinolin.

²⁾ Der Phenylmethylamidomethylencampher wurde von Claisen, Bishop und Sinclair (diese Annalen 281, 306 [1894]) aus Oxymethylencampher und Monomethylanilin in essigsaurer Lösung dargestellt. Dimethylamin und Oxymethylencampher reagieren in essigsaurer Lösung nicht miteinander.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	18,0	9,0
2	2,1	10,0
3	0,8	10,4

*Methoxymethylencampher.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,9400 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,8	0,9
2	0,9	1,3
3	0,8	1,7

*Chlormethylencampher.*²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,9925 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,9	0,9
2	0,2	1,1
3	0,0	—

Messung: 1:1 Keton = 1,9850 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,1	1,0
2	0,2	1,1
3	—	—

*Benzylidencampher.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,4000 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,5	0,2

¹⁾ Diese Annalen 281, 306 (1894). Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep. 127° bei 10 mm. Schmelzpunkt 39° aus Petroläther.

²⁾ Diese Annalen 281, 306 (1894). Siedep. 106° bei 10 mm.

³⁾ Schmelzpt. 78° (inaktive Form), aus Methylalkohol. A. Haller, Compt. rend. 113, 25 (1891).

XI. Sonstige Carbonylverbindungen.

Fluorenon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,9000 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	11,7	11,7	0,00132
2	9,2	20,9	0,00132
3	6,6	27,5	0,00127
6	12,3	39,8	0,00111
9	6,3	46,1	0,00086

Die Reaktionsmasse wird nach 6 Stunden zähflüssig und ist mit Krystallen durchsetzt.

Messung: 1:10 Keton = 0,4500 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	10,5	21,0	0,103
2	9,2	39,4	0,109
3	5,9	51,2	0,104
6	9,3	69,8	0,090
9	5,9	81,6	0,082

Reaktionsprodukt: *Diphenyl-diphenylenäthylen*,

1 g Fluorenon wurde mit 5 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Äther gelöst und mit Soda, Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand teilweise zu weißen Nadeln, die nach dem Waschen mit Äther aus Benzol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 228° unter Gelbfärbung.²⁾ Ausbeute 1 g.

¹⁾ Schmelzp. 84° aus Methylalkohol.²⁾ Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 73 (1896), Schmelzpunkt 229,5°.

Dibenzylketon.

Messung: 1:1 Keton = 2,1000 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,3	0,6
2	0,5	0,9
3	0,4	1,1

*Anthrachinon.*¹⁾

Messung¹⁾: 1:1 Keton = 3,1828 g Keten = 3,9560 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 306,0 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,6	0,5
2	0,8	0,7

*1-Dimethylamidoanthrachinon.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,6275 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,0	2,0
2	0,4	2,8

Es war in Aussicht genommen, eine größere Zahl von Anthrachinonderivaten zu untersuchen, die mit Methoxyl- und Dimethylamidogruppen substituiert sind, und es sollte geprüft werden, wie die Reaktionsfähigkeit der Carbonyle je nach Art und Stellung der Auxochrome sich änderte, und ob sich dadurch Zusammenhänge zwischen der ungesättigten Natur des Carbonyls und der Farbe der betreffenden Anthrachinonderivate ergäben. Die Farbe eines Anthrachinonderivates hängt ja sehr

¹⁾ Das Reaktionsprodukt ist schon Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1362 (1908) beschrieben. Über den Vergleich mit Chinon siehe diese Annalen 280, 257 (1894).

²⁾ Das Anthrachinon (Schmelzp. 277°) schmilzt nicht völlig; die Messung ist deshalb nicht genau.

³⁾ Schmelzp. 180° aus Toluol.

von Art und Stellung der Auxochromen ab. Die Untersuchungen wurden aber nicht fortgesetzt, denn wie obiges Beispiel zeigt, ist beim Dimethylamidoanthrachinon das Carbonyl auffallend wenig ungesättigt, und die Körper eignen sich auch außerdem wegen ihres hohen Schmelzpunktes wenig zur Messung.

Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz;

von *A. Hantzsch.*

(Eingelaufen am 9. August 1911.)

Vor kurzem hat Herr J. Piccard in diesen Annalen¹⁾ unter dem gleichen Titel das colorimetrische Verdünnungsgesetz oder das sogen. Beersche Gesetz, wonach die Lichtabsorption der Konzentration proportional ist, in Beziehung zum Massenwirkungsgesetz gebracht und geglaubt, aus einer ebenso einfachen wie formell unangreifbaren Rechnung schließen zu dürfen, daß „das Gesetz auch dann gültig sein muß, wenn der gelöste Stoff aus zwei isomeren Modifikationen besteht, welche zueinander im Gleichgewicht stehen“, daß es also nur dann ungültig sein muß, wenn in Lösung Polymeriegleichgewichte verschieden absorbierender Stoffe vorhanden sind. Hiernach könne man (a. a. O. S. 348) „durch eine einfache Prüfung, ob das Beersche Gesetz gültig ist oder nicht bei einer Lösung zweier im Gleichgewicht befindlicher Modifikationen entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt“.

Bei meinen zahlreichen optischen Arbeiten über Chromoisomerie habe auch ich mich schon seit längerer Zeit rein experimentell mit dieser wichtigen Frage be-

¹⁾ Diese Annalen 381, 347 (1911).