

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

341. Band.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut
der Universität Halle a. S.

Addition von
Säuren und Salzen zu $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen¹⁾;
von *D. Vorländer*.

(Mitbearbeitet von *C. Siebert*, *P. Weissheimer* und *O. Rolle*.)

(Eingelaufen am 20. April 1905.)

Wenn ungesättigte Ketone sich mit Säuren, Salzen oder Halogenen verbinden, so muss (wie bei jeder chemischen Reaction) zwischen den Addenden eine Potentialdifferenz bzw. eine Differenz in der Intensität der Energie bestehen und zum Ausgleich kommen; sonst könnte nach bekannten Gesetzen der Energetik eine Reaction nicht eintreten. Obgleich Methoden zur directen Messung der Differenz — wir nannten sie Additions-
spannung oder Additionspotential — fehlen, so kann man doch

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2053 (1894); diese Annalen **294**, 298 (1897); Chem. Centralbl. 1899, I, 729, 730; diese Annalen **304**, 1 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3185 (1900); **34**, 1632 (1901); diese Annalen **320**, 66 (1902); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 268 (1903); **36**, 1470 folg. (1903); **36**, 2339 (1903); **36**, 3528 (1903); **37**, 1644 (1904); **37**, 3364 (1904).

mehrere, die Spannung betreffende Einzelheiten experimentell ermitteln.

Aeussere Intensitätsdifferenzen.

(Additionsspannung.)

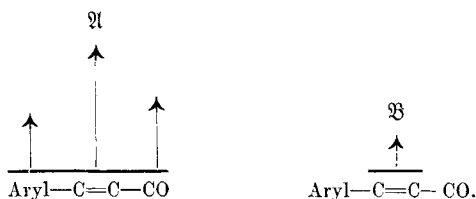
Durch Bestimmung der *Additionsgeschwindigkeit* haben wir die Frage zu beantworten versucht, in welchen Fällen die Spannung relativ gross bzw. klein ist. Es ergab sich, dass die Bildungsgeschwindigkeit bei den gefärbten, zersetzlichen Additionsproducten (Art \mathfrak{A}) sehr gross ist, während sie bei den weissen beständigeren Producten (Art \mathfrak{B}) innerhalb des Messbereiches liegt²⁾. Daraus darf man schliessen, dass die Spannung bei \mathfrak{A} sehr viel grösser ist als bei \mathfrak{B} .

Einen weiteren Einblick in die Verhältnisse gewähren die *Existenzbedingungen* der verschiedenen Arten von Additionsproducten. Die wichtigste Thatsache ist, dass ein und dasselbe ungesättigte Keton nicht gleichzeitig die Säuremoleküle nach beiden Arten zu binden vermag³⁾. Ein Hydrohaloid $\mathfrak{B}(\mathfrak{A})$ hält unter den gleichen Reactionsbedingungen nicht nochmals Halogenwasserstoff nach der Art $\mathfrak{A}(\mathfrak{B})$ fest, ohne verändert zu werden. An der Entwicklung des Maximums der Intensität sind demnach in beiden Arten die gleichen Gruppen betheiligt und zwar liegt das Maximum nach unseren früheren Untersuchungen⁴⁾, welche durch neuere Beobachtungen vollständig bestätigt werden, in der Mehrzahl der Additionen über der Kohlenstoffdoppelbindung und nicht über dem Carbonyl. Bei \mathfrak{A} wirkt das Molekül überwiegend in seiner Gesamtheit mit grosser Intensität, bei \mathfrak{B} mit geringerer Intensität an der Kohlenstoffdoppelbindung. Trägt man die verschiedenen Intensitäten als Verticale, die entsprechend verschiedenen Capacitäten als Horizontale auf, so gelangt man zu folgenden Formeln:

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1646 und 1651 (1904).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1479 (1903); **37**, 1651 (1904).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1470 (1903).



Damit ist das Carbonyl nicht zur Reaktionsunfähigkeit verurtheilt, was man irrthümlicher Weise aus unseren Angaben glaubte entnehmen zu können⁵⁾. Die angegebenen und auch die früheren, mehr dem Endzustand entsprechenden Formeln⁶⁾ zeigen, dass die eine Art der Addition die andere unmöglich macht.

Ist das Keton doppelt ungesättigt, Alkyl.C:C.CO.C:C.Alkyl, so würde die Bildung einer Verbindung der Art $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$ wohl denkbar sein, doch ist die Isolirung einer derartigen Verbindung noch nicht gelungen⁷⁾.

In vielen Fällen fehlen die \mathfrak{B} -Verbindungen fast ganz, wie bei \mathfrak{A} -Hydrobromiden von Oxy- und Methoxyketonen, und andererseits isolirt man nur \mathfrak{B} -Hydrohaloide beim Benzalaceton, Benzalpinakolin und Benzalmenthon, wo die \mathfrak{A} -Hydrochloride sich kaum durch eine Färbung bemerkbar machen.

Von Bedeutung sind die *Uebergänge* von \mathfrak{B} nach \mathfrak{A} und umgekehrt. Dass eine Verbindung von höherer in eine solche von niederer Intensität übergeht (von \mathfrak{A} zu \mathfrak{B}), oder dass bei einem Additionsvorgang zuerst die \mathfrak{A} -Verbindungen auftreten⁸⁾ (falls sie sich überhaupt bilden können), ist nicht überraschend. Merkwürdig aber ist der Uebergang von \mathfrak{B} zu \mathfrak{A} . Hier reagirt das Keton, welches bereits für Halogenwasserstoff nach der Art \mathfrak{B} gesättigt ist, z. B. in Gegenwart von Benzol⁹⁾ weiter mit Halogenwasserstoff unter Energieumlagerung zu \mathfrak{A} , vielleicht

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3533 (1903).

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1488 (1903).

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3364 (1904).

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1480 (1903); **36**, 3537 (1903); **37**, 1650 und 1652 (1904); **37**, 3367 (1904).

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3541 (1903); **37**, 3367 (1904).

zuerst unter Loslösung des Addenden. Zum Angriff des zweiten Moleküls Halogenwasserstoff würde am Hydrohaloid \mathfrak{B} die vom Carbonyl und Aryl ausgehende Intensität (ungefähr $\mathfrak{A}-\mathfrak{B}$) zur Verfügung stehen. Die Reaction führt bei Lösungen und auch bei geschmolzenen Hydrohaloiden zu complicirten Gleichgewichtszuständen zwischen Hydrohaloid \mathfrak{A} , Hydrohaloid \mathfrak{B} , unverändertem Keton und Halogenwasserstoff.

Ueber die Additionsspannung lässt sich ferner aussagen, dass bestimmte *Spannungsgrenzen* für das Zustandekommen einer Addition nothwendig sind. Zu diesem Resultate kommt man bei Berücksichtigung des *Einflusses der Temperatur* auf die Addition und auch im Hinblick auf den *Einfluss der Constitution* der ungesättigten Verbindungen. Temperaturerhöhung¹⁰⁾ begünstigt anfangs den Additionsvorgang \mathfrak{B} , dann aber bewirkt sie umgekehrt die Trennung der Addenden. Durch Temperaturerhöhung wird also anfangs eine für die Addition günstige Spannung hergestellt, bei deren Ueberschreiten rückwärts die Dissociation erfolgt. Aehnlich wirkt das Carbonyl bzw. der ungesättigte Sauerstoff des Carbonyls auf die Addition ein: die Kohlenstoffdoppelbindung hat so, wie sie in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen vorliegt, nicht die Fähigkeit, mit dem Natriumsalz des Malonesters zu reagiren¹¹⁾; bringt man ein Carbonyl in α -Stellung hinzu, so tritt unter den gleichen Reactionsbedingungen die Addition *an der Kohlenstoffdoppelbindung* sofort ein, und die Addenden haften an einander; nimmt man ein zweites Carbonyl hinzu, so wird dagegen die Dissociation begünstigt und die Addenden lockern sich wieder¹²⁾. Andere Agentien, z. B. Cyankalium nach Untersuchungen¹³⁾ von Bredt und Kallen, bedürfen zur Addition bei α -ungesättigten Säureestern zwei Carbonyle. Der Uebergang

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1651 und 1653 (1904).

¹¹⁾ Diese Annalen **294**, 298 (1897); **320**, 78 (1902). Wie $\text{C}=\text{C}$ ist auch $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ inactiv.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3185 (1900).

¹³⁾ Diese Annalen **293**, 338 (1896).

einer Säure in Salz bewirkt entweder eine Loslösung der Säure vom Keton (Halogenwasserstoff), oder umgekehrt es wird durch die Salzbildung die Addition erst ermöglicht (Ketomethan-derivate¹⁴). Bekannt ist auch, dass zwei Aethylenbindungen entweder empfindlicher gegen Agentien sind als eine, oder dass umgekehrt die zweite Doppelbindung Reactionen zu erschweren vermag. *Die gleiche Aenderung der Constitution vermag also die Addition sowohl zu fördern als auch zu hindern*, was zu der Annahme der Spannungsgrenzen führt.

Eine untere und obere¹⁵) Temperaturgrenze ist bei Additionsproducten der Art \mathfrak{B} zu beobachten. Für die Producte der Art \mathfrak{A} existirt nur eine obere und keine untere Grenze, denn die Producte \mathfrak{A} bilden sich selbst bei den tiefsten, erreichbaren Temperaturen¹⁶) mit grösster Geschwindigkeit. Wahrscheinlich entstehen auch viele \mathfrak{B} -Verbindungen bei tieferen Temperaturen, doch äusserst langsam und in sehr geringer Menge. Hierin liegt einer der wichtigsten Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten von Additionsproducten.

Die obere Grenze, die *Additionstemperatur*, ist oft charakteristisch, wenn auch in Folge anderer Umstände (Druck, Adsorption, Massenwirkung) nicht scharf. So tritt z. B. beim Benzophenon eine Reaction mit Bromwasserstoff ein, wenn die Kältemischung von Eis und Salz eine Temperatur von etwa -17° hat, während bei -12° keine Einwirkung zu beobachten ist¹⁷). Beim Anisalacetophenon genügt eine geringe Erniedrigung

¹⁴) Ueber Addendendissociation durch Salzbildung bei Ketomethan-derivaten vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3186 (1900); F. Köthner, Dissert. Halle 1902.

¹⁵) Oft beim Schmelzpunkt oder Siedepunkt. Der *Additionsspannung* (zwischen den Addenden) würde eine *Dissociationsspannung* (innerhalb des gebildeten Additionsproductes) entgegengerichtet sein, und je nachdem die Temperatur- bzw. Constitutions-Aenderung die eine oder andere Spannung vergrössert, würde Addition oder Dissociation überwiegen.

¹⁶) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1647 (1904).

¹⁷) Vergl. die folgenden Mittheilungen.

der Zimmertemperatur, um das Keton, welches bei $+ 20$ bis 22° durch Chlorwasserstoff kaum gefärbt wird, bei $+ 15$ bis 18° dunkelroth zu färben¹⁷⁾. Die Additionstemperatur für Chlorwasserstoff liegt beim Dianisalaceton oberhalb $+ 100^{\circ}$, beim Dibenzalcyklopentanon¹⁸⁾ bei etwa 0° , beim Cinnamylidenacetophenon¹⁹⁾ bei etwa $- 5^{\circ}$. Addirt das Keton mehrere Moleküle Säure, so kann jede Additionsstufe eine besondere Additionstemperatur haben, was beim Mono- und Bishydrobromid \mathfrak{A} des Dibenzalacetons zu beobachten ist²⁰⁾.

In den früheren Abhandlungen haben wir zu entscheiden versucht, ob die Additionsspannung zwischen den ganzen Molekülen oder den Spaltungsstücken derselben eintritt. Wir gelangten zu dem Resultate, dass *Addition und Dissociation* (bei Abwesenheit von Wasser als Lösungsmittel) *zwischen den ganzen Molekülen* erfolgen²¹⁾. Die Addendendissociation wurde mit der elektrolytischen Dissociation verglichen²²⁾ und die Molekülen den Atomionen an die Seite gestellt²³⁾. Unter Molekülen verstehen wir Molekülbruchstücke ($+$ Energie), welche auch als ganze Moleküle existiren und mit einander reagiren können (Keton) (HCl); die Atomionen sind Molekülbruchstücke ($+$ Energie), solche als solche nicht isolirbar sind (Keton.H) (Cl). Wie nun unter den Atomionen das Chlor im Chlorwasserstoff verschieden ist von dem Chlor im Chloralkyl und der unterchlorigen Säure, oder wie das Hydroxyl in Metallhydroxyden ein anderes ist als in Alkoholen, der Säurerest einer Carbonsäure ein anderer als in Carbonsäureestern, so sind bei den Molekülen die ungesättigten Ketone und die Säure- bzw. Salzmoleküle energetisch verschieden in den gefärbten und den

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1476 (1903).

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1480 (1903).

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3539 (1903).

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1476, 1486 und 1487 (1903); **36**, 3534 (1903).

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1476 und 1489 (1903).

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1645 (1904).

weissen Additionsproducten \mathcal{A} und \mathcal{B} . Eine Verbindung z. B. mit Halogenwasserstoff bildet sich nicht durch Addition von Wasserstoffionen oder Halogenionen, sondern durch Addition von Halogenwasserstoffmolekülen, und die Eigenschaften der ungesättigten Ketone beruhen nicht nur auf Kohlenstoffdoppelbindung oder Carbonyl oder aromatischem bzw. aliphatischem Kohlenwasserstoffrest, „sondern auf dem Zusammenwirken dieser Bestandtheile des ungesättigten Ketons mit denen des hinzukommenden Addenden“²⁴⁾.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir die von uns aufgefundenen *additionsisomeren Hydrohaloide*²⁵⁾ *der ungesättigten Ketone als energetisch verschiedene Molekülverbindungen* angesprochen, während vordem nur Strukturverschiedenheiten in Frage kamen²⁶⁾.

Innere Intensitätsdifferenzen.

Unterschiede im chemischen und physikalischen Verhalten der Substanzen und besonders der isomeren Körper werden nicht nur durch geometrische Beziehung der Atome zu einander oder durch räumliche Anordnung, sondern auch durch den verschiedenen Energieinhalt und durch ungleiche Vertheilung der Energie am Molekül verursacht. An dem einen Molekül kann die Energie sich im Gleichgewicht befinden, wie die Druckenergie des Wassers in den communicirenden Röhren, am anderen kann sie verschoben, ungleich vertheilt oder verdichtet sein. Unter dem Einfluss von Wärme, Licht oder chemischen Agentien wird eine grössere oder kleinere, vorübergehende oder dauernde Verschiebung der Energie und eine Spannung ebenso wohl *innerhalb des ganzen Moleküls* wie ausserhalb eintreten. Die innere molekulare Intensitätsdifferenz wird zurückwirken auf die äussere Additionsspannung zwischen den

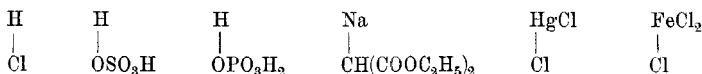
²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1489 (1903); Chem. Centralbl. 1899, I, 730.

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3530 (1903); **37**, 3364 (1904).

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1482 und 1488 (1903).

ganzen Molekülen, so dass jenes vielfach experimentell bestätigte „Zusammenwirken“ gleich der Summe der äusseren und inneren Differenzen ist.

Auf Seiten der Säure- oder Salzmoleküle ist die innere Differenz zwischen Wasserstoff bzw. Metall und Säurerest von Bedeutung. Zwischen Chlorwasserstoff und dessen Salzen, zwischen freiem Malonester²⁷⁾ und dessen Natriumsalz²⁸⁾, dann zwischen Chlor- und Bromwasserstoff²⁹⁾ sowie Chloriden und Bromiden sind grosse Unterschiede im Additionsvermögen nachweisbar. Die Differenz wird zunächst stufenweise nur an einer Stelle auftreten, und daraus folgt in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass Halogenwasserstoff, Schwefelsäure und Phosphorsäure äquivalent sein können, und dass die Säuren auch mit den Salzen, wie Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Antimonpentachlorid und Natriummalonester äquivalent sind. Die Verbindungen reagiren in der ersten Stufe nach folgenden Formeln, in welchen der positive Theil oben steht:



Bei Platinchloridchlorwasserstoff ist die Neigung zur Ueberschreitung der ersten Stufe, zum Reagiren beider Wasserstoffe grösser als bei Schwefelsäure (vergl. K_2PtCl_6 und KHSO_4). Die Ketonverbindungen beider Säuren sind demnach sehr verschieden zusammengesetzt: die Verbindungen mit Schwefelsäure nach den Formeln: 1 Keton + 1 H_2SO_4 oder 1 Keton + 2 H_2SO_4 u. s. w.), mit Platinchloridchlorwasserstoff dagegen 2 Keton + 1 H_2PtCl_6 ³⁰⁾.

²⁷⁾ Claisen und Komnenos, diese Annalen **218**, 161 (1883).

²⁸⁾ Michael, Journ. f. pract. Chem. [2] **35**, 349 (1887).

²⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3533 (1903); **37**, 1649 (1904).

Die Fluorwasserstoffverbindungen M erwiesen sich als sehr wenig beständig.

³⁰⁾ F. Straus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3282. Die Schlussfolgerung, welche a. a. O. aus der Zusammensetzung der Platinchloridchlorwasserstoffverbindungen auf die Stellung der Säure-

Bei den Sauerstoffsäuren fehlen die Additionsproducte der Art \mathfrak{B} ; unsere Versuche, \mathfrak{B} -Pikrate des Benzalacetophenons zu gewinnen, waren bisher vergeblich. Mit Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid erhält man fast farblose, in flachen Nadeln krystallisirende Producte der Art \mathfrak{A} aus der alkoholischen Lösung des Ketons (1 Mol. Keton + 1 Mol. Quecksilberhaloid), in denen das Quecksilberhaloid wahrscheinlich am Carbonyl steht, da sie sich mit Halogenwasserstoff orange färben und demnach eine unbesetzte Kohlenstoffdoppelbindung enthalten^{30a)}. Bei Cyankalium, Ammoniak, Hydroxylamin, Wasserstoff u. a. fehlen Additionsproducte der Art \mathfrak{A} . Bei den Metallhalogenverbindungen sind ähnlich wie beim Halogenwasserstoff Isomere \mathfrak{A} und \mathfrak{B} zu erwarten. Bei Halogenen haben wir \mathfrak{A} - und \mathfrak{B} -Verbindungen beobachtet, doch sind Versuche zur Isolirung der \mathfrak{A} -Verbindungen misslungen³¹⁾.

Auf Seiten des ungesättigten Ketons bestehen verschiedene Intensitätsdifferenzen, von denen besonders diejenigen zwischen Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl der experimentellen

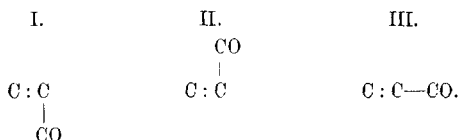
moleküle am Carbonylsauerstoff gezogen wird, kann ich nicht als richtig anerkennen. Die sämmtlichen Beobachtungen von Straus über die Hydrochloride, die Quecksilberchloridverbindungen u. s. w. stimmen vielmehr vollständig damit überein, dass die Säuremoleküle an den Kohlenstoffdoppelbindungen des Dibenzalacetons sitzen.

Ein Keton oder Amin, welches sich mit einer Säure verbindet, ist keine *Base*, selbst dann nicht, wenn das Additionsproduct salzartige Eigenschaften hat; die Verbindung eines Ketons mit Chlorwasserstoff ist kein *Salz*, wenn sie beim Erwärmen oder beim Ueberleiten von trockner Luft in die Componenten zerfällt; ferner ist die Verbindung des Ketons mit zwei Mol. Halogenwasserstoff, die beim Anhauchen stufenweise ein Mol. nach dem anderen verliert oder 1 Mol. HCl gegen 1 Mol. HgCl₂ austauscht, keine *complexe Säure*; und die Verbindung eines Ketons mit Quecksilberchlorid, die mit dem ersten Tropfen Wasser zerfällt, stellt kein *Complexsalz* vor; vergl. Straus, a. a. O.

^{30a)} Nach Versuchen von E. Eichwald.

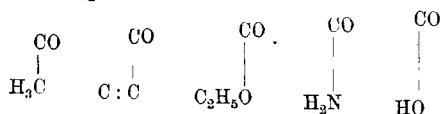
³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3369 (1904); vergl. die folgenden Mittheilungen.

Untersuchung zugänglich sind. Aus dem beträchtlichen Material, welches über dieses Thema von Harries, Knoevenagel, Posner, von uns und vielen Anderen gesammelt ist, folgt im Allgemeinen, dass entweder die Kohlenstoffdoppelbindung oder das Carbonyl oder beide mit je einem Mol. des Addenden reagieren. Folgende Stellungen kann das Carbonyl zur Kohlenstoffdoppelbindung einnehmen:



Die Energie des Carbonyls liegt bei I unter dem Niveau, bei II darüber und bei III auf gleicher Höhe mit der der Kohlenstoffdoppelbindung. Vergleicht man das, was die α -ungesättigten Ketone und Aldehyde liefern, mit den Leistungen der Aldehyde und Ketone ohne Kohlenstoffdoppelbindung, so darf man wohl sagen, dass das Carbonyl durch die Nachbarstellung der Kohlenstoffdoppelbindung nicht das erreicht, was das Carbonyl der Aldehyde und Ketone an und für sich schon besitzt. Unter den Aldehyden und Ketonen befindet sich kein Vertreter, dessen Carbonyl den Formaldehyd an Intensität überträgt. Die Formel I trifft demnach für die meisten Reactionen nicht zu, denn diese Formel besagt, dass die Energie der Kohlenstoffdoppelbindung zum Carbonyl hinabzufließen und letzteres zu verstärken vermag. Vergleicht man andererseits die α -ungesättigten Ketone mit den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so würden einmal eine Anzahl von Reactionen zu nennen sein, in denen Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl ziemlich das Gleiche vollbringen, dann aber erkennt man bei anderen Reactionen eine ausserordentliche Zunahme in der Activität der Kohlenstoffdoppelbindung der ungesättigten Ketone durch das Carbonyl, wie Formel II zum Ausdruck bringt. Bei II steht die Kohlenstoffdoppelbindung unter Carbonyl- bzw. Sauerstoffdruck, sie kann also an Inten-

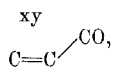
sität nach aussen hin zunehmen, während das Carbonyl entsprechend an Intensität abnimmt. Zunahme und Abnahme sind durch das Experiment vielfach auch bei anderen carbonylhaltigen Verbindungen nachgewiesen worden. Am grössten ist die Differenz wohl bei den Carbonsäuren zwischen HO und CO, wo das Carbonyl die Ketoneigenschaften fast ganz eingebüsst hat und die Activität am Hydroxyl im Vergleich mit dem alkoholischen Hydroxyl stark vergrössert ist:



Dass der wesentliche Unterschied zwischen Benzolring und Chinonring ebenso in den Differenzen zwischen Carbonyl und Kohlenstoffdoppelbindung liegt, welche Differenzen dem Benzol fehlen, sei nebenbei bemerkt³²⁾.

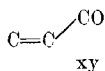
Das „Zusammenwirken“.

Kommt der Addend mit dem ungesättigten Keton zusammen, so kann die Additionsspannung positiv oder negativ sein, je nachdem die Intensität des Addenden oberhalb oder unterhalb der des ungesättigten Ketons liegt. Der Addend xy reagiert, wenn er hoch steht,



der grösseren (verticalen) Differenz folgend, zunächst mit der Kohlenstoffdoppelbindung und nicht mit dem Carbonyl. Denn nach Gesetzen der Energetik kommen, falls verschiedene Möglichkeiten der Energieverschiebung vorhanden sind, jene zu Stande, für welche die Intensitätsdifferenz den grössten Werth besitzt. Die Reaktionsverhältnisse würden sich umkehren, wenn die Intensität des Addenden sinkt und die Additionsspannung negativ wird:

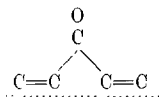
³²⁾ Vergl. diese Annalen **320**, 120 (1902).



Hier ist die Differenz zwischen Carbonyl und dem Addenden xy die grössere, es würde also eine Reaction am Carbonyl erfolgen. Fälle dieser Art hat Harries³³⁾ bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone beobachtet; das freie Hydroxylamin, welches wegen des ungesättigten Stickstoffs den grösseren Energieinhalt hat, reagirt beim Mesityloxyd mit der Kohlenstoffdoppelbindung, das Hydroxylaminhydrochlorid giebt dagegen das normale Oxim. Bei ungesättigten Aldehyden (Crotonaldehyd, Zimmtaldehyd) ist die Additionsspannung gegen eine grosse Zahl von Addenden (Wasserstoff, Natriummalonester, Halogenwasserstoff u. a.) negativ; die Reaction erfolgt zunächst an dem Carbonyl und nicht an der Kohlenstoffdoppelbindung. Die Intensität des Carbonyls mit der Doppelbindung ist bei den Aldehyden relativ grösser als bei den Ketonen und hat somit bei Aldehyden mehr Gelegenheit, oberhalb des Addenden zu liegen.

Bei den *symmetrischen zweifach ungesättigten Ketonen* vertheilt sich der Carbonyldruck auf die beiden Doppelbindungen, die dann beide activ werden³⁴⁾. Das Carbonyl kann hier an seine Nachbarn mehr abgeben und entsprechend mehr an äusserer Intensität verlieren, als bei einem einfach ungesättigten Keton.

Nach der Formel:



könnte es scheinen, als ob die beiden Doppelbindungen immer gleichzeitig und in gleicher Weise reagiren müssten. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die beiden Doppelbindungen reagiren stufenweise und functioniren oft verschieden. Die Erklärung

³³⁾ Literatur in diesen Annalen **330**, 185 (1904).

³⁴⁾ Diese Annalen **304**, 2 (1899).

hierfür ist eine sehr einfache, muss aber doch erwähnt werden, da kürzlich dahin zielende Betrachtungen gemacht worden sind³⁵⁾. Wenn das erste Molekül Säure an die eine Doppelbindung getreten ist, so findet das zweite Molekül nicht mehr das ursprüngliche Keton vor, sondern das Additionsproduct, und kann deshalb anders functioniren als das erste Molekül. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Verseifung der symmetrischen Dicarbonsäureester, eine Analogie, welche zu einer Untersuchung über die Verseifungsgeschwindigkeit der Dicarbonsäureester³⁶⁾ Anlass gegeben hat.

Bei den *unsymmetrischen zweifach ungesättigten Ketonen* fehlen leider noch Vertreter der aliphatischen Reihe zu den Versuchen. Die Carbonylwirkung erstreckt sich bei den aromatischen Ketonen vom Typus des Cinnamylidenacetons zunächst auf die $\alpha\beta$ -Doppelbindung, wie wir vor acht Jahren fanden³⁷⁾. Es kann jedoch auch die Addition an $\alpha\delta$ -Stellung und an beiden Doppelbindungen stattfinden³⁸⁾, wobei der Kohlenwasser-

³⁵⁾ F. Straus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3279 (1904); vergl. die Erklärung für das „stufenweise Reagiren“ bei W. Herz, Chem. Verwandtschaftslehre, Seite 51, in Ahrens' Sammlung von Vorträgen (1903).

³⁶⁾ Neelmeier, Dissertation Halle 1902.

³⁷⁾ Diese Annalen **294**, 298 (1897); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2339 (1903).

³⁸⁾ Rosenheim und Levy setzen voraus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3662 [1904]), dass bei Ketonen wie Cinnamylidenacetophenon, Cinnamylidenbenzalacetone und Dicinnamylidenacetone die Zahl der addirten Säure- bzw. Salz-moleküle mit der Zahl der Kohlenstoff-doppelbindungen übereinstimmen müsste, wie wir es für Dibenzalacetone nachgewiesen haben. Eine solche Voraussetzung widerspricht jedoch dem, was man von den Cinnamylidenketonen kennt, und es ist daher begreiflich, dass die erwartete Uebereinstimmung thatsächlich nicht besteht. Wir entnehmen auch aus diesem Ergebniss, dass die Säuremoleküle bei den Cinnamylidenketonen zunächst an die Kohlenstoffdoppelbindung treten und nicht an das Carbonyl; vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1477, 1480 und 3532 (1904).

stoffrest nach Versuchen mit aliphatischen und aromatischen ungesättigten Säureestern wesentlich mitwirkt. Beim aromatischen zweifach ungesättigten Säureester ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{R}$) tritt der Malonesterrest an die β -Stelle, beim aliphatischen ($\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{R}$) an die δ -Stelle.

Den Einfluss, welchen der positiv-negative Gegensatz innerhalb der Addenden auf deren Stellung an α -ungesättigten Säureestern ausübt, hat Michael³⁹⁾ dargethan und in jüngster Zeit sind darüber von W. Hinrichsen⁴⁰⁾ interessante Untersuchungen ausgeführt worden. Vor mehr als 50 Jahren vertrat Brodie⁴¹⁾ bereits die Ansicht, dass die chemischen Reactionen die Folge einer „chemischen Differenz“ innerhalb und ausserhalb der Moleküle seien.

Versucht man tiefer in das „Zusammenwirken“ einzudringen, so stösst man auf Schwierigkeiten, deren Ueberwindung mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht möglich ist, vor allem deswegen, weil man die verschiedenen Factoren nicht auseinander halten und unterscheiden kann. Unter den Factoren beanspruchen die räumlichen Verhältnisse ihrer Natur nach einen besonderen Platz. Die Nothwendigkeit der Unterscheidung der positiv-negativen Verhältnisse von dem verschiedenen Sättigungszustande wurde in diesen Annalen **320**, 99 (1902) ausführlich begründet. In dem Sättigungszustande⁴²⁾ liegen aber mindestens zwei Grössen, nämlich Quantität und Capacität der Energie, von denen die positiven und negativen Verhältnisse bezw. die Intensitätsdifferenzen abhängen.

³⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **37**, 523 (1888).

⁴⁰⁾ Diese Annalen **336**, 168 und 323 (1904).

⁴¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1850, 248.

⁴²⁾ Ohne Theorie und Valenzbegriff ist der verschiedene Sättigungszustand durch Additionsreactionen ebenso exact zu bestimmen, wie die Löslichkeit einer Substanz durch Löslichkeitsbestimmungen. Zur *Definition des Sättigungszustandes* gehören also Angaben, gegen welchen zweiten Körper der zu untersuchende Körper gesättigt bezw. ungesättigt ist, ferner Angabe von Temperatur und

Verbindungen der Aldehyde mit Halogenwasserstoff.

Bearbeitet mit C. Siebert.

Um den Vergleich mit den ungesättigten Ketonen zu ermöglichen, haben wir Aldehyde, Ketone und ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoff geprüft⁴³⁾.

Dass Aldehyde sich mit Halogenwasserstoff verbinden, ist seit langem bekannt. H. Schiff⁴⁴⁾ erwähnt gelegentlich eine Verbindung von Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff, die sich jedoch nicht in fester Form isolieren liess. Wir haben das *Monohydrobromid des Benzaldehyds, die Monohydrochloride und Monohydrobromide des Anisaldehyds, Piperonals, Chlorals und Bromals* in fester krystallisierter Form erhalten und analysiert. Zimmtaldehyd giebt bei -19° mit Bromwasserstoff anfangs ein kaum gefärbtes, festes Hydrobromid, dann verharzt er zu einer dunkelrothen Masse.

In ihrer Zusammensetzung entsprechen die Monohydrohaloide den Phosphorsäureverbindungen ($1 \text{ Aldehyd} + 1 \text{ H}_3\text{PO}_4$) von Raikow und Schtarbanow⁴⁵⁾, den Verbindungen mit Antimonpentachlorid ($1 \text{ Aldehyd} + 1 \text{ SbCl}_5$) von Rosenheim und Stellmann⁴⁶⁾ und den Quecksilberhaloïden von R. Stollé⁴⁷⁾.

bei Gasen Druck. Wahrscheinlich kennt man in einigen Säureverbindungen von Anilinosäuren auch *übersättigte Verbindungen*.

⁴³⁾ Entsprechend den vergleichenden Untersuchungen über Natriummalonester; diese Annalen **294**, 298 (1897); **320**, 66 (1902). Die Zusammenstellung von Malonester mit Halogenwasserstoff (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3187 [1900]) geschieht auf Grund der Charakterisirung des Malonesters als echte einbasische Säure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 268 [1903] und diese Annalen **339**, 41 [1905]).

⁴⁴⁾ Diese Annalen **154**, 346 (1870); Beilstein, Handbuch III, 5.

⁴⁵⁾ Chemiker-Zeitung **25**, 1135 (1901).

⁴⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3379 (1901).

⁴⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1591 (1902).

Ein Mol. Aldehyd verbindet sich mit *einem* Mol. Säure oder Salz. Die Zahl der Halogenwasserstoffmoleküle entspricht innerhalb weiter Temperaturgrenzen diesem durch das Carbonyl bedingten Maximum und ist wie bei den ungesättigten Ketonen⁴⁸⁾ unabhängig von der Zahl der Phenolsauerstoffe OCH_3 am aromatischen Kern. In der Farbe ist ein Einfluss des Phenolsauerstoffes wie bei den ungesättigten Ketonen deutlich zu erkennen, insofern die Hydrohaloide des Benzaldehyds und Anisaldehyds farblos, die des Piperonals und Vanillins citronengelb gefärbt sind. Die tiefrothen bezw. violettrothen bis schwarzen Färbungen der Hydrohaloide der ungesättigten Benzal-, Fural- und Anisalketone fehlen jedoch bei den Aldehyden und Ketonen (Benzophenon, Acetophenon), und man muss daraus schliessen, dass der Carbonylsauerstoff im Verein mit dem aromatischen Rest nicht im Stande ist, die intensiven Färbungen hervorzurufen, wie die *Kohlenstoffdoppelbindung* mit dem aromatischen Rest. Auch mit concentrirter Schwefelsäure geben die von uns geprüften Aldehyde und Ketone, soweit sie nicht mit concentrirter Schwefelsäure in braune harzige Substanzen verwandelt werden, höchstens gelb gefärbte Additionsproducte. Die von Dumas und Peligot⁴⁹⁾ entdeckte Salpetersäureverbindung des Zimmtaldehyds krystallisirt in *weissen*⁵⁰⁾ Blättchen.

In ihrer Art gehören die Hydrohaloide zu den Additionsproducten \mathfrak{A} ; sie bilden sich auch bei tiefen Temperaturen mit sehr grosser Geschwindigkeit und zerfallen mit Wasser sogleich in die Componenten. Die bekannten Additionsproducte der Aldehyde mit Cyanwasserstoff und Natriumbisulfit gleichen dagegen mehr den \mathfrak{B} -Producten.

Bei tiefer Temperatur nehmen die aromatischen Hydrohaloide *ein zweites Molekül* Halogenwasserstoff auf ohne weitere Farbänderung. Da Chloral und Bromal diese Eigenschaft

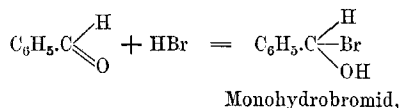
⁴⁸⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1475 (1903).

⁴⁹⁾ Diese Annalen **14**, 65 (1835).

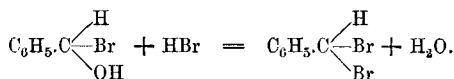
⁵⁰⁾ Mulder, diese Annalen **34**, 167 (1840).

nicht haben, so beruht die Aufnahme des zweiten Moleküls auf dem aromatischen Rest, doch lässt sich nicht sagen, ob das Aryl nach aussen direct activ oder indirect auf die anliegende Aldehydgruppe reactiv wirkt. Mit der von uns ermittelten Thatsache, dass die symmetrischen doppelt ungesättigten Ketone zwei Mol. Halogenwasserstoff stufenweise unter zweimaliger Farbänderung addiren, hat das Verhalten der Aldehyde keine Aehnlichkeit, wohl aber mit dem Umstande, dass auch die ungesättigten Ketone bei tiefer Temperatur mehr Halogenwasserstoff addiren, als dem Maximum von Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl entspricht⁵¹⁾. Da das Benzol selbst sich bekanntlich mit Pikrinsäure⁵²⁾ verbindet und nach unseren Beobachtungen bei -75° auch mit Chlorwasserstoff, so ist nicht ausgeschlossen, dass der Halogenwasserstoff an Kohlenstoffdoppelbindung bzw. Carbonyl und ausserdem am Benzolkern haften bleibt. Krystallisirtes Benzalbromid reagirt bis -20° nicht mit Bromwasserstoff.

Bezüglich der Constitution liegt kein Grund vor, den Monohydrohaloiden eine andere Formel zuzuweisen, als den Hydrocyaniden, den Bisulfiten oder Ammoniakverbindungen der Aldehyde. Wichtig ist in der Hinsicht, dass *Benzaldehyd mit Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur in Benzalbromid übergeht*, wie wir gefunden haben. Der Benzaldehyd reagirt hier wie ein Metalloxyd mit Bromwasserstoff. Zuerst entsteht ein basisches Salz,



welches dann unter Wasseraustritt das normale Salz giebt:



⁵¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1647 (1904).

⁵²⁾ Fritzsche, diese Annalen **109**, 247.

Annalen der Chemie **341**. Bd.

Die Reaction entspricht auch der Entstehung von Alkyldenbismalonester oder Alkyldenbisacetessigester und ähnlichen Verbindungen aus Aldehyden nach Claisen oder der Acetalbildung aus Aldehyden und Alkoholen.

Verschiedenheiten, die sich hauptsächlich in Intensitätsdifferenzen zwischen den Hydrohaloiden, Hydrocyaniden und Ammoniakverbindungen der Aldehyde zeigen, liegen ausserhalb des Bereichs der Structurtheorie. Die Addenden Ammoniak und Cyanwasserstoff mit kleiner Innendifferenz haften im Vergleich zu dem lose sitzenden Halogenwasserstoff auffallend fest am Carbonyl der Aldehyde, während bei Additionen zu Aminen umgekehrt die Addenden mit kleiner Innendifferenz gar nicht bzw. sehr lose, und der Halogenwasserstoff mit seiner grossen Innendifferenz fester hängen bleibt.

*Benzaldehyd-Monohydrobromid*⁵³⁾.

1—2 ccm Benzaldehyd werden in einer Salz-Eis-Mischung gut gekühlt und bei -19° mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt. Das zähflüssige Oel erstarrt nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde zu einer fast farblosen Krystallmasse (Krystallblätter) des Monohydrobromids. Die Verbindung verliert den Bromwasserstoff sehr rasch an der Luft und zerfliesst. Durch Wasser wird sie sofort zerlegt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_6O.HBr$	
HBr	43,3	42,5

Aus der mit Barytwasser titrirten Flüssigkeit wurden mit essigsauerm Phenylhydrazin 51 pC. statt der theoretischen Menge 56,7 pC. Benzaldehyd abgeschieden.

⁵³⁾ Ueber die *analytischen Methoden*, die bei diesen und den folgenden Versuchen benutzt wurden, vergl. Ber. d. deutsch. chem. **36**, 1472 und 3332 (1903); **37**, 1650 (1904). Bei tieferen Temperaturen wurde der getrocknete Halogenwasserstoff durch ein leeres, in der Kältemischung stehendes Gefäss geleitet, bevor er mit der Substanz in Berührung kam. Sämmtliche Versuche wurden unter gewöhnlichem Druck ausgeführt.

Anisaldehyd-Hydrochloride.

Anisaldehyd erstarrt bei Berührung mit Chlorwasserstoffgas sehr leicht, schon bei Zimmertemperatur zu nadelförmigen Krystallen des *Monohydrochlorids*. Um eine Braunfärbung zu vermeiden, wurde Chlorwasserstoff bei 0° bis — 5° übergeleitet. Die krystallinische, wenig bräunlich gefärbte Masse wurde zerrieben, nochmals mit Chlorwasserstoff gesättigt und analysirt, der Chlorwasserstoff durch Titration mit Barytwasser, der Anisaldehyd durch Ausfällung mit essigsauerm Phenylhydrazin und durch Wägung des im Vacuum getrockneten Phenylhydrazons.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_8H_8O_2.HCl$				
HCl	21,2	19,0	20,4	20,6	21,6
$C_8H_8O_2$	78,8	78,5	77,0	—	—

Bei — 15° bis — 75° verbindet sich das Monohydrochlorid während 3—5 stündigen Ueberleitens von Chlorwasserstoff ohne Farbänderung mit einem zweiten Mol. Chlorwasserstoff. Bei — 75° wird der Aldehyd vorübergehend klebrig, dann fest und schliesslich zu einer weissgrauen Masse.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_8O_2.2 HCl$		
HCl	34,9	34,1	35,7

Auch nach mehrstündigem Ueberleiten von Chlorwasserstoff entstehen keine Hydrochloride der Art B. Das Gleiche gilt für die folgenden Aldehyd-Hydrohaloide.

Anisaldehyd-Monohydrobromid.

Das Hydrobromid fällt in nahezu farblosen Krystallen (Nadelbüschel) aus bei Zusatz von Bromwasserstoff-Eisessig zu einer Lösung des Aldehyds in Eisessig oder auch beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Petrolätherlösung des Aldehyds. Es zerfliesst jedoch beim Abfiltriren und Auswaschen so rasch, dass es nicht zur Analyse zu bringen ist. Beim Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoff über den Aldehyd bei — 19° erhält man eine etwas bräunliche Krystallmasse des Hydrobromids.

	Berechnet für $C_8H_8O_2 \cdot HBr$	Gefunden
HBr	37,3	37,9
$C_8H_8O_2$	62,7	60,0

Piperonal-Hydrochloride.

Piperonal addirt zwischen Zimmertemperatur und -15^0 ein Mol. Chlorwasserstoff. Das Monohydrochlorid ist gefärbt, was man beim Piperonal und ebenso beim Vanillin besonders deutlich sehen kann, da diese Aldehyde sich bei längerer Berührung mit Halogenwasserstoff nicht braun färben.

	Berechnet für $C_8H_8O_2 \cdot HCl$	Gefunden		
		bei $+13^0$	0^0	-15^0
HCl	19,6	20,6	19,3	18,5

Beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff bei -75^0 bleibt die gelbe Farbe unverändert, obgleich ein zweites Molekül HCl aufgenommen wird. Die Masse wird vorübergehend klebrig.

	Berechnet für $C_8H_8O_2 \cdot 2 HCl$	Gefunden	
		bei -75^0	
HCl	32,7	34,9	31,3

Die Additionstemperatur für das zweite Molekül Chlorwasserstoff liegt beim Piperonal tiefer als beim Anisaldehyd, eine Beobachtung, die auch bei den ungesättigten Ketonen, Anisalacetophenon und Piperonalacetophenon, Dianisalaceton und Dipiperonalaceton gemacht wurde.

Piperonal-Monohydrobromid.

Das Hydrobromid fällt in gelben, prismatischen Krystallen aus beim Einleiten von Bromwasserstoff in Lösungen des Aldehyds in Eisessig, Petroläther, Benzol, Phosphortribromid u. a. Es ist an der Luft etwas beständiger als das Anisaldehydhydrobromid. Beim kurzen Erwärmen mit Phosphortribromid und Bromwasserstoff auf 90^0 geht das Hydrobromid in Lösung und krystallisirt beim Erkalten nicht wieder unverändert aus (im Gegensatz zu dem Benzalacetophenonhydrobromid B, welches von Phosphortribromid unter den gleichen Bedingungen kaum

verändert wird). Das citronengelbe Pulver, das man durch vierstündiges Ueberleiten von Bromwasserstoff über gepulvertes Piperonal bei -15° gewinnt, wurde analysirt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6O_3 \cdot HBr$	
HBr	35,1	35,4

Mit Wasser verwandelt sich das gelbe Hydrobromid sofort in farbloses Piperonal, Schmelzp. 37° .

Vanillin und Halogenwasserstoff.

Das Vanillin verbindet sich ähnlich wie Piperonal mit Halogenwasserstoff zu gelben Hydrohaloïden, bei -75° wird die gelbe Färbung ein wenig heller. Die Menge des am pulverisirten Aldehyd gefundenen Chlorwasserstoffs (14,3 pC.) entsprach zwischen $+10^{\circ}$ und -15° noch nicht einem Mol. HCl; bei -75° wurden 47 pC. HCl gefunden; titirt mit Silberlösung, weil Vanillin gegen Barytwasser sauer reagirt.

Chloral-Monohydrochlorid.

Wasserfreies Chloral verbindet sich mit Halogenwasserstoff bei -15° sofort zu weissen, krystallinischen Monohydrohaloïden. Während sechs- bis siebenstündigen Ueberleitens von Halogenwasserstoff in der Kälte bei -15° und -75° wird das Chloral höchstens spurenweise polymerisirt. Die krystallinischen Hydrohaloïde zerfallen mit kaltem Wasser unter Abscheidung von öligem Chloral, welches dann allmählich in Lösung geht. Hervorzuheben ist, dass das Monohydrochlorid des Chlorals bei -75° nicht ein zweites Molekül Chlorwasserstoff aufnimmt wie Anisaldehyd und Piperonal. Der Halogenwasserstoff wurde sofort nach Zerlegung des Hydrochlorids durch Eiswasser mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumbicarbonatlösung und Methylorange als Indicator titirt.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_2HOCl_3 \cdot HCl$	bei -15°	bei -75°
HCl	19,9	19,5	<u>21,1</u> 18,5
Cl	77,2	75,2	— —

Von den Polymerisationsproducten des Chlorals addirt das gewöhnliche Metachloral bei -15° nach sechsständigem Ueberleiten fast keinen Chlorwasserstoff (2,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung für 1 g Substanz). An dem von S. Gärtner entdeckten, durch heisses Wasser leicht zerlegbaren, festen Parachloral⁵⁴⁾ befand sich unter den gleichen Bedingungen etwas mehr, etwa 1 pC. Chlorwasserstoff.

Chloral-Monohydrobromid.

Weisses, krystallinisches Pulver bei -15° . Die Additionstemperatur liegt höher als beim Hydrochlorid.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2HOCl_3 \cdot HBr$	
HBr	35,5	36,0

Bromal-Monohydrobromid.

Gleicht den vorher genannten Hydrohaloiden.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2HOBr_3 \cdot HBr$	
Br	88,4	90,1 88,6

Es dürfte von Interesse sein, das Verhalten des *wasserfreien Formaldehyds* bei tiefer Temperatur gegen Halogenwasserstoff zu prüfen. Ueber die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf wässrige Formaldehydlösung liegen mehrere Untersuchungen vor, namentlich von Litterscheid⁵⁵⁾.

Benzalbromid aus Benzaldehyd und Bromwasserstoff.

Die besten Ausbeuten an Benzalbromid erhält man bei Anwendung von Benzaldehyd, der aus der Bisulfitverbindung frisch dargestellt und rectificirt ist. 30 g Aldehyd werden mit Eis gekühlt und mit Bromwasserstoff durch fünf bis sechsständiges Einleiten gesättigt. Die Reaction ist bei Zimmertemperatur nach zwei bis drei Tagen so weit vorgeschritten,

⁵⁴⁾ Viferal, Therapeut. Monatshefte, März 1905. Eine Probe der neuen Verbindung verdanken wir Herrn Gärtner.

⁵⁵⁾ Diese Annalen **316**, 157 (1901); **334**, 1 (1904).

dass aus 20 g Benzaldehyd 5—7 g Benzalbromid abgeschieden werden konnten. Die Lösung bleibt zweckmässiger drei Wochen im verschlossenen Gefäss stehen. Die braunrothe, syrupdicke Flüssigkeit wird unter Zusatz von Aether durch Schütteln mit Wasser und Bisulfidlösung vom Bromwasserstoff und unverändertem Benzaldehyd befreit. Beim Destilliren des im Aether bleibenden Oels unter vermindertem Druck erhält man 18 g Benzalbromid, das bei 119—124° (Aussentemperatur 160° bis 170°) unter 20—25 mm Druck übergeht, aus 30 g Aldehyd. Abgesehen von 1—2 g harzigem Rückstand sind andere Reactionsproducte nicht vorhanden. Zur Analyse wurde das Benzalbromid noch einmal im Vacuum destillirt.

	Berechnet für $C_7H_5Br_2$	Gefunden		
C	33,6	32,5	—	—
H	2,4	2,5	—	—
Br	64,0	63,0	64,7	64,5

Nach Michaelson und Lippmann⁵⁶⁾ siedet Benzalbromid bei 130—140° unter 20 mm Druck, nach Curtius und Quedenfeld⁵⁷⁾ bei 156° unter 23 mm Druck. Da diese Zahlen beträchtlich von den unsrigen abweichen, so haben wir Benzalbromid durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Phosphor-pentabromid im Wasserbade dargestellt und durch Destillation im Vacuum vom Phosphoroxybromid befreit. Der Siedepunkt der beiden Präparate wurde in denselben Gefässen übereinstimmend bei 105—107° unter 12—15 mm Druck beobachtet; (Benzylbromid 80—83° bei 15 mm Druck). Durch Abkühlen auf —15° und Einleiten weniger Blasen trocknen Bromwasserstoffs erstarrt das Benzalbromid krystallinisch; Schmelzpunkt der verschiedenen Präparate 4—5° und 3°. Es hat einen viel weniger stechenden Geruch als Benzylbromid. Von Wasser und Sodalösung wird es sehr allmählich, etwas rascher von Silberlösung zersetzt. Das krystallisirte Benzalbromid nimmt

⁵⁶⁾ Jahresber. d. Chem. 1865, 550.

⁵⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **58**, 389.

bei — 19° keinen Bromwasserstoff auf; 1,5 g erforderten zwei bis drei Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Natriumbicarbonatlösung. Ein Theil des von der Reaction mit Bromwasserstoff stammenden Benzalbromids wurde zur Identificirung mit Wasser und Calciumcarbonat in Benzaldehyd und dieser in Benzalphenylhydrazon verwandelt.

Durch directe Destillation des mit Bromwasserstoff gesättigten technischen Benzaldehyds, 150 g, im Vacuum erhält man nach fünfwöchigem Stehen etwa 25 g Benzalbromid und 2—3 g eines höher siedenden, mit Krystallen vermengten Oels.

Aus Chlorwasserstoff und Benzaldehyd bildet sich unter den gleichen Reactionsbedingungen kaum Benzalchlorid. 30 ccm Aldehyd hinterliessen nach einmonatlichem Stehen mit Chlorwasserstoff und nach Entfernung des Aldehyds mit Natriumbisulfit 0,4 g braunes, chlorhaltiges Oel. Auch entsprechende Versuche mit Chloral und Bromwasserstoff waren ohne Ergebniss.

Aromatische Ketone und Halogenwasserstoff.

(Bearbeitet mit *C. Siebert*.)

Das Additionsgebiet der Ketone liegt bei niederer Temperatur und ist enger als das der anderen Carbonylverbindungen. Von bekannten Additionsproducten seien die von Volhard beschriebenen Verbindungen mit Quecksilberchlorid⁵⁸⁾, dann die Verbindungen mit Aluminiumbromid von Kohler⁵⁹⁾, mit Antimonpentachlorid von Rosenheim⁶⁰⁾, mit Phosphorsäure von Klages und Allendorf⁶¹⁾, mit Pikrinsäure von v. Goedike⁶²⁾ genannt.

⁵⁸⁾ Diese Annalen **267**, 185 (1892).

⁵⁹⁾ Amer. chem. Journ. **24**, 389; **27**, 250.

⁶⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3377 (1901); **36**, 1833 (1903); **37**, 3662 (1904).

⁶¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1300 (1898); **32**, 1557 (1899).

⁶²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3046 (1893).

Viele Mono- und Diketone reagieren bei Zimmertemperatur und bei 0° nicht mit Halogenwasserstoff. Das Carbonyl der Ketone ist auch gegen Natriummalonester⁶³⁾ und andere Agentien sehr viel weniger activ als das der Aldehyde. Aus einer kochenden Lösung von Benzophenon z. B. und Natriummalonester in Benzol krystallisirt beim Erkalten das Salz in haarfeinen Gebilden aus, ohne Benzophenon mitzunehmen⁶⁴⁾, wie es beim Dimethylpyron geschieht.

Die Resultate unserer Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Grössere Mengen Halogenwasserstoff sind in Procenten, kleinere in Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ n-Lösung für 1 g Substanz angegeben. Nur im ersteren Falle nehmen wir an, dass eine Reaction eingetreten ist.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

	Dauer der Einwirkung in Stunden	Temperatur	Halogen- wasserstoff pC.	für 1 g Subst. $\frac{1}{10}$ n-Lösung ccm	Farbe
Benzophenon	3	— 75°	56	—	nahezu farbloses Oel
Acetophenon	3	— 75°	52	—	harzig schwach röthlich
Desoxy- benzoin	3	— 75°	34	—	harzig orange
Benzil ⁶⁵⁾	8	0°	—	1,8	unverändert
Benzil	3	— 75°	26	—	unverändert
Benzil	3	— 75°	27	—	unverändert
Anthra- chinon ⁶⁶⁾	3	— 75°	23	—	unverändert
Phenanthren- chinon ⁶⁷⁾	3	— 75°	16	—	roth gefärbt

⁶³⁾ Vergl. Stobbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1957 (1901).

⁶⁴⁾ Nach Versuchen von F. Spönnagel.

⁶⁵⁾ Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2 \cdot 2HCl$ 25,8 pC. HCl.

⁶⁶⁾ Berechnet für $C_{14}H_8O_2 \cdot 2HCl$ 26,0 pC. HCl.

⁶⁷⁾ Berechnet für $C_{14}H_8O_2 \cdot HCl$ 14,9 pC. HCl.

Versuche mit Bromwasserstoff.

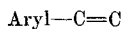
	Dauer der Einwirkung in Stunden	Temperatur	Halogen- wasserstoff pC.	für 1 g Subst. $\frac{1}{10}$ n-Lösung ccm	Farbe
Benzophenon	3	— 17°	38,3	—	kaum gefärbtes, zähflüssiges Oel
Benzophenon	3	— 10 bis — 12°	—	0,15	unverändert
Benzil	3	— 15 bis — 18°	—	0,2	unverändert
Benzoïn	3	— 15 bis — 18°	—	0,5	unverändert
Anthrachinon	3	— 15 bis — 18°	—	0,35	unverändert
Alizarin	3	— 15 bis — 18°	—	0,4	unverändert
Phenanthren- chinon	3	— 15 bis — 18°	—	1,4	unverändert
Benzoyl- aceton ⁶⁸⁾	3	— 15 bis — 18°	17,7	—	schwach röth- lich bräunlich
Benzoyl- aceton	6	— 15 bis — 18°	43,1	—	schwach röth- lich bräunlich
Benzoylacetophenon ⁶⁹⁾	3	— 15 bis — 18°	39,3	—	gelbes Pulver
	6—7	— 15 bis — 18°	49,7	—	gelbes Pulver

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenwasserstoff.(Bearbeitet mit *C. Siebert.*)

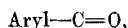
Intensiv gefärbte Additionsproducte der Art \mathfrak{A} bilden sich aus den carbonylfreien Phenoläthylenderivaten, Anethol, Iso-safrol, Asaron u. a. Der Carbonylsauerstoff der ungesättigten Ketone ist somit für die Entstehung der Färbung durch Säuren nicht wesentlich. Unsere Annahme, dass die Säuremoleküle zunächst mit der Kohlenstoffdoppelbindung der aromatischen α -un-

⁶⁸⁾ Im Rückstande ist nach dem Auswaschen mit Wasser kein HBr.⁶⁹⁾ Im Rückstande 0,06 pC. HBr.

gesättigten Ketone reagieren und nicht mit dem Carbonyl⁷⁰⁾, und dass die Färbung aus dem Zusammenwirken der Säure mit der Kohlenstoffdoppelbindung und dem aromatischen Rest⁷¹⁾ hervorgeht, erhält durch die Versuche mit den carbonylfreien Phenoläthylenderivaten eine weitere Stütze. Die Phenoläthylenderivate und α -ungesättigten Ketone werden gefärbt, weil sie beide den Rest



enthalten⁷²⁾. Die Funktion dieser Gruppe übernimmt bei einigen Aldehyden und Ketonen die Gruppe



was ja auch bei chemischen Reactionen so oft geschieht. Die am Carbonyl haftenden Säuremoleküle wirken bei weitem nicht so stark auf die Färbung ein, als die an der Kohlenstoffdoppelbindung stehenden:

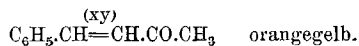
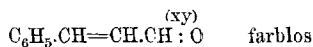
$\text{C}_6\text{H}_5.\overset{(\text{xy})}{\text{CH}}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$	gelb bis orange
$\text{C}_6\text{H}_5.\overset{(\text{xy})}{\text{CH}}:\text{O}$	farblos
$\text{C}_6\text{H}_5.\overset{(\text{xy})}{\text{CO}}.\text{C}_6\text{H}_5$	farblos
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4.\overset{(\text{xy})}{\text{CH}}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$	orange bis roth
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4.\overset{(\text{xy})}{\text{CH}}:\text{CH}.\text{CO}.\text{OCH}_3$	schwach gelb
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4.\overset{(\text{xy})}{\text{CH}}:\text{CH}.\text{CH}_3$	gelb
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4.\overset{(\text{xy})}{\text{CH}}:\text{O}$	farblos.

Im Zimmtaldehyd steht eine Aethylenbindung neben dem Carbonyl und trotzdem sind die Säureverbindungen wenigstens anfangs *nicht gefärbt*, weil beim Zimmtaldehyd das Carbonyl, bei den ungesättigten Ketonen aber die Kohlenstoffdoppelbindung mit der Säure reagirt:

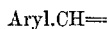
⁷⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1470 (1903).

⁷¹⁾ Vergl. Phoron und Mesityloxyd, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3536 (1903).

⁷²⁾ Oder Furyl-C=C, Aryl.C=C-C=C, Aryl-N= u. a.



Wie weit der Wasserstoff der Gruppe

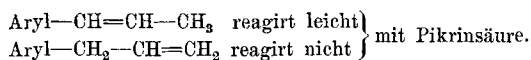


von Einfluss ist, wird die Fortsetzung der Untersuchung zeigen.

Bezüglich der Bildung der Additionsproducte \mathfrak{A} gilt für die Kohlenwasserstoffe dasselbe, was wir für die aromatischen Ketone sagten. Das Bindungsvermögen für Halogenwasserstoff \mathfrak{A} ist bei aromatischen Kohlenwasserstoffen viel geringer als bei den analogen $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen. Da beim Natriummalonester, welcher unzweifelhaft mit der Kohlenstoffdoppelbindung der α -ungesättigten Ketone reagiert, beinahe die gleichen Verhältnisse bestehen — das Salz reagiert nicht mit Phenoläthylenderivaten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, kaum mit Ketonen, sehr leicht mit Aldehyden und α -ungesättigten Ketonen — so darf man auch aus diesem Grunde dem Halogenwasserstoff \mathfrak{A} seinen Platz an der Kohlenstoffdoppelbindung der α -ungesättigten Ketone anweisen.

Bei Zimmertemperatur geben die Propenylverbindungen Anethol, Isosafrol, Isoapiol, Isomethyleugenol und Asaron hellrothe bis braune Lösungen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. Die Färbung tritt aber erst nach einigen Minuten ein und rührt wohl von Polymerisationsproducten her. Die entsprechenden Allylverbindungen gaben erst nach mehrstündigem Stehen deutliche Färbungen. Mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Chloroform oder Benzol und mit Quecksilberchlorid in Essigester entstehen keine Färbungen. Bei -75° wird durch Chlorwasserstoffgas oder durch flüssigen Bromwasserstoff Safrol und Isosafrol gelb, Apiol gelb, Isoapiol tief roth, Asaron braunroth, Anethol citronengelb, Methyleugenol und Isomethyleugenol gelb bis röthlichgelb gefärbt. Bei -75° tritt die Reaction sofort bei Berührung mit Halogenwasserstoff ein.

Die Versuche sind insofern wenig befriedigend, als die Additionsproducte sich nicht isoliren lassen. Die genannten Aethylenderivate werden durch Halogenwasserstoff zu leicht polymerisirt. Hier sind die Untersuchungen von Ampola⁷³⁾ und namentlich von Bruni⁷⁴⁾ und seinen Mitarbeitern über die *Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe* von hervorragendem Werthe. Bruni und Tornani haben gezeigt, dass gefärbte Verbindungen mit Pikrinsäure nur aus den Aethylen-derivaten entstehen, welche die Kohlenstoffdoppelbindung in α -Stellung zum Aryl haben:



Das Aryl wirkt hier in ähnlicher Weise reactiv auf die α -Kohlenstoffdoppelbindung, wie das Carbonyl bei Natriummalon-esteraddition. Die gut krystallisirenden Pikrate der Propenyl-aryle sind intensiv gefärbt: Anethol carminroth, Isomethyleugenol rothbraun, Isosafrol leuchtend roth, Isoapiol rothbraun, Asaron braunschwarz. Die Färbungen erscheinen schon mit Lösungen von Pikrinsäure in Benzol, Toluol oder absolutem Alkohol. Die Producte zerfallen mit Wasser und Alkohol in die Componenten. Eine Polymerisation findet nach unseren Beobachtungen durch die Verbindung mit Pikrinsäure nicht statt. Aus den Untersuchungen von Bruni folgt weiter, dass der Phenolsauerstoff wie bei den ungesättigten Ketonen zwar die Färbung und das Haftvermögen der Säure stark beeinflusst, aber nicht die Zahl der Addenden. Auf jede Aethyldoppelbindung kommt, gleichgültig ob ausserdem ein, zwei oder drei Sauerstoffe vorhanden, *ein* Mol. Pikrinsäure. Auch Pikrylchlorid und Trinitrobenzol geben nach Bruni mit Kohlenwasserstoffen stark gefärbte Verbindungen. Gefärbte Pikrate, z. B. von Anthracen⁷⁵⁾, Phenanthren⁷⁶⁾, sind vordem mehrfach dargestellt

⁷³⁾ Gazz. chim. ital. **24**, 382 (1894).

⁷⁴⁾ Gazz. chim. ital. **28**, 71 (1898); Chem. Centralbl. 1904, II, 954.

⁷⁵⁾ Berthelot, Bull. Soc. chim. **7**, 33.

⁷⁶⁾ Fittig und Ostermayer, diese Annalen **166**, 363; Gräbe, ebenda **167**, 137.

worden. Ein orangerotes Pikrat des Diphenylbutadiëns erwähnt J. Thiele⁷⁷⁾.

Benzol und Chlorwasserstoff.

Leitet man bei -15° trocknen Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff über gepulvertes Benzol, so findet eine Reaction nicht statt. Bei -75° verflüssigt sich das Benzol mit Chlorwasserstoff allmählich während 10—20 Minuten zu einer wasserhellen, beweglichen Flüssigkeit, in welcher bei verschiedenen Versuchen 58, 51 und 53 pC. Chlorwasserstoff gefunden wurden. Obgleich nicht anzunehmen ist, dass die Flüssigkeit eine einheitliche chemische Verbindung ist, so verdient doch bemerkt zu werden, dass eine Verbindung von Benzol mit drei Mol. Chlorwasserstoff 58,4 pC. HCl enthalten würde. Die Flüssigkeit erstarrt beim Umgiessen sofort unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoff zu krystallisirtem Benzol.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

	Dauer der Einwirkung in Stunden	Temperatur	Halogen- wasserstoff pC.	für 1 g Subst. $\frac{1}{10}$ n-Lösung cem	Farbe
Diphenyl	3	-75°	—	3,2	unverändert
Diphenylbutadiën	3	-75°	5,6	—	unverändert
Stilben	3	-75°	—	2,4	unverändert
Naphtalin	3—4	-75°	—	6,0	unverändert
Anthracen	3	-75°	—	2,0	unverändert
Phenanthren	3	-75°	1,2 (?)	—	unverändert
Triphenylmethan ⁷⁸⁾	3	-75°	3,8 (?)	—	gelbes Pulver
Dibiphenyläthen	5	$+20^{\circ}$	—	0,2	unverändert

⁷⁷⁾ Diese Annalen **306**, 199 (1899).

⁷⁸⁾ Die *Färbung des Triphenylmethans durch Halogenwasserstoff* bei -75° kommt nicht von einer Verunreinigung durch Anthracen,

Versuche mit Bromwasserstoff.

	Dauer der Einwirkung in Stunden	Temperatur	Halogen- wasserstoff pC.	für 1 g Subst. $\frac{1}{10}$ n-Lösung ccm	Farbe
Diphenyl- butadiën ⁷⁹⁾	3	— 15° bis — 18°	3,8	—	unverändert
Stilben ⁸⁰⁾	3	— 15° bis — 18°	—	2,5	unverändert
Naphtalin	3	— 15° bis — 18°	—	0,3	unverändert
Anthracen	3	— 15° bis — 18°	—	0,4	unverändert
Phenanthren	3	— 15° bis — 18°	—	0,4	unverändert
Diphenyl- methan	3	— 15° bis — 18°	—	0,6	sintert etwas zu- sammen
Triphenyl- methan	3	— 15° bis — 18°	—	0,5	unverändert
Dibiphenyl- äthen	3	— 15° bis — 18°	—	0,65	unverändert

Versuche mit Jodwasserstoff.

Naphtalin	3	0°	—	0,2	schwach bräun- lich
Anthracen	3	0°	—	0,5	schwach bräun- lich
Phenanthren	3	0°	—	1,2	sehr schwach bräunlich
Dibiphenyl- äthen ⁸¹⁾	3	0°	—	3,5	unverändert
Diphenyl- methan	3	0°	—	3,2	unverändert
Triphenyl- methan	3	0°	—	4,0	schwach bräun- lich

Die Färbungen durch Jodwasserstoff entstehen durch ge-
ringere Jodausscheidung. Versuche mit Ketonen und Jodwasser-

denn letzteres wird unter den gleichen Bedingungen nicht gelb
gefärbt.

⁷⁹⁾ Nach Zerlegung mit Wasser im Rückstande gefunden 6,4 pC. HBr.

⁸⁰⁾ Im Rückstande kein HBr.

⁸¹⁾ Im Rückstande kein HJ.

stoff liessen sich wegen zunehmender Zersetzung des Jodwasserstoffs nicht durchführen.

Beim Einleiten von *Jodwasserstoff* in Lösungen von *Dibenzalaceton*, *Dianisalaceton*, *Anisalacetophenon* u. a. entstehen anfangs braune Niederschläge, die sich jedoch dann sogleich schwarz färben. Die schwarzen, in Nadeln krystallisirenden Endproducte enthalten nach Versuchen von Gustav Meyer, auch wenn man nur wenige Minuten Jodwasserstoff einwirken lässt und das Product möglichst rasch zur Analyse bringt, stets viel *Jod neben Jodwasserstoff*.

Pikrinsäure und α -ungesättigte Ketone.

(Bearbeitet mit C. Siebert.)

Beim Zusammenbringen von Pikrinsäurelösungen mit Benzal-, Anisal-, Piperonalacetophenon werden *zwei* Mol. Säure addirt. Sogar aus einer Lösung von einem Mol. Piperonalacetophenon und einem Mol. Pikrinsäure in absolutem Alkohol krystallisirt bei 0° und 30° das Bispikrat neben unverändertem Keton aus. Auch das Anisalpinakolin, welches nur *einen* aromatischen Rest enthält, verbindet sich mit zwei Mol. Pikrinsäure. Da wir bei früheren Versuchen zur Darstellung eines Monoxims aus Benzalpinakolin gefunden haben, dass selbst bei Gegenwart eines Ueberschusses von Keton sogleich zwei Mol. Hydroxylamin⁸²⁾ zum Oxaminoxim aufgenommen werden, so kann man die beiden Moleküle Pikrinsäure gleichfalls der Kohlenstoffdoppelbindung und dem Carbonyl zuschreiben. Es ist aber auch möglich, dass jeder der zwei Kohlenstoffe an der Kohlenstoffdoppelbindung (wie ungesättigter Stickstoff) sich mit einem Mol. Säure verbindet.

Aus Dipiperonalaceton haben wir ein Monopikrat erhalten. Alle Pikrinsäureverbindungen gehören zur Art \mathcal{H} .

⁸²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2270 (1897).

*Anisalacetophenon*⁸³⁾.

Aus der röthlichgelben Mischung von 1,19 g Keton, gelöst in 40 ccm absolutem Alkohol und 50 ccm absolut alkoholischer Pikrinsäurelösung (45 g im Liter) krystallisiren während einiger Stunden bei Zimmertemperatur orangefarbige Nadeln aus; 1,8 g; Schmelzpunkt etwa 87°. Durch Zerlegung mit Wasser und Alkohol oder mit kalter Sodalösung erhält man das unveränderte Keton wieder. Zur Analyse wurden die Pikrate abgesaugt, abgepresst, aber nicht ausgewaschen, um einen Verlust an Pikrinsäure zu vermeiden, dann im Vacuum getrocknet. Die Pikrinsäure wurde mit Barytwasser und Lackmus titirt.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$	Gefunden		
	bei Anwendung von Pikrinsäure		
	2 Mol.	5 Mol.	10 Mol.
65,8	66,2	65,9	66,1

Dasselbe Pikrat scheidet sich auch aus einer Benzollösung der Componenten aus; es ist in Benzol löslicher als in Alkohol. Um die Bildung von krystallisirtem Benzolpikrat zu vermeiden, ist es besser Toluol anzuwenden.

*Piperonalacetophenon*⁸⁴⁾.

Aus 2,5 g Keton in 50 ccm absolutem Alkohol und 100 ccm absolut alkoholischer Pikrinsäurelösung. Die Mischung ist etwas stärker röthlich gefärbt, als beim Anisalacetophenon. Das in orangefarbenen Nadeln krystallisirende, wenig lösliche Pikrat fällt sehr bald aus; 5,5 g; Schmelzp. 126—128°.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$	Gefunden		
		bei Anwendung von Pikrinsäure		
		2 Mol.	5 Mol.	10 Mol.
Pikrinsäure	64,5	64,4	64,9	62,7
N	11,8	—	11,8	—

⁸³⁾ Pond, Maxwell und Norman, Chem. Centralbl. 1899, II, 1118; 1900, II, 1014.

⁸⁴⁾ v. Kostanecki und Schneider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1892 (1896).

*Cinnamylidenacetophenon*⁸⁵⁾.

Aus 2,3 g Keton in 50 ccm absolutem Alkohol, 12 g Pikrinsäure in 250 ccm absolutem Alkohol wurden 3 g Pikrat erhalten. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 115—117°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{14}O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$	
Pikrinsäure	66,2	69

*Benzalacetophenon*⁸⁶⁾.

Um ein Pikrat der Art B aufzusuchen, wurden Lösungen des Ketons mit überschüssiger Pikrinsäure in Eisessig bezw. Toluol ein bis zwei Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der erkalteten Eisessiglösung fällt mit wenig Wasser das gewöhnliche Pikrat der Art A aus. Schmelzpunkt des nicht ganz einheitlichen schwach gelben Pikrats 93—97°. Durch Wasser und andere Lösungsmittel leicht zerlegbar.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{12}O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$	
	68,8	65,2 71,4

Anisalpinakolin.

1,1 g Keton und 11 g Pikrinsäure in 150 ccm Toluol. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 157—159°. Ausbeute sehr gering.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$	
	67,8	63,0

Anisal- und *Piperonalpinakolin* wurden ebenso dargestellt wie Benzalpinakolin⁸⁷⁾. Die Anisalverbindung schmilzt nach der Destillation im Vacuum bei 34°, die Piperonalverbindung (fast farblose Nadeln aus Petroläther) bei 96°.^{87a)}

⁸⁵⁾ Scholtz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1730 (1895).

⁸⁶⁾ Claisen und Claparède, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2463 (1881); v. Kostanecki und Roszbach, ebenda **29**, 1492 (1896).

⁸⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2268 (1897).

^{87a)} Nach Versuchen von O. Rolle.

*Dipiperonalaceton*⁸⁸⁾.

Aus der rothen Lösung von 1,6 g Dipiperonalaceton und 5,5 g Pikrinsäure in 180 ccm Toluol krystallisiren beim Stehen sternförmig gruppirte, rothe Nadeln des *Monopikrats*; 2,5 g. Schmelzp. 151—153°. Durch Wasser und Spiritus zerlegbar. Zu Versuchen in absolutem Alkohol war die Löslichkeit des Ketons zu gering.

Berechnet für (C ₉ H ₇ O ₂) ₂ CO + C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	Gefunden		
	bei Anwendung von Pikrinsäure		
	5 Mol.	10 Mol.	20 Mol.
41,6	40,7	39,8	42,6

Der vorbeschriebene Fall, dass trotz eines Ueberschusses von Pikrinsäure nur *eine* Doppelbindung reagirt, darf verglichen werden mit dem Verhalten des Dibenzalacetons gegen Chlorwasserstoff, wo alle Bemühungen, das Monohydrochlorid \mathfrak{B} in ein Bishydrochlorid $2\mathfrak{B}$ zu verwandeln⁸⁹⁾, bis jetzt gescheitert sind.

Hydrohaloide des Anisalacetophenons⁹⁰⁾.

(Bearbeitet mit O. Rolle.)

Anisalacetophenon verbindet sich zwischen + 5° und — 15° mit zwei Mol. Chlorwasserstoff und bei — 15° mit zwei Mol. Bromwasserstoff der Art \mathfrak{A} . Bei + 10° bis + 18° erhält man Analysenresultate, welche *einem* Mol. Halogenwasserstoff nahe kommen⁹¹⁾; es ist jedoch möglich, dass Mischungen von Keton mit Bishydrohaloid vorliegen. Der Uebergang vom ersten zum zweiten Molekül vollzieht sich (abgesehen von einer geringen

⁸⁸⁾ Knoevenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4055 (1904).

⁸⁹⁾ J. Thiele und Straus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2375 (1903); **37**, 3277 (1904); Vorländer, ebenda **36**, 3543 (1903); **37**, 1653 und 3366 (1904).

⁹⁰⁾ Pond, Maxwell und Norman, Chem. Centralbl. 1899, II, 1118; 1900, II, 1014.

⁹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1652 (1904)

Vertiefung des schon vorhandenen Roths) ohne Farbumschlag, weil nur *eine* Kohlenstoffdoppelbindung vorhanden ist, während beim Dibenzalaceton und Dianisalaceton mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen ein doppelter Farbumschlag⁹²⁾ zu beobachten ist, vom Keton zum Monohydrobromid und von diesem zum Bishydrobromid. Auch p-Oxybenzalacetophenon⁹³⁾ nimmt zwei Mol. Halogenwasserstoff auf.

Piperonalacetophenon hat mehr Neigung, die erste, der Kohlenstoffdoppelbindung entsprechende Stufe einzuhalten; zwischen 0° und — 15° wurde 1 HCl \mathfrak{A} gefunden; die Färbung ist dunkler roth und die Additionstemperatur liegt etwas tiefer als beim Anisalacetophenon. Bei — 75° überschreiten die Ketone das für mittlere Temperaturen geltende Maximum und verbinden sich mit einer grösseren Menge Halogenwasserstoff, ohne dabei eine wesentliche Farbänderung zu erleiden.

Beim Stehen des rothen Anisalacetophenonbishydrochlorids unter Petroläther⁹⁴⁾, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, geht das Hydrochlorid \mathfrak{A} allmählich in das farblose Monohydrochlorid B über. Dieses ist unbeständiger als das Benzalacetophenonhydrochlorid \mathfrak{B} . Mit Bromwasserstoff konnte ein Hydrobromid \mathfrak{B} unter den gleichen Reaktionsbedingungen aus Anisalacetophenon nicht erhalten werden.

Anisalacetophenon-bishydrochlorid \mathfrak{A}

entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über das gepulverte Keton oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Eis gekühlte Lösung des Ketons in Petroläther als rother, krystallinischer Niederschlag; Flocken, Nadeln und nach einigem Stehen dunkelrothe, tafelige Prismen.

⁹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3539 und 3543 (1903).

⁹³⁾ Bablich und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 235 (1896).

⁹⁴⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3540 (1903).

Chlorwasserstoff und gepulvertes Keton.

Zeit in Stunden	Temperatur	pC. HCl	Eigenschaften
2—3	+ 15°	11,4	zuerst harzig, dann fest u. pulverisirbar
4	+ 15°	13,3	„
2—3	+ 10°	13,2	„
3	+ 10°	18,2	„
4	+ 10°	18,4	„
2—3	+ 5°	18,3	etwas gesintert, doch nicht zerflossen
4	+ 5°	18,9	
4	0°	19,4	„
4	0°	21,7	„
4	— 5°	21,2	„
4	— 15°	20,9	nicht harzig
4	— 15°	23,0	
4	— 15°	24,3	
3	— 75°	37,1	wenig harzig.

Berechnet für	
Monohydrochlorid	Bishydrochlorid
$C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$	$C_{16}H_{14}O_2 \cdot 2HCl$
13,3	23,5

Das Verfahren des Ueberleitens über die pulverisirten Substanzen ist stets mit Fehlern behaftet; einige Theile des Ketons bleiben in der Masse unverändert, wenn man das Product nicht während der Operation pulverisiren und schütteln kann. Die oft beobachtete Verflüssigung der Producte zu harzigen Massen beruht auf der Bildung von Verbindungen oder Lösungen eigener Art und ist von einer tiefer gehenden Zersetzung des Ketons zu unterscheiden.

Bei den folgenden Versuchen wurde das rothe Hydrochlorid bei Winterkälte (— 5°) aus einer gesättigten Lösung des Ketons in leicht flüchtigem Petroläther (Siedepunkt unter 80°) im Scheidetrichter ausgefällt, bei Feuchtigkeitsabschluss filtrirt, rasch abgepresst und in gewogenes Wasser eingeschüttet. Aus der Titration des Chlorwasserstoffs, dem Gewicht des Ketons und der angewandten Substanz ergibt sich die Correctur für den anhaftenden Petroläther und dem darin enthaltenen Chlor-

wasserstoff. 100 g mit HCl gesättigter Petroläther enthielten bei -5° 1,1—0,9 g Chlorwasserstoff.

	Berechnet für	Gefunden				
	$C_{16}H_{14}O_2 \cdot 2HCl$					
HCl	23,5	19,9	22,2	22,9	21,5	21,8

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die rothen Lösungen von Dianisalaceton, Cinnamylidenacetophenon und Dibenzalcyklopentanon in Eisessig und Bromwasserstoff bez. Schwefelsäure war eine Entfärbung nicht zu beobachten; Zinkstaub wirkt reducirend und entfärbend.

Anisalacetophenon-monohydrochlorid B.

Man suspendirt 9 g gepulvertes Keton in $1\frac{1}{4}$ Liter Petroläther, sättigt bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff und lässt den Niederschlag des Bishydrochlorids (Nadeln) mit der Petrolätherlösung im verschlossenen Gefässe bei circa $+10^{\circ}$ bis $+15^{\circ}$ stehen. Zuweilen wird das rothe Hydrochlorid dabei flüssig und löst sich dann nicht auf. Während der Sommermonate misslangen die Versuche grösstentheils.

Nach einigen Tagen krystallisiren aus der gelblichen Lösung farblose Blättchen von Hydrochlorid B an Boden und Wand der Flasche aus, und nach einigen Wochen ist das Hydrochlorid A bis auf wenige grössere rothe Krystalle (mit blauer Oberflächenfarbe) verschwunden. Taucht man die verschlossene Flasche in Wasser von 35° , so zerfällt das rothe Hydrochlorid, während das weisse sich nicht so leicht auflöst, und man kann nun das weisse Hydrochlorid B von der Petroläthermutterlauge trennen. Das ausgeschiedene Hydrochlorid (2,5 g) wurde aus 100 ccm kochendem Petroläther umkrystallisirt. Glänzende Tafeln oder sechseitige, farblose Blättchen; Schmelzp. $86-88^{\circ}$ unter Zersetzung und Rothfärbung. Beim Aufbewahren färbt es sich wenig bräunlich, mit concentrirter Schwefelsäure unter Zersetzung orangeroth.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2.HCl$	Gefunden
HCl	13,3	13,8 14,0
C	69,9	69,3 69,7
H	5,5	5,7 5,6

Molekulargewicht in Benzollösung:

Berechnet	Gefunden
275	247

Aus der Petroläthermutterlauge (7,6 g) liess sich das Hydrochlorid **B** (nach Entfernung des Chlorwasserstoffs mit einem trockenen Luftstrome und nach dem Abdunsten zur Trockne) durch fractionirte Krystallisation aus kochendem Petroläther (Abkühlen bis 40°) vom Anisalacetophenon trennen.

Eine abgewogene Menge des Hydrochlorids **B** wurde mit Eisessig und Natriumacetat drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gewicht des mit Wasser und Sodalösung abgeschiedenen, getrockneten und gewogenen Anisalacetophenons betrug 88 pC., berechnet 87 pC.; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther 78°, Schmelzpunkt des Dibromids 140°.

Beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff wird das Hydrochlorid bei 0° nicht verändert; nach einiger Zeit färbt es sich sehr schwach bräunlich oder röthlich. Die farblose Lösung in Benzol färbt sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gelb und beim Abdunsten der Lösung hinterbleibt eine bei etwa 84° schmelzende Mischung von Anisalacetophenon und Hydrochlorid **B**. Aus der ebenso dargestellten Lösung mit Bromwasserstoff erhält man hauptsächlich Anisalacetophenon; Schmelzp. 76°.

Beim Schütteln mit Wasser wird das gepulverte Hydrochlorid **B** während einiger Stunden unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzt; es entsteht Anisalacetophenon, welches sich theilweise in eine halbfeste Masse verwandelt. Dies ist insofern bemerkenswerth, als das *Dibenzalacetobishydrobromid 2B* als *Paste mit Wasser* angerieben sich während eines halben Jahres *unverändert aufbewahren* lässt.

Eine Probe des Hydrochlorids wurde nach Anschütz und Montfort⁹⁵⁾ mit Cyankalium umgesetzt; glänzende Blättchen aus Wasser und Alkohol; Schmelzp. 120—122°; durch concentrirte Schwefelsäure orange gefärbt. Mit Natriumalkoholatlösung entstand in der Kälte neben Anisalacetophenon ein Oel, dessen Untersuchung noch aussteht (isomeres Anisalacetophenon?).

Lässt man eine mit Chlorwasserstoff gesättigte *ätherische* Lösung des Ketons einige Wochen stehen, so bilden sich rothe, *in Wasser lösliche* Krystalle einer neuen Verbindung, aus deren Lösung *Salpetersäure und Nitrate* einen gelben, flockigen Niederschlag ausfällen.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

	Zeit in Stunden	Temperatur	pC. HCl	Eigenschaften
Piperonal- acetophenon ⁹⁶⁾	3	+ 10°	2,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	wenig röthlich, sonst unverändert
	3	0°	11,6	dunkelrothes Pulver
	3	— 15°	10,6	dunkelrothes Pulver
	3	— 15°	14,3	dunkelrothes Pulver
	3	— 75°	31,4	anfangs harzig, dann fest
Dipiperonal- aceton	3	+ 10°	4,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	} braunschwarzes Pulver
	3	0°	3,0	
	3	— 15°	4,4	
	3	— 75°	29,8	
p-Methoxy- zimmtsäure- methylester ⁹⁷⁾	7	0°	4,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung	unverändert
	4	— 15°	4,7 ⁹⁸⁾	} sehr schwach gelb gelbes Pulver
	4	— 75°	52	
	4	— 75°	44	
p-Oxybenzal- acetophenon	7	+ 18°	—	nicht verändert, in der Kältemischung dunkelroth

⁹⁵⁾ Diese Annalen **284**, 2 (1895).

⁹⁶⁾ Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3 \cdot HCl$ 12,6 pC. HCl.

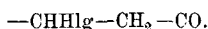
⁹⁷⁾ Dargestellt aus Anisaldehyd, Essigsäuremethylester und Natrium; Schmelzp. 89°; weisse Blättchen aus Methylalkohol, färbt sich

Versuche mit Bromwasserstoff.

	Zeit in Stunden	Temperatur	pC. HBr	Eigenschaften
Anisalaceto- phenon ⁹⁹⁾	7	+ 10°	31,1	dunkelroth, harzig, zuletzt fest
	3	0°	9,9	harzig, nicht pulverisierbar
	3	— 15°	40,0	} harzig, dann fest, gepulvert
	6—7	— 15°	42,8	
p-Oxybenzal- acetophe- non ¹⁰⁰⁾	2	+ 15°	27,2	rothes Pulver
	4 ^{1/2}	+ 15°	30,9	braunroth, gepulvert
	6	+ 15°	37,8	} dunkelbraun 3 Mal gepulv. mit violetter Oberfläche 4 Mal gepulv.
	7—8	+ 15°	38,5	
	9 ¹⁰¹⁾	+ 15°	39,8	
p-Methoxy- zimmtsäure- methylester ¹⁰²⁾	4	— 16°	28,9	bräunlichgelb, gepulvert

Condensation von Benzaldehyd mit Benzalacetophenonhydrochlorid B.

Die Halogenwasserstoffverbindungen der ungesättigten Ketone enthalten der Annahme nach die Gruppe



mit concentrirter Schwefelsäure orangegelb; durch rauchende Salzsäure nicht gefärbt; durch Bromwasserstoff in Chloroform sehr schwach gelb.

⁹⁸⁾ Nach Zerlegung mit Wasser im Rückstand kein HCl.

⁹⁹⁾ Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 2\text{HBr}$ 40,5 pC. HBr.

¹⁰⁰⁾ Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{HBr}$ 41,9 pC. HBr. Ueber das Verhalten der Isomeren, Benzal-p-oxyacetophenon und Salicylalacetophenon gegen Chlor- und Bromwasserstoff vergl. Weissheimer, Dissert. Halle a. S. 1905.

¹⁰¹⁾ Nach Zerlegung mit Wasser röthliches Keton und 0,6—1,0 pC. HBr; nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gelb; Schmelzp. 182°.

¹⁰²⁾ Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{HBr}$ 29,7 pC. HBr.

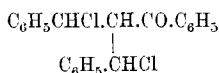
Wir haben versucht, das CH_3CO durch Condensation der Hydrohaloide mit Benzaldehyd in Gegenwart von Halogenwasserstoff nachzuweisen. Die ersten Versuche wurden mit Dibenzalacetonebromid 2 β , überschüssigem Benzaldehyd und Bromwasserstoff ausgeführt. Dabei fanden wir ausser Benzalbromid eine geringe Menge eines bromhaltigen Condensationsproductes (weisse Nadeln aus Benzol-Petroläther, Schmelzpunkt gegen 195°), welches nicht die erwartete Zusammensetzung hatte (gefunden 31 und 34 pC. Brom).

Glatter verläuft die Reaction zwischen Benzalacetophenonhydrochlorid und Benzaldehyd, der fünffachen Menge des Hydrochlorids. Die bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigte Mischung bleibt in verschlossener Flasche zwei bis drei Monate stehen. Allmählich geht das Hydrochlorid in Lösung. Nach etwa sechs Wochen beginnen sich wieder Krystalle auszuschcheiden, welche schliesslich die Flüssigkeit halb erfüllen. Durch Absaugen und Auswaschen mit wenig Aether wurden 5 g aus 8 g Hydrochlorid erhalten und aus der Mutterlauge nach Entfernung des Benzaldehyds 3,6 g der neuen Verbindung. Weisses Nadeln aus kochendem Methylalkohol; Schmelzp. 155° .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OCl}_2$	Gefunden	
C	71,6	71,5	71,3
H	4,9	4,9	5,2
Cl	19,2	19,2	19,1

Molekulargewicht in Benzol: Berechnet 369, gefunden 344.

Die Zusammensetzung würde mit der Formel



übereinstimmen. Das Chlor sitzt ziemlich fest am Benzalrest und geht beim Erwärmen mit Natriumalkohollösung nur sehr langsam in Chlornatrium über.

Die fluorescirenden, stark gefärbten Lösungen von Difurfuralcyclopentanone und Dianisalacetone in concentrirter

Schwefelsäure und Eisessig, als Pulver Dianisalacetonehydrobromid \mathfrak{A} und $2\mathfrak{A}$, Dibenzalacetonehydrobromid \mathfrak{A} und $2\mathfrak{A}$ und Dibenzalcyklopentanonehydrobromid \mathfrak{A} wurden in Glasröhrchen eingeschlossen und auf Radioaktivität geprüft. Nach $1\frac{1}{2}$ tägigen directen Aufliegen der Röhrchen auf der photographischen Platte konnte eine Wirkung nicht beobachtet werden. Ein Controllversuch mit Uranyl-nitrat ergab die Brauchbarkeit der angewandten photographischen Platten.

Einwirkung von Brom auf $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone¹⁰³⁾.

(Bearbeitet mit C. Siebert.)

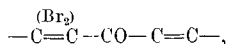
Bei der Einwirkung von Brom auf Lösungen der aromatischen ungesättigten Ketone entstehen gewöhnlich nur die bekannten weissen Additionsproducte der Art \mathfrak{B} . Unter besonderen Bedingungen gelingt es jedoch, wenigstens qualitativ gefärbte Bromadditionsproducte der Art \mathfrak{A} nachzuweisen. Leitet man reinen getrockneten Bromdampf mit Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur über gepulvertes *Dibenzalacetone*, so färbt sich das Keton sofort lebhaft orange. Die Färbung verschwindet beim Uebergiessen mit Alkohol, Aether u. a., und blasst beim Stehen ab bis zur Farbe des Dibenzalacetons. Das gefärbte Keton enthält nach kurzem Ueberleiten von Kohlendioxyd (Entfernung des überschüssigen Bromdampfes) nur sehr wenig \mathfrak{A} -Brom, das man durch Eintragen des Pulvers in Jodkaliumlösung und durch Titration mit Thiosulfat bestimmen kann: 0,2 ccm bis 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung für 1 g Substanz. Durch etwas längeres Ueberleiten von Bromdampf im Kohlendioxydstrome nimmt die Farbe nach fünf Minuten an Intensität ab, die Menge des Broms \mathfrak{A} bleibt ziemlich dieselbe, aber 5—14 pC.

¹⁰³⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3369 (1904); **36**, 1475, 1497 und 3545 (1903).

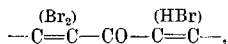
Brom werden je nach der Menge des Bromdampfes als Bromid \mathfrak{B} festgehalten.

Die orange Färbung des Dibenzalacetons durch Brom könnte dadurch zu Stande kommen, dass freies Brom an dem Pulver mechanisch haften bleibt. Hiergegen spricht, dass Ketonderivate, die keine Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, oder solche, die bei Zimmertemperatur mit Halogenwasserstoff keine Färbung geben, durch Bromdampf unter den gleichen Bedingungen nicht gefärbt werden, obgleich sie auch Spuren von Brom absorbiren, z. B. Tetrabromid und Tetrachlorid des Dibenzalcyklopentanons; Dibromid, Tetrabromid und Bishydrobromid $2\mathfrak{B}$ des Dibenzalacetons; Benzalacetophenonhydrochlorid \mathfrak{B} . Eine andere Erklärung wäre die, dass das Brom zunächst am Kern substituierend wirkt, und dass der dabei entstehende Bromwasserstoff das Keton in das orange Monohydrobromid \mathfrak{A} verwandelt. Auch dies trifft jedoch nicht zu, denn Dibenzalaceton wird nicht so leicht am Kern bromirt und überdies verhält sich die orange Bromfärbung anders als die orange Bromwasserstofffärbung. Erstere verschwindet im zugeschlossenen Rohre nach einigen Stunden, indem das \mathfrak{A} -Bromid in \mathfrak{B} -Bromid übergeht; letztere hält sich Monate lang. Bringt man das orange Bromid bei Zimmertemperatur mit Bromwasserstoff zusammen, so färbt es sich dunkelroth und ebenso wird auch das orange Hydrobromid durch Bromdampf sofort dunkelroth; das letztere Product enthielt nach drei Minuten 3,3 pC. \mathfrak{A} -Brom, 23,2 pC. Bromwasserstoff und 14,2 pC. \mathfrak{B} -Brom. Diese rothen Producte sind nicht identisch mit dem rothen Bishydrobromid $2\mathfrak{A}$. Die rothen Bromid-Hydrobromide bleiben beim Ueberleiten von Kohlendioxyd einige Zeit bestehen und behalten die Farbe beim Anhauchen; das rothe Bishydrobromid $2\mathfrak{A}$ wird dagegen unter diesen Bedingungen sehr rasch in das orange Monohydrobromid zurückverwandelt.

Die einfachste Annahme ist, dass Dibenzalaceton mit Brom zunächst ein Bromid \mathfrak{A} bildet,



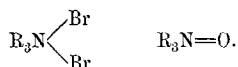
welches ebenso wie das Monohydrobromid \mathfrak{A} orange aussieht. Das Bromid \mathfrak{A} geht mit Bromwasserstoff in das dem Bishydrobromid $2\mathfrak{A}$ entsprechende rothe Bromid-Hydrobromid über



welches auch aus dem Monohydrobromid \mathfrak{A} und Bromdampf entstehen würde. Abgesehen von diesen Möglichkeiten darf als festgestellt gelten, dass Dibenzalaceton mit Brom, wenn auch nur in kleiner Menge, gefärbte Additionsproducte liefert.

Ein orangerotes Tetrabromid der Art \mathfrak{A} haben Curtius und Quedenfeldt¹⁰⁴⁾ aus *Dibenzalazin* gewonnen. Durch Säuren wurde Dibenzalazin nach unseren Beobachtungen in seiner Farbe nicht verändert, nimmt aber bei -15° nahezu zwei Mol. Bromwasserstoff auf (gefunden 41,6 pC. HBr). *Dianisalazin* giebt dagegen gelbe Hydrohaloide.

Bromadditionsproducte \mathfrak{A} von *tertiären Aminen* haben jüngst Hantzsch und Graf (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2154) untersucht. Die Bromide entsprechen in der Zusammensetzung den Aminoxyden:



Dass die Bromide sich wie Brom + Amine verhalten und nicht wie Aethylenbromid mit Alkali reagiren, kann weder durch die obenstehende noch durch irgend eine andere Structurformel erklärt werden.

Aehnlich wie Dibenzalaceton verhalten sich andere aromatische ungesättigte Ketone. Die Anisalketone werden am Benzolkern zu leicht angegriffen und die Färbungen werden hier theils vom Brom, theils vom Bromwasserstoff herrühren; gefunden wurde am Dianisalaceton nach fünf Minuten 1,2 pC. Bromwasserstoff, 9,6 pC. β -Brom und 0,12 pC. \mathfrak{A} -Brom. Das Dianisalacetonmonohydrobromid \mathfrak{A} erleidet einen Farbumschlag von violettbraun zu schwarz durch den Bromdampf wie durch

¹⁰⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **58**, 385 (1898).

Bromwasserstoff. Das rothe Anisalacetophenonhydrochlorid, welches keine freie Aethylenbindung mehr enthält, bleibt im Bromdampf unverändert. Ein eigenartiges Verhalten zeigt das fein gepulverte Difuralcyklopentanon gegen Chlorgas; es wird bei Zimmertemperatur an einigen Stellen angegriffen unter Zusammensintern zu einer schwarzen Masse, während andere Stellen ganz unverändert bleiben, selbst nach längerem Ueberleiten von Chlorgas. Das Präparat war einheitlich und die Erscheinung trat auch ein, als ein einzelner Krystall gepulvert und dem Chlorgas ausgesetzt wurde. Unter Bedingungen, welche wir noch nicht feststellen konnten (Licht, Feuchtigkeit, Chlorwasserstoff) bleibt das Keton im Chlorgas ganz unverändert.

Trägt man Dibenzalaceton (2 g) allmählich in mit Eis gekühltes trocknes Brom ein (25 ccm), so findet Reaction unter Zischen statt. Durch Bromwasserstoff A kann man das Dibenzalaceton gegen diesen heftigen Angriff des Broms etwas schützen, mehr noch durch Bromwasserstoff B, und am meisten natürlich durch Brom selbst, wenn man das Tetrabromid in Brom einträgt. Bei der Analyse der nach 24stündigem Stehen vom Brom befreiten und mit schwefliger Säure gewaschenen Rohproducte (am meisten röthlich ist das Product aus freiem Dibenzalaceton, nicht verändert das Tetrabromid) ergab sich ein Unterschied im Bromgehalt, je nachdem die Substanz nur mit kochender alkoholischer Natronlauge zerlegt oder dann noch im Silbertiegel mit Aetznatron geschmolzen war.

	Kochen mit alkoholischem NaOH			Schmelzen mit NaOH	
Dibenzalaceton	46,5	47,6	48,2	58,4	55,4
Monohydrobromid A		46,5		57,4	
Bishydrobromid 2B		48,5		57,2	
Tetrabromid		56,1		58,6	

(Berechnet für Tetrabromid $C_{17}H_{14}O.Br_4$ 57,7 pC. Brom.)

Bei der Bromirung von Dibenzalaceton entsteht demnach nicht, wie erwartet wurde, nur das Tetrabromid, welches mit alkoholischer Natronlauge sein Brom fast vollständig abgibt,

sondern noch andere bromhaltige Körper, die das Brom fester halten. Der Schmelzpunkt des aus Chloroform, oder aus einer Mischung von Methylalkohol und Aether krystallisirten Bromids war 5—10° niedriger als der des Tetrabromids.

Dicinnamylidenaceton und Brom.

Zu den folgenden Versuchen¹⁰⁵⁾ gab die dunkelrothe Färbung Anlass, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Brom in Chloroform zu der Chloroformlösung des Ketons giebt. Die Färbung rührt wahrscheinlich von Brom und Bromwasserstoff her; bei weiterem Zusatz von Brom verschwindet sie. Eine krystallinische Verbindung wurde bei Zusatz von vier Mol. Brom erhalten: 3 g Keton, 50 ccm Chloroform, 6,7 g Brom. Als die Hälfte des berechneten Broms zugegeben war, wurde die Farbe der Lösung heller, nach Zusatz des gesamten Broms dagegen wieder roth. Nach 2½ tägigen Stehen bleibt beim Abdunsten der Lösung eine orangefarbige harzige Masse zurück, die sich mit Wasser verreiben und dann auf dem Thonteller trocknen lässt, etwa 9 g. Man löst die Masse in 20 ccm Chloroform, setzt 40 ccm absoluten Alkohol hinzu und dunstet im Vacuum bis auf $\frac{1}{3}$ des Volumens ein. Dabei scheidet sich ein *Octobromid* in weissen Nadeln aus; mit Alkohol und Aether gewaschen; 4,1 g. Schmelzpunkt bei etwa 196° unter Gasentwicklung und Zersetzung nach vorhergehender Braunfärbung bei etwa 185°. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Chloroform Schmelzp. 200—202° unter Zersetzung.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{18}OBr_8$	
C	27,2	27,3
H	1,9	2,0
Br	69,1	68,8

Das Bromid wird durch concentrirte Schwefelsäure violett gefärbt, im Gegensatze zu den Tetrabromiden des Dibenzal-

¹⁰⁵⁾ M. Hayakawa, Dissert. Erlangen 1904.

acetons, Dianisalacetons u. a. Es verliert also mit Schwefelsäure HBr , so dass Kohlenstoffdoppelbindungen frei werden. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der *Bromirung des Cinnamylidenacetophenons* gemacht, wo bei der Einwirkung von zwei Mol. Brom nach Versuchen von H. Staudinger¹⁰⁶⁾ ein Tribromid (Schmelzp. 135—136°) statt des erwarteten Tetrabromids entsteht.

Ueber Diphenyldimethyltetrahydropyron.

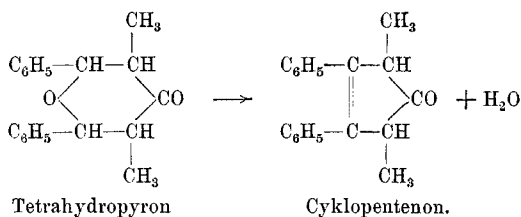
Das Diphenyldimethyltetrahydropyron¹⁰⁷⁾, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$, und das sogenannte Dibenzaldiäthylketon¹⁰⁸⁾, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$, zeigen ein auffallendes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Ersteres, welches Aethylendoppelbindungen nicht enthält, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, letzteres dagegen, seiner Zusammensetzung nach ein ungesättigtes Keton, wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gefärbt. Das Ausbleiben der Schwefelsäurefärbung liess sich zwar deuten, blieb aber doch eine Anomalie, welche uns veranlasste, das Keton $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ mit Chromsäure zu oxydiren. Bei diesen Versuchen erhielt Friedr. Wilcke vor sechs Jahren eine Säure, deren Zusammensetzung (ungefähr $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$) und Eigenschaften (dunkelrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure) in keinen Zusammenhang mit dem Ausgangsmaterial zu bringen waren. Kürzlich haben nun F. R. Japp und Maitland gefunden¹⁰⁹⁾, dass unser Keton identisch ist mit einem durch Reduction von Dimethylanhydracetonbenzil — aus Benzil und Diäthylketon — gewonnenen Dimethylcyklopentenon:

¹⁰⁶⁾ Dissert. Halle 1903.

¹⁰⁷⁾ Vorländer und Hobohm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1352 und 1836 (1896).

¹⁰⁸⁾ Vorländer und Wilcke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1886 (1898). Ausführlich in den Dissertationen von Hobohm (1897) und F. Wilcke (1900).

¹⁰⁹⁾ Trans. chem. Soc. 1904, 1473.



Die Cyklopentenbildung¹¹⁰⁾ bei zweifach ungesättigten Ketonen wurde von uns beim Dibenzalaceton nachgewiesen und ist dem von Willstätter¹¹¹⁾ aufgefundenen Uebergange von $\alpha\alpha$ -Dibrompimelinsäureester in Cyklopentendicarbonsäureester an die Seite zu stellen.

Das Cyklopentenon der oben stehenden Formel giebt ebenso wenig wie Stilben eine Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, und das wahre Dibenzaldiäthylketon, welches vielleicht die gelbe Färbung des Tetrahydropyrone durch Schwefelsäure veranlasst, ist noch aufzusuchen.

Die Beobachtungen von Wilcke über die Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (?) theile ich hier mit, obgleich die Zusammensetzung der Säure noch unsicher ist und die Arbeiten nicht abgeschlossen wurden.

Oxydation des Ketons $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ mit Chromsäure.

Zu einer kochenden Lösung von 25 g Keton in 100 ccm Eisessig lässt man 30 g Chromsäure, gelöst in einer Mischung von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser, während etwa einer Stunde zufließen. Am Schlusse der Reaction scheidet sich auf der von dem gebildeten schwefelsauren Chromoxyd grün gefärbten Flüssigkeit ein Oel aus. Nach dem Erkalten schüttelt man den gesammten Kolbeninhalt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die sauren Bestandtheile durch wiederholtes Schütteln mit Sodälösung, so lange noch durch Zusatz von Salzsäure Fällung eintritt. Im Aether

¹¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1490 (1903); **37**, 1133 (1904); Dissertationen H. v. Liebig (1904) und G. Metge (1904).

¹¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 655 (1895).

gelöst bleibt unverändertes Keton, das durch seinen Schmelzpunkt 118—119° und durch Ueberführung in das bei 180° schmelzende Tetrabromid erkannt wurde.

Aus der wässrig-alkalischen, von Aether befreiten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$ vermischt mit Benzoësäure aus. Man entfernt die Benzoësäure durch Auskochen mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus 60procentigem Weingeist um. Ausbeute 3,5 g. Man erhält die Säure in farblosen Nadeln; Schmelzp. 175° (uncorrigirt); löslich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Concentrirte wässrige Salzsäure und mit Bromwasserstoff gesättigter Eisessig geben keine Färbung. In dieser Hinsicht gleicht die Säure der Benzilsäure oder dem labilen Lacton der Desylessigsäure¹¹²⁾, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure, aber nicht mit Halogenwasserstoff bei Zimmertemperatur färben. Auch die Ester der neuen Säure werden durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt. Die farblose Lösung der Säure in Sodalösung wirkt auf Permanganat in der Kälte nicht, in der Wärme langsam ein. Brom in Chloroform wird von der Säure kaum aufgenommen. Die Säure ist einbasisch, was der Vergleich ihres Aequivalentgewichtes mit dem Molekulargewicht ihres Esters ergibt.

	Berechnet für	Gefunden							
	$C_{17}H_{14}O_3$								
C	76,7	76,0	75,2	76,1	76,6	76,5	75,7	(78,2)	
H	5,3	5,6	5,5	5,5	5,9	5,7	5,7	5,9	

Aequivalentgewicht: Titration in alkoholisch-wässriger Lösung mit Barytwasser; gefunden 264, 262, 276, 270, berechnet 266.

Aus der mit Barytwasser neutralisirten wässrig-alkoholischen Lösung der Säure fällt mit Silbernitrat ein ziemlich lichtbeständiges, in Wasser etwas lösliches *Silbersalz* aus.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{13}O_3Ag$	(im Vacuum getrocknet)
Ag	29,0	29,5

¹¹²⁾ J. Thiele, diese Annalen **306**, 196 (1899).

Der *Aethyl ester*, Schmelzp. 118—120°, entsteht bei dreistündigem Kochen von 1 g Säure mit 10 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3(C_2H_5)$	Gefunden	
C	77,5	77,1	77,0
H	6,1	6,6	6,3
Molgew.	294	296	297

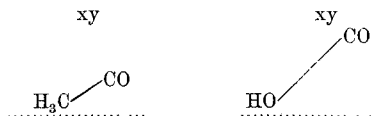
(in Naphtalinlösung)

Der *Methylester* schmilzt bei 73°, auffallend niedrig im Vergleich zum Aethyl ester.

Eine Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$ würde die α -Desylenpropionsäure sein. Damit stimmen jedoch die Eigenschaften der Säure — Indifferenz gegen Brom und Permanganat — nicht überein.

Anlagerung von Natriummalonester an die Natriumsalze ungesättigter Säuren.

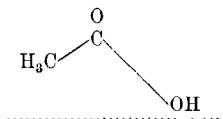
Wenn die sehr grosse Activität des Aldehyd- und Keton-Carbonyls gering wird in Carbonsäuren $CO.OH$, so kann die Carbonylenergie in den letzteren nicht verschwunden, sondern nur verschoben sein, so dass das Carbonyl in dem Maasse an Intensität der Energie verliert, als das OH (im Vergleich mit Alkoholen) zunimmt. Dasselbe gilt für die Natriumsalze der Carbonsäuren. Wir drücken die Intensitäten durch verschiedene verticale Höhen der Elementgruppen aus und gelangen zu folgenden Formeln:



Bei dem Keton ist die Intensitätsdifferenz zwischen Carbonyl und CH_3 gering, dem entsprechend die sauren Eigenschaften des Wasserstoffs am Methyl gleichfalls gering, die Intensitätsdifferenz nach aussen zwischen Carbonyl und xy aber gross,

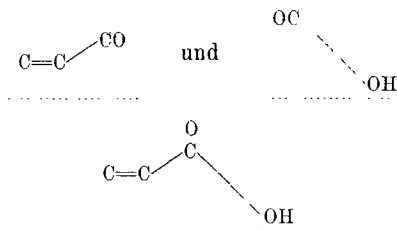
das Reaktionsgebiet des Carbonyls auch gross. Bei der Carbonsäure ist umgekehrt die Differenz zwischen CO und xy klein, die Ketonreactionen fehlen daher den Carbonsäuren, dafür ist aber die Intensität von Wasserstoff und Sauerstoff, der Säurecharakter sehr gross bei grossem Gefälle zwischen CO und HO¹¹³).

Combinirt man die gleichen Gruppen mit ihren relativen Höhen



so ersieht man, dass der Carbonyldruck sich vertheilen muss: das Methyl wird die Carbonsäure als Säure schwächen, wie das beim Uebergange von Ameisensäure in Essigsäure der Fall ist, und andererseits wird auch das Hydroxyl das Methyl schwächen, so dass der Wasserstoff des Methyls in Carbonsäure oder Carbonsäureestern weniger Arbeit leistet, als der Wasserstoff des Methyls am Keton.

Die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren enthalten die analoge Combination von

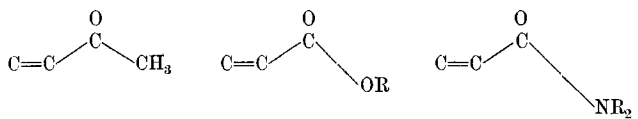


Auch hier kann die Doppelbindung trotz ihrer sogenannten „negativen Natur“ die sauren Eigenschaften schwächen, wie es Filchter und Pfister¹¹⁴) durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen haben und das Hydroxyl behindert das Additionsvermögen der Doppelbindung. Durch Vergleich der Additionen von Natriummalonester an $\alpha\beta$ -ungesättigte Säureester, Säure-

¹¹³) Vergl. Seite 10.

¹¹⁴) Diese Annalen **334**, 201 (1904).

amide und Ketone fanden wir früher¹¹⁵⁾, dass die Behinderung der Doppelbindung in der Reihe vom Keton zum Säureester und Amid zunimmt nach den Formeln:



Da der Natriummalonester weder mit dem Carbonyl der Ketone und Säureester, noch mit dem OR der Ester, noch auch mit dem aromatischen Rest zu reagiren vermag, so halten wir das Natriumsalz des Malonesters zu vergleichenden Untersuchungen für am besten geeignet. Die Fortsetzung der Arbeiten erstreckt sich auf Natriumsalze der ungesättigten Säuren. Beim Uebergange der Säure in Salz finden Aenderungen im Sättigungszustande des Säurerestes statt, die oft um so bemerkbarer sind, je schwächer die Säure ist. Bei den Natriumsalzen α -ungesättigter Säuren ergab sich gegen Natriummalonester eine bedeutende Aenderung im Sättigungszustande der Kohlenstoffdoppelbindung beim Vergleich der ungesättigten Ester mit deren Natriumsalzen. Die Natriumsalze der Crotonsäure, Sorbinsäure, Cinnamylacrylsäure, Zimmtsäure, Phenyl- $\beta\gamma$ -crotonsäure und Benzalmalonsäure liessen sich nicht mit Natriummalonester vereinigen, während die Ester dieser Säuren unter den gleichen Bedingungen leicht reagiren, der Phenyl- $\beta\gamma$ -crotonsäureester wahrscheinlich unter Verschiebung der Doppelbindung nach der $\alpha\beta$ -Stellung. Die Trägheit der Natriumsalze ist zum Theil auf ihre Unlöslichkeit in absolutem Alkohol zurückzuführen.

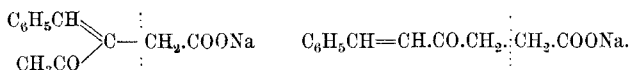
Bei der Benzalmalonäthylestersäure, deren Natriumsalz in absolutem Alkohol löslich ist, konnte Gustav Reinicke¹¹⁶⁾ nur eine sehr kleine Menge des Additionsproductes in Form von β -Phenylglutarsäure nachweisen. Das Natriumsalz der Ester-säure verbindet sich nicht mehr mit Natriumalkoholat, wie

¹¹⁵⁾ Diese Annalen **320**, 72 (1902).

¹¹⁶⁾ Vergl. die folgenden Abhandlungen.

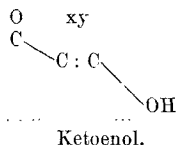
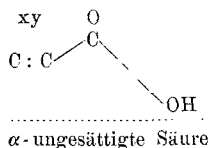
Benzalmalonester¹¹⁷⁾. Das Gefälle zwischen CO und ONa bei den Natriumsalzen ist demnach noch grösser als bei den Säureamiden und Estern; der Carbonyldruck wird fast ganz abgelenkt von der Kohlenstoffdoppelbindung nach dem ONa.

G. Reinicke hat weitere Versuche gemacht mit den *Natriumsalzen der β - und δ -Benzallävulinsäure*¹¹⁸⁾



Bei diesen Säuren ist das Carboxyl von der Kohlenstoffdoppelbindung durch CH₂ wie durch einen grossen Widerstand getrennt. Die links gezeichnete Atomgruppe reagiert als ungesättigtes Keton (Benzalacetone) glatt mit Natriummalonester unter Bildung von zweibasischen Hydroresorcyloxyesteressigsäuren. Auch das *Natriumsalz der Cinnamoylanthraxisäure* reagiert langsam mit dem Natriummalonester in alkoholischer Lösung. Damit ist bewiesen, dass die salzartige Beschaffenheit der ungesättigten Verbindungen an sich die Addition nicht hindert, und dass die Reaction bei den Natriumsalzen der α -ungesättigten Säuren wohl in Folge der inneren Beeinflussung der Gruppen ausbleibt.

Gemeinsam mit P. Weissheimer¹¹⁹⁾ habe ich das Verhalten der *Natriumsalze von Oxyketonen* gegen Natriummalonester geprüft. Die Enolformen der β -Diketone und Keton säureester enthalten dieselben Gruppen, Kohlenstoffdoppelbindung, Carbonyl und Hydroxyl, wie die α -ungesättigten Säuren, doch in anderer Reihenfolge:



¹¹⁷⁾ Claisen und Crismer, diese Annalen **218**, 141 (1883); Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1876 (1893).

¹¹⁸⁾ H. Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3441 (1885); diese Annalen **258**, 129 (1890); Erlenmeyer jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 74 (1890).

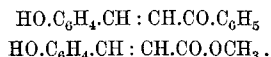
¹¹⁹⁾ Dissert. Halle 1905.

Bei der α -ungesättigten Säure verzweigt sich der Carbonyldruck, bei dem Oxyketon wird er über die Kohlenstoffdoppelbindung hinübergeführt nach dem Hydroxyl. Daraus ergibt sich zunächst, dass die Oxymethylenverbindungen, Hydroresorcine und Ketoenole in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Claisen's die sauren Eigenschaften dem Carbonyl bzw. dessen Sauerstoff verdanken. Ferner hat das Carbonyl der Oxyketone keine deutlichen Ketoneigenschaften, sondern es gleicht dem Carbonyl der Carbonsäuren um so mehr, je stärker das Oxyketon als Säure, d. h. je geringer die Möglichkeit zur Umlagerung in die Diketonform ist. Hydroresorcinester mit der Gruppe CO.C:C.OR und Anilide mit CO.C:C.NHR geben, falls sie nicht verseift werden, kaum Oxime und Semicarbazone.

Der Kohlenstoffdoppelbindung der Oxyketone steht im Vergleich zu den α -ungesättigten Säuren und Ketonen nur sehr wenig äussere Intensität zur Verfügung, denn das, was die Kohlenstoffdoppelbindung etwa selbst besitzt, fliesst zum Hydroxyl und das, was vom Carbonyl kommt, muss denselben Weg gehen, wie an der Formel zu erkennen ist. Wir glauben damit die auffallende Thatsache erklären zu können, dass weder die (leicht verseifbaren) *Ester der Hydroresorcine* noch die *Natriumsalze von Acetylaceton, Benzoylaceton, Benzoylacetophenon und Hydroresorcinen* mit Natriummalonester reagiren, auch dass die Natriumsalze des Acetessigesters, Acetylacetons u. a. keine Neigung haben zur Verbindung mit einander nach der Art B, obgleich sie die sonst so active Doppelbindung mit benachbartem Carbonyl C=C-CO enthalten. Doch soll der Kohlenstoffdoppelbindung der Enole bzw. den β -Diketonen keine absolute Unthätigkeit nach aussen gegen jeden beliebigen Addenden zugesprochen werden; wir haben bereits die Hydrohaloide des Benzoylacetons und Benzoylacetophenons angeführt¹²⁰⁾. Hydrohaloide des Dimethylhydroresorcins hat Crossley (Chem. Centralbl. 1903, I, 448) beschrieben.

¹²⁰⁾ Seite 26.

Gleichfalls indifferent gegen Natriummalonester waren bei unseren Versuchen die *Natriumsalze von p-Oxybenzalacetophenon* und *p-Cumarsäuremethylester*,



Die freien Oxyketone reagiren leicht mit Halogenwasserstoff H. Bei der Natriumsalzbildung findet eine Verschiebung der Energie statt, vermuthlich von CO über C:C und Aryl nach dem ONa hin, so dass die Kohlenstoffdoppelbindung nicht mit Natriummalonester reagiren kann. Die Energieverschiebung ersieht man auch aus der Gelbfärbung bei der Natriumsalzbildung (vergl. Phenolphthalein und Rosolsäure). Die farblosen *Phenoläther des p-Oxybenzalacetophenons* und *des p-Cumarsäureesters*, *Anisalacetophenon* und *p-Methoxyzimmtsäureester*, welche am OCH₃ des Phenols keine grossen Intensitätsdifferenzen aufweisen, d. h. schwer verseifbar sind, verbinden sich dagegen fast ebenso leicht mit Natriummalonester wie Benzalacetophenon bezw. Zimmtsäureester.

Auf Seiten des Malonesters ergibt sich aus Additionsversuchen mit dem *Kaliumsalz der Malonestersäure* und dem *Dinatriumsalz der Malonsäure*, dass diese Salze nicht in gleicher Weise mit ungesättigten Ketonen und Säureestern reagiren, wie die Dialkylester der Malonsäure. Auch die Fähigkeit zur Salzbildung am CH₂ fehlt dem Estersalz und dem Dinatriumsalz der Malonsäure.

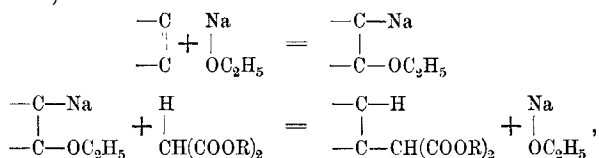
In Gegenwart saurer Agentien (Eisessig, Essigsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure) konnte weder der Malonester noch die Malonsäure mit Zimmtsäure vereinigt werden.

Natriumalkoholat und Natriummalonester als Condensationsmittel.

Der freie Malonester verbindet sich in der Siedehitze zwar mit Aethylidenmalonester, wie Claisen und Komnenos vor längerer Zeit fanden¹²¹⁾, aber bei ungesättigten Säureestern

¹²¹⁾ Diese Annalen **218**, 160 (1883).

und Ketonen mit *einem* Carbonyl tritt die Addition mit freiem Malonester so gut wie gar nicht ein. Beim Benzalacetophenon wurden nach vierstündigem Kochen der Mischung sehr kleine Mengen von β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure nachgewiesen¹²²⁾. Man könnte nun annehmen, dass beim Natriummalonester in alkoholischer Lösung¹²³⁾ das Natriumalkoholat die Addition des freien Malonesters unter *Bildung eines Zwischenproductes*¹²⁴⁾ vermittelt,



welches ähnlich wirken würde wie das angebliche Natriumalkoholat-Additionsproduct mit dem Carbonyl bei der Acetessigestersynthese. Die Zwischenproducte, die bei der letzteren Synthese nur hypothetisch sind, kennt man bei den Aethylenderivaten als beständige Substanzen, z. B. die Alkoholverbindungen des Fumarsäureesters von Purdie¹²⁵⁾ und die Natriumalkoholatverbindungen des Benzalmalonesters von Liebermann¹²⁶⁾. Man kann hier die Zwischenproducte direct prüfen, ob sie rascher mit Malonester reagiren, als die ungesättigten Ester selbst.

H. Staudinger¹²⁷⁾ hat das Reactionsvermögen des Aethoxybernsteinsäureesters bzw. Aethoxybenzylmalonesters mit dem des Fumarsäureesters bzw. Benzalmalonesters unter den gleichen Bedingungen verglichen. Es ergab sich, dass die möglichen Zwischenproducte zwar mit Natriummalonester reagiren, indem der Malonester den Alkohol verdrängt, aber die Reaction ver-

¹²²⁾ Nach Versuchen von F. Sponnagel.

¹²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 268 (1903).

¹²⁴⁾ Erlenmeyer jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2011 (1900).

¹²⁵⁾ Chem. Centralbl. 1881, 403; 1885, 870.

¹²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1876 (1893).

¹²⁷⁾ Vergl. die folgenden Abhandlungen.

läuft langsamer und unvollständiger als die directe Addition von Natriummalonester an die ungesättigten Ester. Die Bildung der Zwischenproducte von der angegebenen Structur kann somit nicht den Anlass geben für die Reaction mit Malonester¹²⁸⁾.

Gleichwohl war es möglich, dass sich Zwischenproducte bilden, wenn auch nicht jene Additionsproducte mit Alkoholat der Art B, so doch andere, leicht zersetzliche der Art A. Gerade diese letzteren, lockeren Additionsproducte mit ihrer grossen Additionsspannung spielen bei den meisten chemischen Reactionen offenbar eine wichtige Rolle. Wir haben daher weitere Versuche unter möglichstem Ausschluss von Alkohol mit Benzol als Lösungsmittel angestellt, dann unter Anwendung von überschüssigem Malonester, schliesslich in Gegenwart des Zehnfachen der theoretischen Menge Malonester als Lösungsmittel.

Mit C. Tubandt und F. Sponnagel habe ich gefunden, dass solche *Lösungen bzw. Suspensionen von Natriummalonester in überschüssigem Malonester* bei 60—80° oder auch bei Zimmertemperatur zu Additionsversuchen brauchbar sind. Aus Zimmtsäureäthylester entsteht (nach der Verseifung) β -Phenylglutarsäure, aus Benzalaceton Phenylhydroresorcylsäureester, aus Benzalacetophenon (nach der Verseifung) β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure. Auch Mesityloxyd reagirt mit dem Gemenge, doch abweichend; es entstehen β -Ketonester, die bei der Verseifung nicht ohne weiteres Dimethylhydroresorcin geben. Natriumalkoholat kann in einer Lösung von Natriummalonester in überschüssigem Malonester nicht vorhanden sein und ist auch thatsächlich mit Menthon nicht nachweisbar¹²⁹⁾. Für die Addition bleiben also noch die Möglichkeiten einer *directen Verbindung des Natriummalonesters mit der Äthylen-doppelbindung* oder einer katalytischen Wirkung des Natrium-

¹²⁸⁾ Ueber die Folgerungen, welche sich daraus für die Theorie der Acetessigesterbildung ergeben könnten, vergl. Herm. Staudinger, Dissertation und Zeitschr. f. Naturwissenschaften **75**, 385 (1903).

¹²⁹⁾ Diese Annalen **339**, 73 (1905).

salzes auf den freien Malonester. Die meisten Reactionen beruhen zweifellos auf einer directen Addition des Natriumsalzes.

Dass der Natriummalonester als *Condensationsmittel* dienen kann wie Natriumalkoholat, folgt aus der Entstehung des Phenylhydroresorcylsäureesters aus Benzalaceton in Gegenwart von Malonester als Lösungsmittel, wo nicht nur Addition, sondern auch β -Diketoncondensation zwischen CO.OR und $\text{CH}_3\text{.CO}$ statthat¹³⁰⁾. Nach Versuchen von J. Osterburg verwandelt Natriummalonester den Bernsteinsäurediäthylester zwar nicht in Succinylbernsteinester unter den für Natriumalkoholat günstigen Bedingungen; aber aus Phenylglycincarbonsäurediäthylester entsteht in kleiner Menge Indoxylsäureäthylester mit einer kochenden Lösung von Natriummalonester in Benzol (0,23 g Natrium, 2,4 g Malonsäureäthylester in 12 ccm Benzol). Acetphenylglycincarbonsäurediäthylester, der die Acetessigestercondensation schon mit wässrig-alkoholischer Kalilauge¹³¹⁾ erleidet, wird sehr leicht auch von der Natriummalonesterlösung in Benzol auf dem Wasserbade condensirt: aus 2,9 g Acetdiäthylester entstanden 1,7 g N-Acetindoxylsäureäthylester. Beim Vergleich der condensirenden Wirkung äquivalenter Mengen Natriumalkoholat und Natriummalonester in absolutem Alkohol wirkte der Natriumester bei Zimmertemperatur während 20—25 Minuten sehr viel langsamer auf den Acetdiäthylester ein, als das Natriumalkoholat.

Additionen von Natriummalonester bei Gegenwart von Malonester als Lösungsmittel.

1) Man trägt 1,2 g Natriumdraht in 88 g Malonsäurediäthylester unter Kühlung ein. Es entsteht nach einigen Stunden eine Suspension von Natriummalonester in Malonester, welche mit 9 g Zimmtsäureäthylester sechs Stunden auf 75°

¹³⁰⁾ Vergl. auch Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1272 (1899).

¹³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1683 (1902).

bis 80° erwärmt wird. Die röthlichgelbe Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt, um den überschüssigen Malonester zu entfernen. Das zurückbleibende, höher siedende Oel wurde mit alkoholisch wässriger Kalilauge verseift. Nach dem Abdunsten des Alkohols entstand beim Uebersättigen mit Salzsäure kein Niederschlag von unveränderter Zimmtsäure. Durch Ausziehen der sauren Lösung mit Aether und durch Erhitzen des Säuregemisches im Oelbade auf 155° bis zur Beendigung der Kohlendioxydabspaltung wurden 7—8 g β -Phenylglutarsäure erhalten; Schmelzpunkt 138—139° nach dem Umkrystallisiren aus Benzol; Aeqgew. gefunden 105, berechnet 104.

2) Ebenso wie bei 1), *Zimmtsäureäthylester*, jedoch nur mit $\frac{1}{6}$ der theoretischen Menge Natrium (0,2 g) und 22 g Malonsäureäthylester. Erhalten 0,4 g unveränderte Zimmtsäure und 7,7 g β -Phenylglutarsäure.

3) 10 g *Benzalacetophenon*, 80 g Malonsäureäthylester, 1,1 g Natrium, sechs Stunden erwärmt und verarbeitet wie bei 1). Nach der Verseifung ausgefällt mit Salzsäure 4,2 g Säure, weitere Mengen erhalten durch Ausschütteln mit Aether. Schmelzpunkt der β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure 154°; Aeqgew. gefunden 259 und 276, berechnet 268. Schmelzpunkt der Semicarbazonsäure¹³²⁾ 211°; Aeqgew. gefunden 312, berechnet 325.

4) 7,3 g *Benzalaceton*, 80 g Malonsäureäthylester, 1,1 g Natrium. Beim Erwärmen scheidet sich das Natriumsalz des Phenylhydroresorcylsäureesters aus, 5 g; identificirt durch Ueberführung in Phenylhydroresorcin.

5) 7,3 g *Benzalaceton*, 66 g Malonsäuremethylester, 1,1 g Natrium. Die Mischung blieb acht Tage bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann mit Wasser ausgeschüttelt und durch Ausäthern der wässrigen, salzsauren Lösung auf Phenylhydroresorcylsäuremethylester verarbeitet. Erhalten 1,5 g reinen Ester;

¹³²⁾ Stobbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 653 (1901).

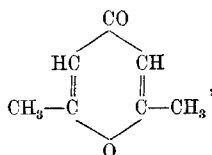
weisse Nadeln aus heissem Wasser; Schmelzpunkt gegen 161° . Aeqgew. gefunden 248, berechnet 246.

6) Benzalacetophenon und Malonester verbinden sich mit einander, wenn man ihre alkoholische Lösung mit *wässriger* Kalilauge vermischt und einige Tage stehen lässt.

Verbindungen des Dimethylpyrons mit Natriummalonester.

(Bearbeitet mit *P. Weissheimer*.)

Das Dimethylpyron ist nach den Untersuchungen von F. Feist¹³³⁾ das Anhydrid oder der Ester eines Ketodienols des Acetylacetons. Es hat in Uebereinstimmung mit der Theorie¹³⁴⁾ keine Aehnlichkeit mit einem α -ungesättigten Keton. Das Carbonyl des Dimethylpyrons,



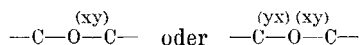
ist das einer Carbonsäure und nicht das eines Ketons und reagirt deshalb nicht mit Phenylhydrazin. Die Gruppe $\text{CO}:\text{C}:\text{C}$ wird von Zinkstaub und Eisessig nicht reducirt und sogar von Jodwasserstoffsäure bei $150\text{—}200^{\circ}$ nicht angegriffen. α -ungesättigte Ketone werden durch Alkalien an der Kohlenstoffdoppelbindung gespalten, das Dimethylpyron dagegen am O-C. Die Kohlenstoffdoppelbindungen des letzteren verhalten sich auch gegen Malonester anders als die der ungesättigten Ketone. Die von uns aufgefundenen Additionsproducte mit Natriummalonester gehören nicht zur Art B, sondern sie haben die charakteristischen Eigenschaften der Art A. Sie zerfallen mit Lösungsmitteln (Alkohol, Wasser) und zeigen die Reactionen der

¹³³⁾ Diese Annalen **257**, 272, (1890).

¹³⁴⁾ Vergl. Seite 55.

Componenten, Dimethylpyron + Natriummalonester. Am nächsten stehen die neuen Producte wohl den Verbindungen aus Dimethylpyron und Natriumalkoholat, welche Collie und Steele¹³⁵⁾ darstellten. Eine Spaltung des Ringes liess sich jedoch durch Natriummalonester nicht wie durch Natriumalkoholat erzielen.

Das carbonylfreie Cineol¹³⁶⁾ reagirt nicht in gleicher Weise mit Natriummalonester, doch darf man daraus nicht den Schluss ziehen, dass der Natriummalonester am Carbonyl des Pyrons haftet. Die Carbonylintensität wirkt vielmehr wahrscheinlich wie bei den Natriumsalzen der Ketoenole über die Kohlenstoffdoppelbindung hin am O-C, wo Alkalien schon bei Zimmertemperatur die Spaltung bewerkstelligen; dort wird sich auch der Platz für die Addenden, Säuren, Salze und Natriumalkoholat befinden, obgleich Bindungen dafür in der Structurformel nicht vorhanden sind¹³⁷⁾:



Natriummalonsäurediäthylester und Dimethylpyron.

Zu etwas mehr als der berechneten Menge Malonsäurediäthylester (17 g statt 16 g) *in trockenem Benzol* (circa 80 ccm) giebt man 2,3 g Natriumdraht und lässt das Wasserstoff entwickelnde Gemisch über Nacht stehen. Am anderen Morgen fügt man zu der Suspension von Natriummalonester 12,4 g (ein Mol.) gepulvertes und im Vacuum getrocknetes Dimethylpyron in fester Form. Hierbei kommt es vor, dass von den entstandenen nudelförmigen, weissen Natriummalonestergebildenen noch kleinste Theilchen Natriumdrahtes eingeschlossen sind, welche bei der Berührung mit Pyron scharlachrothe, beim Umschütteln unter Umständen über das ganze Gemisch sich ver-

¹³⁵⁾ Journ. chem. Soc. **77**, 970 (1900).

¹³⁶⁾ Nach Versuchen von E. Strunck.

¹³⁷⁾ Vergl. die Verbindung von Dimethylpyron mit zwei Mol. Trichloressigsäure, Plotnikow, Chem. Centralbl. 1905, I, 184.

breitende Färbungen hervorrufen. Das Dimethylpyron verbindet sich in der Kälte beim Umschütteln mit dem Natriummalonester zu einem farblosen festen Producte, das beim Erhitzen in Lösung geht. Erhitzt man auf siedendem Wasserbade, so entsteht eine braune Lösung, und auch das daraus gewonnene Reactionsproduct ist schwach bräunlich gefärbt und schwer zu reinigen. Beim Erwärmen auf 50—60° und bei öfterem Umschütteln löst sich dagegen das Product mit hellbrauner Farbe in Benzol auf.

Die benzolische Lösung erwärmt man noch einige Zeit, filtrirt sie durch ein trocknes Filter in eine Krystallisationschale und lässt im Exsiccator erkalten. Hierbei krystallisirt das Additionsproduct in langen, haarfilzähnlichen Nadeln aus, die zu einer gelatinösen, schwammigen Masse vereinigt sind. Diese wird möglichst schnell abgesaugt und am besten durch sorgfältiges Waschen mit trockenem über Natriumdraht gekochtem Aether vom Benzol befreit. Zwar erhält man auch ohne Auswaschen mit Aether einen rein weissen Körper, aber durch Stehenlassen desselben in dem mit Chlorcalcium, Natronkalk, Wachs und Paraffin beschickten Exsiccator kann man das anhaftende Benzol aus dem Grunde nicht entfernen, weil sich das Additionsproduct anscheinend im Vacuum allmählich zersetzt. So war es z. B. unmöglich, eine Probe zur Gewichtconstanz zu bringen; die Substanz nahm fortwährend an Gewicht ab. Auch die ersten Analysen führten zu Resultaten, die eine Abnahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, dagegen eine Zunahme des Natriumgehaltes erkennen liessen.

	Gefunden			
	I.		II.	
C	52,3	—	50,5	50,1
H	5,9	—	5,6	5,6
Na	8,9	8,8	10,1	—

Da das Product gegen Spuren von Feuchtigkeit äusserst empfindlich ist, so muss beim Evacuiren des Exsiccators sowie beim Oeffnen des Hahns ein mit Chlorcalcium und Natronkalk gefülltes Rohr vorgelegt werden.

Versuche in ätherischer Lösung führten zu einem Producte, das wir nach nicht zu langem Stehen im Exsiccator mit besserem Erfolge analysiren konnten:

Man bringt in einen Kolben 80—100 ccm trocknen Aether, 2,3 g (ein At.) Natriumdraht und 17 g (berechnet 16) Malonsäurediäthylester, befestigt den Kolben an einem mit Natronkalkrohr versehenen Rückflusskühler und lässt das Gemisch unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen. Nachdem man 12,4 g (ein Mol.) Dimethylpyron zugefügt hat, bemerkt man an den Berührungsstellen die Bildung einer compacten, gelatinösen Masse. Darauf erhitzt man circa vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade, indem man mit einem gebogenen Glasstabe das feste Product, das sich an den Wandungen theilweise angesetzt hat, von Zeit zu Zeit durchrührt. Nun bringt man es auf eine Porzellannutsche, saugt den Aether ab, wäscht etwas mit wasserfreiem Aether nach, presst den weissen Körper möglichst schnell auf porösem Thon ab und trocknet zur Analyse im Vacuum (I).

Aus dem hellgelb gefärbten Aether krystallisirt eine weisse, flockige Masse, die unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen, haarähnlichen Nadeln besteht. Die Analyse der schnell abgesaugten, abgepressten und getrockneten Substanz ergibt, dass auch sie aus dem Additionsproduct besteht (II).

Berechnet für		Gefunden	
$C_{14}H_{18}O_6Na$		I.	II.
(Dimethylpyron + 1 Natriummalonester)			
C	54,9	54,2	54,0
H	6,2	6,4	—
Na	7,5	—	7,8

Dass eine Verbindung von einem Mol. Dimethylpyron mit einem Mol. und nicht mit zwei Mol. Natriummalonester vorliegt, ergibt sich sowohl aus der procentischen Zusammensetzung und dem unten beschriebenen Verhalten, wie auch aus dem Umstande, dass beim Erwärmen von zwei Mol. Natriummalonester mit einem Mol. Dimethylpyron ein Theil des Na-

triummalonesters unverändert bleibt, dagegen nach Zusatz eines zweiten Moleküls Dimethylpyron sich im Benzol auflöst.

Die Verbindung des Dimethylpyrons mit Natriummalonester bildet, aus Benzol umkrystallisirt, meistens lange Nadeln, aus absolutem Aether weiche, weisse Nadelchen. An der Luft wird das Product in kurzer Zeit durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser schmierig. In absolutem Alkohol löst es sich in der Kälte, ziemlich schwer in absolutem Aether. Mit Wasser entsteht eine stark alkalische Lösung unter anfänglicher Abscheidung von Oeltropfen (Malonester), die allmählich verschwinden. Eine Probe des in Wasser gelösten Körpers zeigte schon nach $\frac{3}{4}$ Stunden vollkommen neutrale Reaction, das vorhandene Alkali wirkt also verseifend ein. Löst man das Product in eiskaltem Wasser und macht die Lösung mit ganz verdünnter Salzsäure neutral auf Lackmus, so erhält man durch mehrfaches Ausäthern ein Oel nebst Krystallnadeln. Das Oel kennzeichnet sich durch Siedepunkt und andere Eigenschaften als Malonester, die Nadeln als Dimethylpyron; Schmelzp. 132° . Wird die ausgeätherte neutrale Lösung mit Kaliumhydroxyd stark übersättigt, so gewinnt man durch Ausäthern noch weiteres Dimethylpyron, das hier wie auch in allen anderen Fällen ausser durch seinen Schmelzpunkt durch seine sonstigen charakteristischen Eigenschaften identificirt wurde: Leichtlöslichkeit in Wasser, neutrale Reaction, Bildung einer gelben in Wasser schwer löslichen Baryumverbindung beim Erwärmen mit Barylösung, Nichtauftreten einer Eisenchloridreaction, Krystallisation aus Aether in langen, weissen, harten Nadeln, Siedepunkt bei 249° , Sublimation gegen 80° .

Als wir das aus 9,6 g Dimethylpyron, 13,3 g Malonester und 1,76 g Natrium in ätherischer Lösung dargestellte Product in der oben beschriebenen Weise mit Wasser zerlegten, gewannen wir durch Ausäthern der mit verdünnter Salzsäure neutralisirten Lösung neben Malonester 2,7 g Dimethylpyron, aus der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit noch 4,9 g, also im Ganzen 7,6 g, wobei zu berücksichtigen ist, dass nach den Angaben

von Feist¹³⁸⁾ Dimethylpyron sich schwer vollständig ausäthern lässt.

16,7 g des Salzes wurden nach mehrtägigem Stehen im Vacuum in verdünnte, eisgekühlte Salzsäure eingetragen, die mit Aether überschichtet war. Durch sechsmaliges Schütteln der Flüssigkeit mit Aether und Abdunsten desselben gewinnt man 7,4 g einer Flüssigkeit (gewichtconstant im Vacuum). Diese zeigte bei der Destillation den Siedepunkt des Malonesters (192—197°) und erst gegen Ende ging eine kleine Menge Dimethylpyron von 230° ab über, in der Vorlage zu gelblichen Nadeln erstarrend. Im gegebenen Falle würde die Verbindung von Dimethylpyron mit *einem* Mol. Natriummalonester theoretisch 8,7 g, die mit zwei Mol. Natriummalonester 10,9 g Malonester enthalten.

Das Additionsproduct verhält sich gegen Agentien wie Natriummalonester. In benzolischer Lösung lagert es Mesityloxyd an; das entstandene Product liefert nach Verseifen und Kohlensäureabspaltung Dimethylhydroresorcin; Schmelzpunkt 148°. ¹³⁹⁾ Mit Jod entsteht Aethantetracarbonsäureester ¹⁴⁰⁾. Das in ätherischer Lösung aus 9,6 g Dimethylpyron, 13,3 g Malonester und 1,76 g Natrium dargestellte Product wurde in der Kälte mit wasserfreiem Alkohol geschüttelt, wobei vollständige Lösung mit grünlichgelber Farbe eintrat. Dazu liessen wir die berechnete Menge Jod, in absolutem Aether gelöst, zufließen und verfahren im Uebrigen nach den Angaben von Bischof und Rach. So erhielten wir 10,2 g gelbgefärbten Aethantetracarbonester (= 11,7 g Natriummalonester), nach Umkrystallisiren aus Aether glänzende weisse Nadeln; Schmelzpunkt 75°. Die angewandte Menge Natrium (1,76 g) entspricht 13,9 g Natriummalonester.

Wichtig ist das Verhalten des Productes gegen Eisenchlorid. Während das durch Oeffnung des Pyronringes ent-

¹³⁸⁾ Diese Annalen **257**, 273 (1890).

¹³⁹⁾ Diese Annalen **294**, 314 (1897).

¹⁴⁰⁾ Bischof und Rach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2781 (1884).

stehende Diacetylaceton beim Eintragen in verdünnte Eisenchloridlösung diese tief dunkelroth färbt, ruft der natriummalonesterhaltige Körper bei dem gleichen Verfahren nur eine — durch seinen Alkaligehalt bedingte — hellbraune Fällung von Ferrihydroxyd hervor. Trägt man das Natriumsalz in verdünnte Salzsäure ein, so befindet sich im ätherischen Auszuge der sauren Flüssigkeit kein mit Eisenchlorid reagirender Körper. Es dürfte hierdurch der Beweis erbracht sein, dass Natriummalonester sich an das Dimethylpyron anlagert, ohne eine Aufspaltung des Pyronringes zu veranlassen.

Der Alkaligehalt des Körpers liess sich durch Eintragen desselben in Salzsäure und Zurücktitriren mit Baryt nicht ermitteln. Der Versuch, die Verseifungszahl des Additionsproductes in der gewöhnlichen Weise mit Barytwasser zu bestimmen, erwies sich als unausführbar. Da, wie oben erwähnt, bereits das vorhandene Alkali in wässriger Lösung verseifend auf den Ester einwirkt, so wurden genau abgewogene Proben des Productes in $\frac{1}{20}$ n-Salzsäure eingetragen und bekannte Mengen überschüssiger Barytlauge zugefügt. Nach zwei- bis sieben-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur unter Ausschluss von Kohlensäure wurde mit Salzsäure zurücktitrirt. Mehrfach erneute Einwirkung von Barytlauge und Rücktitration zeigte jedoch stets wieder einen Verbrauch von Barytwasser, der durch die Verseifung des Malonesters kaum verursacht sein konnte. Aufklären konnten wir dieses Verhalten durch die Feststellung, dass Dimethylpyron von verdünnter Barytlösung bei Zimmertemperatur aufgespalten wird; eine Bestimmung der Verseifungszahl des Natriumsalzes auf die beschriebene Weise ist mithin nicht möglich.

In Wasser gelöstes Dimethylpyron wurde mit Barytwasser versetzt und blieb im verschlossenen Gefäss über Nacht stehen. Am anderen Morgen war die Lösung gelb gefärbt; an den Wandungen des Rohres hatte sich ein gelber Niederschlag abgesetzt, der beim Ausgiessen der Lösung fest haftete. Der Körper, das von Feist beschriebene in der Hitze erhaltene

Baryumsalz, wurde in Salzsäure gelöst. Durch Ausäthern erhält man Diacetylaceton (Tafeln, Schmelzp. 49°), dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt wird.

Eine mit verdünnter Natronlauge versetzte Lösung des Dimethylpyrons in Wasser zeigte nach $1\frac{1}{2}$ —2 stündigem Stehen eine allmählich intensiver werdende Gelbfärbung. Im Anschluss an diese Versuche bemerken wir, dass reiner Acetessigester sich in reiner, wässriger Natronlauge auch mit gelber Farbe auflöst.

Löslichkeit des Natriummalonsäurediäthylesters in siedendem Benzol.

Eine nach der bekannten Methode aus 1,15 g Natriumdraht und 9 g (berechnet 8) Malonsäurediäthylester bereitete Suspension des Natriummalonesters in circa 40 ccm trockenem Benzol wurde drei Stunden am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss gekocht und das gelblich gefärbte Benzol über ein trocknes Filter abgesaugt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz als gelatinöse Masse aus, die unter dem Mikroskop betrachtet zum Theil aus feinen Haaren besteht, hier und da auch mit Stäbchen durchsetzt scheint.

Der Natriummalonester wurde darauf wieder mit trockenem Benzol übergossen, eine Stunde gekocht und die heisse Benzollösung über ein trocknes Filter in ein vorher gewogenes Reagirrohr mit seitlichem Ansatz abgesaugt. Nach dem Erkalten wurde gewogen, dann der Inhalt des Rohres in einer Porzellanschale verdunstet, der Rückstand verascht, mit Wasser aufgenommen, in einer Platinschale eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abgeraucht. Aus der Menge des erhaltenen Natriumsulfates wurde die des Natriummalonesters berechnet:

100 g Lösung enthalten 2,536 bzw. 2,427 g, im Mittel 2,48 g Natriummalonester.

Bei längerem Kochen von Natriummalonester mit Benzol wird das Salz zu einem sehr kleinen Theil in ölige Producte verwandelt, welche eine Eisenchloridfärbung geben.

In Gegenwart von überschüssigem Malonester, $\frac{1}{2}$ Mol., löst sich Natriummalonester leicht in heissem Benzol auf und krystallisirt beim Erkalten theilweise aus.

Natriummethylmalonsäurediäthylester und Dimethylpyron.

Zu 1 g (ein At.) Natriumdraht in circa 50 ccm trockenem Benzol fügt man 9 g (berechnet 7,6) methylmalonsaures Aethyl und lässt die Mischung unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht stehen. Am andern Morgen hat sich ausser den nudelförmigen Gebilden eine Gallerte abgesetzt — durch die Reactionswärme gelöst und beim Erkalten ausgeschiedener Natriummethylmalonsäureester —, die beim Erwärmen mit gelber Farbe in Lösung geht. Bei längerem Erwärmen lösen sich auch die Nudeln grösstentheils (Gegensatz zu Natriummalonsäurediäthylester). Beim Erkalten erscheint eine gallertartige, aus feinen Haaren bestehende Masse. Hierzu giebt man 6 g Dimethylpyron (ein Mol. = 5,4 g) und erwärmt unter Rückfluss auf dem Wasserbade, wobei sich eine vollkommene und zwar dunkelbraune Lösung bildet. Im Exsiccator scheidet sich aus der filtrirten Lösung eine schwammige, braune Masse aus, die aus anscheinend sechseitigen schmalen Blättchen oder Stäbchen besteht. Man saugt ab und wäscht mit wasserfreiem Aether, wobei sich zwar ein Theil löst, aber der zurückbleibende rein weiss gewonnen wird; getrocknet im nicht evacuirten Exsiccator über reiner Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_6Na$	Gefunden
C	56,3	55,7
H	6,6	6,9
Na	7,2	7,2

Die Substanz wurde im Exsiccator gelb und hatte Malonestergeruch. Aus der wässrigen Lösung (anfängliche Oeltropfenabscheidung) gewinnt man nach Zusatz von KOH durch Ausäthern Dimethylpyron (Schmelzp. 132° , gelbes Baryumsalz beim Erhitzen mit Barytwasser, Löslichkeit in Wasser mit neutraler

Reaction u. s. w.). In verdünnte Eisenchloridlösung eingetragen verursacht der Körper keine Färbung.

Der Natriumgehalt lässt sich auch hier nicht durch Titration ermitteln. (Gefunden 3,7 pC., die Hälfte des vorhandenen Natriums) (?).

Natriummalonsäuredimethylester und Dimethylpyron.

Die Bildung des Natriummalonsäuredimethylesters findet nach Zugabe des Esters zu dem in Benzol bzw. Aether suspendirten Natriumdraht wesentlich lebhafter statt als beim Aethylester; die Wärmeentwicklung ist bei dem Methylester recht beträchtlich.

Nach Zugabe des gepulverten Pyrons zu der Suspension in Benzol erstarrt das vorher leicht bewegliche Reaktionsgemisch nach einigem Umschütteln zu einer weissen Masse, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade erst nach längerer Zeit bis auf einen gelatinösen Rückstand unter Dunkelbraunfärbung auflöst und beim Erkalten in rosettenförmig angeordneten Nadeln auskrystallisirt. Beim Erwärmen geht die Masse wieder bis auf einen Rückstand in Lösung; diese wurde in eine Schale abfiltrirt, das in schönen Nadeln auskrystallisirte Product mit trockenem Aether gewaschen und nach anderthalbtägigem Stehen im Exsiccator analysirt.

Da längere Zeit bis zur stattfindenden Lösung erhitzt werden musste, so war das Product auch nach dem Waschen hellbräunlich gefärbt (I); in Wasser löste es sich mit brauner Färbung, in Salzsäure mit gelbbrauner. Durch Darstellung in Aetherlösung hofften wir zu einem reinen Körper zu gelangen; jedoch schien nach ganztägigem Erhitzen der grösste Theil des Natriummalonesters wenig verändert zu sein, so dass die Reaction in Aetherlösung schwieriger verlaufen dürfte. Bei einer Wiederholung des Versuches in Benzollösung verwandten wir einen grösseren Ueberschuss an Ester (9 g statt 5,7) und erhitzten das Gemisch (1 g Natrium, 6 g Dimethylpyron) circa acht Stunden

auf 50—60°. Die Braunfärbung wurde vermieden, völlige Lösung trat jedoch nicht ein. Das Filtrat erstarrte im Exsiccator schnell zu einer festen, zusammenhängenden, aus Stäbchen bestehenden Masse. In der mehrfach angegebenen Art behandelt ist der Körper weiss mit gelblichem Schimmer (II); nach eintägigem Stehen im Exsiccator war er bereits hellgelb gefärbt; im zugeschmolzenen Glasrohre aufbewahrt nahm er mit der Zeit eine citronengelbe Farbe an. Der Dimethylpyrongehalt und das Nichtauftreten einer Eisenchloridreaction wurden besonders nachgewiesen.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_6Na$	Gefunden	
		I.	II.
C	51,8	50,1	50,3
H	5,4	5,4	5,6
Na	8,3	—	8,3

Die aus Dimethylpyron und Natriummalonestern erhaltenen Additionsproducte gaben den Anlass zu Versuchen mit tertiären Aminen, Pyridin, Chinolin, Chinaldin, Dimethylanilin und Dimethylamidoazobenzol. Indessen scheinen die Amine nicht ebenso leicht mit Natriummalonester zu reagiren, wie Dimethylpyron. Ob die Additionsproducte mit Aminen nicht trotz unserer vergeblichen Versuche (vielleicht bei Ausschluss von Benzol und Aether) dargestellt werden können, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

Ueber die Verbindungen der Amine mit Säuren.

Mehr als bei den Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Kohlenwasserstoffe tritt bei den Additionsproducten der Amine neben der Addendendissociation die elektrolytische Dissociation hervor. Ausser der Addition von Molekülen wird in wässriger Lösung auch eine Addition von Atomionen an Moleküle erfolgen, und man kann beides nicht auseinander halten. Gleichwohl erkennt man auch bei den Aminen Additionsproducte verschiedener Art, welche den A- und B-Verbindungen der α -un-

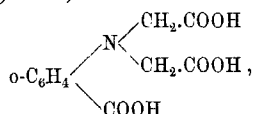
gesättigten Ketone entsprechen¹⁴¹⁾. Die Halogenalkylate der tertiären Amine gehören nach Bildung und Eigenschaften zu den Additionsproducten der Art B, die Säureverbindungen der Amine zu der Art M. Dies tritt besonders bei den aromatischen Aminen hervor. Die Unterschiede zwischen Trimethylphenylammoniumchlorid, welches sich kaum bromiren und nitrosiren, nicht mit Diazoniumsalzen kuppeln und schwer nitriren lässt¹⁴²⁾, und dem leicht angreifbaren Dimethylanilinhydrochlorid, ferner die Unterschiede in der Farbe des gelben Chlorids des Trimethylammoniumazobenzols und des rothen Dimethylamidoazobenzolhydrochlorids, dann auch zwischen Tetramethylammoniumchlorid und Trimethylaminhydrochlorid u. s. w. beruhen nicht auf den salzartigen Eigenschaften, denn alle jene Substanzen sind echte Salze. Die quaternären Ammoniumsalze erscheinen in keinem Falle als einfache Homologe der tertiären Aminhydrochloride. Das Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$, müsste z. B. als niederes Homologe ein Trimethylammoniumchlorid, $NH(CH_3)_3Cl$, haben, welches mit Alkalien kein Trimethylamin entwickelt und mit Silberoxyd eine starke, geruchlose, dem Kaliumhydroxyd ähnliche Base giebt. Dieses Trimethylammoniumhydroxyd würde das Methylsubstitutionsproduct eines isomeren Ammoniumhydroxyds sein, das beim Erwärmen der wässrigen Lösung nicht sogleich Addendendissociation erleidet und Ammoniak abgiebt, ferner geruchlos ist und stärker basisch als die gewöhnliche Ammoniumhydroxydlösung.

Ogleich die Aussichten gering sind, solche Verbindungen zu isoliren, so wird man doch mehrere Erscheinungen bei der Anlagerung von Säuren an Amine darauf zurückführen dürfen, dass der Additionsvorgang ebenso wie bei den α -ungesättigten Ketonen energetisch verschieden verlaufen kann.

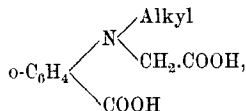
¹⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1486 (1903).

¹⁴²⁾ Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2762 (1895); Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1152 (1898); Dahlem, Dissert. Halle 1905.

Das *Glycocoll*, *Alanin* und *Betain* sind als schlechte Elektrizitätsleiter bekannt¹⁴³⁾; sie verhalten sich so, als wenn Atomionen oder Molekülionen nach der Art \mathfrak{B} mit einander verbunden wären. Vor mehreren Jahren haben wir gefunden, dass *Anthranilodiessigsäure*,



in wässriger Lösung nicht als dreibasische Säure titirt werden kann¹⁴⁴⁾. In alkoholischer Lösung erhält man dagegen mit alkoholischer Natronlauge und Phenolphthalein die richtigen Werthe. Aehnliche Beobachtungen hat vordem Bredt¹⁴⁵⁾ bei der *Camphoronsäure* gemacht. Das Gleichgewicht zwischen Tricarbonsäure und Alkali ist mit der Temperatur und dem Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) verschiebbar. Sehr überraschend war, dass auch die zweibasischen *Alkylphenylglycincarbonsäuren*¹⁴⁶⁾,



sich in wässriger Lösung nicht titiren lassen, während Phenylglycincarbonsäure und ihre Acylderivate unter den gleichen Bedingungen die für das Aequivalentgewicht berechneten Zahlen ergeben. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Säuren nimmt durch Alkylierung beträchtlich zu, so dass z. B. Aethylphenylglycincarbonsäure sehr viel stärker sauer erscheint, als die acetylrte Säure und als die Phenylglycincarbonsäure selbst. Die Zunahme in der Leitfähigkeit führen wir auf Addition von

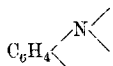
¹⁴³⁾ E. Franke, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 490 (1895); Carrara und Rossi, Chem. Centralbl. 1897, II, 1042 und 1068.

¹⁴⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3182 (1900); ausführlicher in der Dissert. E. Mumme, Halle 1901.

¹⁴⁵⁾ Diese Annalen **292**, 79 (1896).

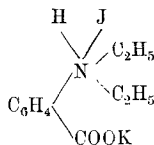
¹⁴⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1699 (1902).

Carboxyl bezw. Wasserstoffion an N-Alkyl zurück und auf das so entstehende Ammoniumsalz. Zunächst muss dabei die Addition erfolgen und erst dann kann das Additionsproduct ein Salz sein. Dass das aromatische Carboxyl¹⁴⁷⁾ an den Rest



in solchem Maasse haften bleibt, beruht aber offenbar nicht auf der Bildung einer gewöhnlichen Aminverbindung, sondern auf der Entstehung eines Additionsproductes der Art B, in welchem die Addendendissociation gering und die elektrolytische Dissociation gross ist. Aehnlich werden die Verhältnisse bei der Camphoronsäure liegen, wo eines der Carbonyle oder ein tertiärer Kohlenstoff die Function des ungesättigten Stickstoffs übernehmen kann¹⁴⁸⁾. Zu erwähnen ist hier auch das *Patentblau* und verwandte Farbstoffe, in denen die Sulfogruppe nach Art der Additionsproducte B wahrscheinlich mit einem Aminrest verbunden ist¹⁴⁹⁾.

Im vergangenen Jahre¹⁵⁰⁾ hat Hans Meyer berichtet, dass *Diäthylanthranilsäure* ein völlig neutraler Körper sei. „Ohne Analogie ist ferner das Verhalten des Hydrojodids (und des bei 172° unter Zersetzung schmelzenden Hydrochlorids) gegen Kalilauge, denn dabei wird nicht das Salz der halogenfreien Säure, sondern ein Körper der Formel:



gebildet und erst überschüssiges Silberoxyd zerlegt das mineral-saure Salz.“ In diesen von Hans Meyer entdeckten Ver-

¹⁴⁷⁾ Bei Arylamindiessigsäuren, $\text{Aryl.N}(\text{CH}_2.\text{COOH})_2$, und Methylphenylglycin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$, ohne aromatisches Carboxyl treten die Erscheinungen nicht auf.

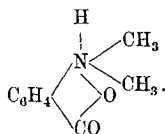
¹⁴⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1638 (1901).

¹⁴⁹⁾ Nietzki, Chemie organ. Farbstoffe, 3. Aufl. Seite 127.

¹⁵⁰⁾ Wiener Monatsh. **25**, 490 (1904).

bindungen würden die ersten Additionsproducte der Art B aus Aminen und Halogenwasserstoff vorliegen, welche als die wahren niederen Homologen der quaternären Ammoniumhaloide anzusehen sind. Leider liegt eine ausführliche Mittheilung darüber noch nicht vor.

Für uns war es von Interesse, die von Willstätter dargestellte *Dimethylantranilsäure*¹⁵¹⁾ mit unseren Alkylphenylglycin-o-carbonsäuren zu vergleichen. Dabei hat sich Folgendes ergeben: Die Dimethylantranilsäure ist, wie schon Hans Meyer vermuthet, keine Säure, sondern ein Additionsproduct der Art B, vielleicht



Das nach Willstätter's Vorschrift dargestellte Präparat verhält sich beim Titriren mit Barytwasser und Phenolphthalein in wässriger Lösung so, als wenn es einen kleinen Theil Säure enthielte; Willstätter beobachtete saure Reaction gegen Lackmus. Die Hauptmenge der Substanz aber lässt sich mit Barytwasser selbst in der Siedehitze nicht als Säure titriren. Das Gleichgewicht ist ebenso wie bei den Alkylphenylglycincarbonsäuren kaum verschiebbar mit der Temperatur. Auch bezüglich der Wirkung des Lösungsmittels stimmt das Verhalten der Dimethylantranilsäure mit unseren Säuren überein, denn in kalter alkoholischer Lösung lässt sich Dimethylantranilsäure *mit alkoholischer Natronlauge und Phenolphthalein* *glatt als einbasische Säure titriren*. Mischungen von alkoholischen und wässrigen Lösungen erfordern weniger Alkalilauge als die rein alkoholische Lösung. Lösungen von Benzoësäure und Essigsäure mit überschüssigem Dimethylanilin zeigen beim Titriren mit Alkalilauge nicht dieselben Erscheinungen wie Dimethylantranilsäure und Methylphenylglycincarbonsäure; das Dimethylanilin hat keinen

¹⁵¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 409 (1904).

Aminosäuren.

	Substanz	gelöst in		erforderten		Factor	Aeq.-Gewicht		Bemerkungen
		Wasser	absolut. Alkohol	Barytwasser	Natriumalkohollösung		gefunden	berechnet	
	g	ccm	ccm	ccm	ccm				
Glycocoll	0,170	75	—	—	1,6	0,0644	—	—	Beim Erwärmen entfällt
	0,1462	25 ¹⁰²⁾	50	—	26,4	0,0644	86	75	neutrale Lösung färbt sich dunkelroth auf Zusatz von Wasser
Methylphenylglycincarbonsäure	0,2090	50	—	11,25	—	0,1050	177	104,5	Beim Erwärmen röthert sich, bei Zusatz von Wasser stark roth
	0,1045	—	25	—	11,8	0,0848	104	104,5	
Aethylphenylglycincarbonsäure	0,1045	—	50	—	27,5	0,0362	105	104,5	
	0,2814	—	50	—	36,6	0,0644	119	111,5	
Benzylphenylglycincarbonsäure	0,1576	—	50	—	16,3	0,0644	149	142,5	
	0,1650	100	—	1,3	—	0,1051	—	—	Beim Erwärmen geringe Abnahme der Röthung; Ueberschuss von Barytwasser in der Hitze unverändert.

Dimethylantranilsäure	0,1650	250	—	1,4	—	0,1051	—	—
	0,3300	50	—	—	5,6	0,0799	—	—
	0,3300	0,5	50	—	25,1	0,0799	164	165
	0,3300	0,5	10	—	25,0	0,0799	161	165
	0,2627	—	50	—	24,45	0,0644	166	165

Anf Zusatz von Wasser stark
roth gefärbt

Ketonhydrohaloide ²⁾.

	Substanz g	absoluter Alkohol cem	Natrium- alkoholatlösung cem	Factor	Gefunden pC.	Berechnet pC.	
Benzalacetophenonhydro- bromid	0,2172	50	11,6	0,0644	HBr 27,9	28,0	Die Titration verläuft gegen Ende der Reaction sehr langsam
Benzalacetophenonhydro- chlorid	0,2376	50	14,5	0,0644	HCl 14,3	14,9	
Anisalacetophenonhydro- chlorid	0,1831	50	10,3	0,0644	HCl 13,2	13,3	
Dibenzalacetobishydro- bromid ¹⁵⁴⁾	0,2973	100	22,7	0,0644	HBr 39,8	40,9	

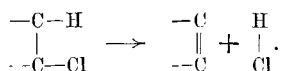
¹⁵²⁾ Wegen der Schwerlöslichkeit des Glycocolis in Alkohol ist der Zusatz von Wasser unvermeidlich. Eine absolut alkoholische Natriumalkoholatlösung wirkt auf pulverisiertes Glycocol kaum ein.

¹⁵³⁾ Eine Zunahme der Rothung in der Hitze beobachtet man auch bei einer neutralen Lösung von benzoesaurem Natrium in absolutem Alkohol.

¹⁵⁴⁾ Nicht umkrystallisiertes Präparat, nach $\frac{1}{2}$ jährigem Aufbewahren unter Wasser.

Einfluss auf die Titration der Carbonsäuren, obgleich auch hier zum Theil „Salze“ entstehen, welche aber als Additionsproducte der Art \mathfrak{A} sehr leicht zerfallen.

Um den Vergleich zu vervollständigen, haben wir auch die Verbindungen aus ungesättigten Ketonen und Halogenwasserstoff \mathfrak{B} in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat und Phenolphthalein titirt. Die Reaction geht langsam vor sich, der Endpunkt ist aber deutlich zu erkennen. Die Reaction verläuft in Richtung der Molekülionen bei Benzalacetophenon und Dibenzalacetone



Eine Addition von Natriumalkoholat bzw. Alkohol an das ungesättigte Keton findet unter den gleichen Bedingungen nicht statt.

Titrationen mit Natriumalkoholat und Phenolphthalein.

Zur Titration von Säuren in alkoholischer Lösung und zur Beobachtung des Farbumschlages ist die Gegenwart von Wasser im Alkohol nicht erforderlich. Wir verwendeten frisch über Kaliumcarbonat destillirten absoluten Alkohol als Lösungsmittel und Natriumalkoholatlösung als Alkalilauge. 50 ccm Alkohol brauchten bei Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung (1 g in 200 ccm absolutem Alkohol) 0,4 ccm $\frac{1}{20}$ n-Alkoholatlösung, bei Zusatz von 4 ccm Phenolphthaleinlösung 0,55 ccm Alkoholatlösung bis zur Röthung. Die entsprechenden Zahlen sind bei den Titrationen in Abzug gebracht. Der Endpunkt ist nicht unabhängig von der Menge des Indicators. Zur Einstellung der Alkoholatlösung diente Bernsteinsäure, für welche man bei Titrationen in wässrigen und alkoholischen Lösungen die gleichen Werthe findet. Die absolut alkoholische Lösung darf jedoch nicht zu concentrirt sein, weil sonst mit dem Dinatriumsalz das saure Natriumsalz der Bernsteinsäure ausfällt, so dass die Rothfärbung zu früh eintritt.

0,2066 g Bernsteinsäure erforderten Alkoholatlösung:

in 100 ccm Wasser	70,70 ccm
in 100 ccm absolutem Alkohol	70,78 ccm
in 80 ccm absolutem Alkohol + 20 ccm Wasser	70,68 ccm.

Die Ergebnisse der Titrationsen stehen auf Seite 76 und Seite 77.

Doppelsalz- und Complexbildung.

Noch verwickelter als bei den Aminen werden die Verhältnisse bei der Addition von zwei Salzen, denn hier stehen auf beiden Seiten Molekül- und Atomionen einander gegenüber, während bei Aminen und Ketonen wenigstens einer der Addenden Niechtelektrolyt ist. Dazu kommt, dass sowohl die Moleküle als auch die Atome energetisch verschieden nach der Art \mathfrak{A} und \mathfrak{B} verbunden sein können.

Man macht in der anorganischen Chemie einen Unterschied zwischen Doppelsalzen und Complexsalzen. Erstere zeigen dieselben Reactionen, welche auch den einzelnen Salzen zukommen, bei letzteren entstehen durch die Addition Substanzen mit eigenartigen, von den Einzelsalzen abweichenden Eigenschaften. Die Grenze zwischen beiden Arten von Additionsproducten ist oft nicht scharf zu ziehen.

Mir scheint, dass die organischen *Additionsproducte der Art \mathfrak{A} den Doppelsalzen entsprechen*¹⁵⁵⁾, insofern die Addenden bei niederer Temperatur zusammentreten, locker an einander haften, durch Wasser dissociirt werden und die jedem einzelnen zukommenden chemischen Eigenschaften haben. Die *Additionsproducte der Art \mathfrak{B} sind dagegen mit den Complexsalzen zu vergleichen*: die Addenden treten in der Wärme zusammen, haften fester an einander, werden durch Wasser schwer dissociirt, und die Producte haben bis zu einem gewissen Grade besondere, von den Addenden verschiedene Eigenschaften. Die Grenze zwischen beiden Arten ist auch bei den Säureverbindungen der ungesättigten Ketone oft nicht deutlich.

Bei diesem Vergleich habe ich die Substanzen als Additionsproducte und nicht als Salze, Säuren oder Basen ein-

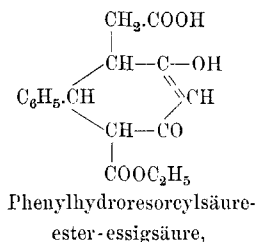
¹⁵⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1646 Anmerk. (1904).

ander gegenüber gestellt¹⁵⁶⁾. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Säureverbindungen der α -ungesättigten Ketone, die gefärbten wie die ungefärbten, unter geeigneten Bedingungen auch salzartige und saure Eigenschaften zeigen werden, obgleich experimentelle Beweise dafür noch fehlen.

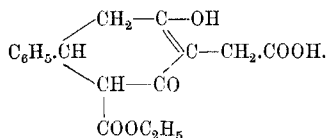
Einwirkung von Natriummalonester auf Natriumsalze ungesättigter Säuren¹⁾;

von *Gustav Reinicke*.

Aus den folgenden Versuchen ergibt sich, dass in einigen Fällen die *Natriumsalze* statt der Ester ungesättigter Säuren bei Malonesteradditionen und Synthesen angewendet werden können. Das *Natriumsalz der β -Benzallävulinsäure*²⁾ verbindet sich mit Natriummalonester zu einem Hydroresorcinderivat, einer zweibasischen Säure, wahrscheinlich von der Constitution



und aus dem *Natriumsalz der δ -Benzallävulinsäure*¹⁾ entsteht die isomere Verbindung von der Zusammensetzung



Die Stellung des Enols in diesen Formeln ist unsicher.

¹⁵⁶⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1477 (1903); **37**, 1654 (1904).

¹⁾ Aus der Dissertation des Verfassers, Halle a. S. 1902.

²⁾ H. Erdmann, Anleit. organ. Präparation, Seite 258 und 260.