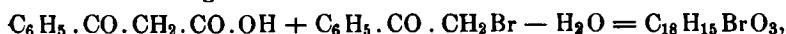


gesättigte alkoholische Lösung schied nach Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin beim Erkalten nichts mehr ab, liess aber auf Wasserzusatz gelbe Nadelchen fallen, die augenscheinlich ein Hydrazon sind.

Ueber die Constitution dieser jedenfalls in ziemlich complicirter Reaction entstehenden bromhaltigen Verbindung lässt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Vielleicht giebt die Thatsache einen Fingerzeig, dass ihre Molekularformel sich aus der Summe der Formel der Phenacylessigsäure und des Bromacetophenons durch Subtraction von 1 Mol. Wasser ergibt



Phenacylessigsäure aber ein Abkömmling des Phenacetylmalonsäureesters ist, der bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester neben Diphenacetylmalonsäureester entsteht.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

**430. C. Willgerodt: Ueber die Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem aus Calciumcarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylsilber-Silbernitrat, sowie über die Darstellung fett-aromatischer Jodinverbindungen.**

(Eingegangen am 13. August.)

*I. Darstellung reinen Acetylens durch Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus demselben.*

Das mir zur Entwicklung von Acetylen gas zu Gebote stehende Calciumcarbid enthält Phosphorcalcium; und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass eine solche Verunreinigung immer vorhanden sein muss, wenn das Ausgangsmaterial jenes Präparats phosphorsauren Kalk enthält, da derselbe bei der bekannten Fabrication des Calciumcarbids zu Phosphorcalcium reducirt werden wird. Bei Umsetzung eines so verunreinigten Calciumcarbids mit Wasser wird dann selbstverständlich ausser dem Acetylen auch Phosphorwasserstoff entwickelt, der erstere Verbindung verunreinigt. Dass dieses Gas vorhanden ist, giebt sich schon durch den Geruch des aus dem Calciumcarbid dargestellten Acetylens kund; bewiesen wird seine Anwesenheit aber in der Weise, dass das aus dem Calciumcarbid mittels Wasser entwickelte Gasgemenge durch eine wässrige Silbernitratlösung geleitet wird, wobei sich alsbald in der Zuleitungsröhre da, wo dasselbe mit der Silbernitratlösung zusammentrifft eine feste dunkle Verbindung abscheidet, die als Phosphorsilber angesprochen werden muss. Taucht die Gasleitungsröhre tief in das gelöste Silbersalz ein, so scheidet sich in dem Gefäss, das die Lösung enthält, zunächst weisses Acetylen-

silber-Silbernitrat aus, das aber nach und nach grau und schliesslich dunkel gefärbt wird von dem sich auch in dem Hauptgefäss bildenden Phosphorsilber. Das Silbernitrat in der Zuleitungsröhre vermag die Abscheidung des Phosphorsilbers vorzüglich dann nicht vollständig herbeizuführen, wenn die Gasentwicklung eine rapide ist; in solchen Fällen gelangt stets Phosphorwasserstoff in die Flüssigkeit des Hauptgefässes und es tritt alsdann binnen kurzer Zeit Dunkelfärbung der ausfallenden Verbindung ein. Untersucht man nach der völligen Abscheidung des Silbers das alsdann stark sauer reagirende Filtrat auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon und conc. Salpetersäure, so erhält man den bekannten gelben Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon in reichlicher Fülle.

Bei der quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs wurde das aus 10 g Calciumcarbid entwickelte Gasgemenge durch 3 auf einander folgende, mit Bromwasser beschickte Flaschen geleitet. Die so ausgeführten Versuche lehrten, dass bei nicht zu stürmischer <sup>1)</sup> Gasentwicklung der Phosphorwasserstoff schon in den ersten beiden Gefässen vollständig zu Phosphorsäure oxydirt wurde, und dass in der letzten Flasche diese Säure nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Nach der Vereinigung des Bromwassers aus den 3 Flaschen und nach dem Verjagen des Broms wurde die entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon gefällt und das phosphor-molybdänsaure Ammon auf pyrophosphorsaures Magnesium verarbeitet. 10 g Calciumcarbid lieferten 0.0065 g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechend 0.00193 g  $P_2H_4$ . Aus diesen Daten ergibt sich, da die Dampfdichte des vorstehenden Phosphorwasserstoffs gleich 33 ist, und 1 ccm des Gases unter normalen Verhältnissen 0.0029568 g wiegt, dass 1 kg des von mir verarbeiteten Calciumcarbids, wenn es überall gleichmässig zusammengesetzt gewesen wäre, ungefähr 65 ccm Phosphorwasserstoff geliefert haben würde.

## II. Acetylsilber-Silbernitrat, $HC:C. Ag. Ag. O_3N$ .

Das Acetylsilber-Silbernitrat erhält man in vorzüglicher Reinheit, wenn man das Acetylen zunächst in eine mit wässriger Silbernitratlösung gefüllte Flasche leitet und nach der Eliminirung des Phosphorwasserstoffs in ein 2. und 3. Gefäss führt, welch' letztere ebenfalls mit wässriger (nicht alkoholischer) Silbernitratlösung beschickt sind. — Für gewöhnlich wurde jede der mit einander ver-

<sup>1)</sup> Eine constante, beliebig rasche oder langsame Gasentwicklung wurde von mir dadurch erzielt, dass ich den Stiel des das Wasser führenden Scheidetrichters mit einem, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhrchen durch einen Gummischlauch verband. Eine solche Vorrichtung gestattet die Zuführung des Wassers zum Calciumcarbid ganz nach Wunsch.

knüpften Flaschen mit 10 g Silbernitrat versehen: es schied sich alsdann in den letzten beiden völlig weisses Acetylsilber-Silbernitrat aus, ein Product, das, wenn es bei Lichtabschluss getrocknet wird, sehr lange als weisse Masse aufbewahrt werden kann. — Was die Eigenschaften der reinen Verbindung anbetrifft, so ist darüber vor allen Dingen hervorzuheben, dass sie ausserordentlich explosiv ist; kleine Stückchen derselben schlagen dünne Platinbleche, wenn sie darauf zur Explosion gebracht werden, unter heftiger Detonation vollständig durch. — Wird diese Substanz im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so beginnt sie sich bei 170° sichtlich zu ändern und wird bis zu ihrer Explosion, die gegen 230° erfolgt, immer dunkler und dunkler<sup>1)</sup>. Bei raschem Erhitzen erfolgt die Explosion etwas über, bei langsamer Steigerung der Temperatur etwas unter 230°. Man verwende bei der Feststellung des Explosionspunktes des Acetylsilber-Silbernitrats immer nur sehr geringe Mengen, niemals über 5 mg, denn es wurde durch Versuche constatirt, dass schon 4 mg der Verbindung das Röhrchen zertrümmerten.

Bei der Weiterverarbeitung des Acetylsilber-Silbernitrats muss vorsichtig verfahren werden, niemals darf man grössere Mengen der Trockensubstanz verreiben<sup>2)</sup>, denn es wurde mittels kleiner Quantitäten festgestellt, dass dieselben beim Zerreiben mit Druck im Porzellanmörser regelmässig unter Abscheidung von Kohlenstoff, Silber und Silberoxyd explodirten; auch durch Schlag explodirt diese Verbindung.

Bei der Silberbestimmung des Acetylsilber-Silbernitrats wurden 70.86 statt 71.28 pCt. Silber gefunden. — Ein an der Luft längere Zeit getrocknetes Präparat war schon vollständig wasserfrei und änderte sein Gewicht beim Trocknen im Dampfschranke nicht mehr.

<sup>1)</sup> Sehr wahrscheinlich geht dabei das Silbernitrat in Silberoxyd über.

<sup>2)</sup> Ganz besonders explosiv ist das Acetylsilber-Silbernitrat dann, wenn es Phosphorsilber enthält und dadurch dunkel gefärbt ist. In einem solchen Falle explodirte mir unter der Hand ein Stück von 4—5 g, das ich schon längere Zeit angefeuchtet hatte und darauf unter Wasser mit leisem Druck zu verreiben suchte. — Durch die Explosion wurde der daumendicke Porzellanmörser total in Stücke zerschlagen, das Pistill wurde meiner Hand entrissen und flog einige Meter weit mit solcher Gewalt, dass einer Glasflasche der Hals glatt abgeschlagen wurde. — Zu meinem Glücke ging der Schlag bei der Explosion nach unten und es wurden mir nur 2 Finger unerheblich verletzt. Das bereits verriebene Acetylsilber-Silbernitrat war mir ins Gesicht geflogen und hatte dasselbe gänzlich geschwärzt; da diese Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, so liess sie sich durch Waschen vollständig entfernen. Nach dieser bösen Erfahrung breite ich das Acetylsilber-Silbernitrat beim Trocknen aus, damit davon nur dünne Schichten und keine Brocken erhalten werden, die sich schwer durchfeuchten und darum auch nicht zerreiben lassen.

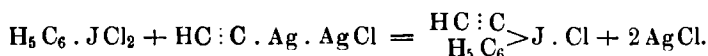
Beim Behandeln mit Salzsäure entwickelt sich Acetylgas und schon nach einmaligem Aufkochen ist das Silber vollständig an Chlor gebunden.

### III. Jodverbindungen der aliphatisch-aromatischen Reihen.

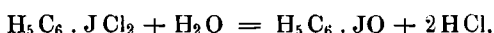
#### a) Salzsäure Salze der Dialkyljodiniumbasen.

Die salzsäuren Salze der fett-aromatischen Dialkyljodiniumbasen werden dadurch gewonnen, dass man die aromatischen Jodidchloride auf mit Wasser angeriebenes Acetylsilber-Silberchlorid einwirken lässt. Es vollziehen sich dabei vorzüglich die 3 folgenden Prozesse bei Verwendung von Phenyljodidchlorid:

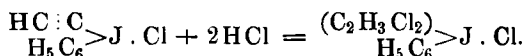
1. Es bildet sich Acetenylphenyljodiniumchlorid:



2. Es entsteht Salzsäure und Jodosobenzol:



3. Es addiren sich 2 Moleküle Salzsäure zum Acetenylphenyljodiniumchlorid und bilden Dichloräthylphenyljodiniumchlorid:



Ob sich überdies bei der Reaction von Jodidchloriden auf Acetylsilber-Silberchlorid in Gegenwart von Wasser — abgesehen vom Acetylen, das immer in bestimmten Mengen frei gemacht wird — noch andere Körper bilden, darüber kann erst später Bericht erstattet werden.

#### 1. Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{H}_5\text{C}_6)\text{JCl}$ .

Wie folgende Berechnungen und Analysen lehren, ist es keinem Zweifel unterworfen, dass diese Verbindung bei oben gedachten Umsetzungen entsteht.

Analyse: Ber. Procente: C 28.44, H 2.37, 3Cl, J 69.19.  
Gef. » » 28.16, » 2.88, » 69.23.

Das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid stellt ein farbloses, aus Wasser in schönen durchsichtigen, scharf zugespitzten Säulen krystallisirendes Salz dar, das gegen 180° schmilzt und sich dabei unter heftigem Aufbrausen zersetzt.

Beim langsamen Erhitzen der Verbindung stellt sich ihr Zerfall schon bei 178—179° ein.

Wässrige Lösungen, wie sie bei der Darstellung der Substanz gewonnen werden, können indessen, ohne dass dieselbe Schaden nimmt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden. — Ausser Wasser können für dieses Chlorid auch noch Alkohol, Eisessig und Benzol als Lösungsmittel verwendet werden, wengleich

es in dem letzteren sehr schwer löslich ist; es scheidet sich aus solchen Lösungen in Form weisser Nadeln aus, wovon diejenigen, die aus Eisessig resultiren, einen Zersetzungspunkt von 182—183° zeigen. — In Aether und Kohlenstofftetrachlorid ist das Salz fast unlöslich; kochendes Chloroform dagegen nimmt es auf und es scheiden sich aus demselben, wenn man es verdunsten lässt, dicke, kurze, undeutlich geformte Krystallmassen ab.

Das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid ist sehr umsetzungsfähig; es liefert mit in Wasser gelösten Silbersalzen sofort dicke Niederschläge von Chlorsilber, und es ist damit die Darstellung anderer Salze durch doppelte Umsetzung ermöglicht. — Fügt man zu der Lösung des Jodiniumchlorides Jodkaliumlösung, so scheidet sich das unlöslichere Jodid aus; mit Platinchlorid wird ein gelbes Platindoppelsalz ausgefällt; Laugen mit concentrirter Lösung des Salzes vereinigt, liefern sofort eine hellgelbe Fällung.

## 2. Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorid, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]JCl.

Wie die vorstehend beschriebene Phenylverbindung, genau in derselben Weise wird auch die Tolylverbindung gewonnen; man kann bei solcher Darstellung folgendermaassen verfahren: Je 5 g Silbernitrat werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und das ausgewaschene Chlorsilber in concentrirtem Ammoniak aufgelöst; in die so erhaltene Lösung leitet man alsdann so lange Acetylgas ein, bis das Acetylsilber-Silberchlorid quantitativ ausgefällt ist; ist dies geschehen, so filtrirt man den Niederschlag ab und befreit ihn durch Auswaschen mit Wasser vollständig von Ammoniak und Chlorammonium und setzt ihn mit den Jodidchloriden, deren Gewicht man gleich auf Silbernitrat berechnen kann, um. 1 Mol. Jodidchlorid beansprucht 2 Mol. Silbernitrat und daraus geht hervor, dass man auf 1 g Silbernitrat 0.81 g Phenyl- oder aber 0.85 g Tolyljodidchlorid zur Anwendung bringen muss. Das Acetylsilber-Silberchlorid, aus 5 g Silbernitrat dargestellt, erfordert somit 4.05 g Phenyl- oder aber 4.25 g Tolyljodidchlorid.

Erfolgt die Umsetzung der fein zerriebenen Massen in Stöpselgläsern <sup>1)</sup> durch Schütteln, so muss das Acetylsilber-Silberchlorid vollständig frei sein von Phosphorsilber, denn die Anwesenheit dieser Verbindung führt durch die stets auftretende Salzsäure zur Entwicklung von Phosphorwasserstoff, wodurch ausserordentlich heftige Explosionen hervorgerufen werden, da derselbe das Acetylen-Luft-Knallgas zur Entzündung bringt. — Nachdem ich durch 2 Explosionen

<sup>1)</sup> Glasstöpsel dürfen niemals verwendet werden: man ersetze sie durch Korkstopfen, die man locker einfügt.

von dieser Thatsache belehrt worden bin, führe ich die Umsetzung gedachter Körper in Mörsern aus, in denen dieselben in Gegenwart von Wasser verrieben werden.

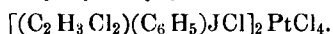
Werden wässrige Lösungen des Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorides rasch auf dem Wasserbade eingedampft, so krystallisirt es in langen weissen Nadeln oder Säulen; geschieht das Verdampfen des Wassers langsamer, dann werden kurze, durchsichtige, wohl ausgebildete, messbare Prismen erhalten. Beiderlei Formen zeigen indessen denselben Zersetzungspunkt 178—179° oder auch 180—182°; den gleichen Zersetzungspunkt haben auch die schönen weissen Nadeln dieser Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen werden.

Die Zersetzungspunkte der Phenyl- und *p*-Tolylverbindung sind also dieselben, und dennoch vermag man das Jod auf qualitativem Wege beim Erhitzen im beiderseitig zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen<sup>1)</sup> in der Phenylverbindung weit leichter nachzuweisen als in der *p*-Tolylverbindung, weil sich das Umsetzungsproduct des letzteren, welches das Jod gebunden enthält, weit schwieriger durch Glühen dissociiren lässt als dasjenige, das aus der Phenylverbindung entsteht. — Nach längerem Hin- und Hertreiben der durch die erste Zersetzung auftretenden gelben Flüssigkeit mittels der Flamme stellt sich aber auch hier der weitere Zerfall derselben ein und es tritt alsdann die Jodreaction sehr deutlich hervor.

Gegen chemische Reagentien, wie Platinchlorid, Natronlauge, Jodkaliumlösung etc. verhält sich das Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorid ganz analog wie das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid.

#### b) Platindoppelsalze der Dialkyljodiniumchloride.

##### 1. Dichloräthyl-phenyljodinium-Platinchlorid,



Das vorstehende Platindoppelsalz wurde aus verschiedenen Verbindungen dargestellt.

1. Versetzt man eine wässrige Lösung des Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorids mit Platinchlorid, so fällt sofort eine hellgelbe flockige Verbindung aus, die das Doppelsalz repräsentirt; durch einen Ueberschuss des Reagens wird die gefällte Verbindung wieder auf-

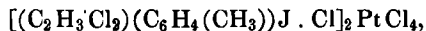
<sup>1)</sup> Schon seit Jahren bestimme ich das Jod organischer Verbindungen qualitativ im Schmelzpunktröhrchen: zu diesem Behufe werden kleine Mengen der zu prüfenden Substanz in das Röhrchen eingeführt und dasselbe alsdann zugeschmolzen. Erhitzt man hierauf den jodführenden Körper mit einer kleinen Flamme, so wird das Röhrchen meist sofort mit violetten Joddämpfen angefüllt. Diese Methode des Jodnachweises hat den Vortheil, dass man das Jod aus ein und derselben Substanzmenge zu jeder Zeit ganz beliebig durch Anwärmen des Röhrchens wieder zur Erscheinung bringen kann.

gelöst, und es scheiden sich alsdann aus der dunkelgelben Lösung erst nach längerem Stehen kurze, prachtvoll ausgebildete Prismen aus, die genau die Farbe des Kaliumbichromates haben. Das Platin dieser Verbindung lässt sich durch Abglühen derselben, wobei neben anderen Körpern das Jod in Form violetter Dämpfe entweicht, mit Leichtigkeit gewinnen. Bei der Analyse wurden 19.3 pCt. Platin gefunden; das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid-Platinchlorid enthält 19.2 pCt. Platin.

2. Aber auch salpetersaure Salze, wie sie weiter unten beschrieben werden sollen, liefern mit Platinchlorid dasselbe Doppelsalz; die gelben, an der Luft getrockneten Ausfällungen enthielten 19.195 pCt. Platin.

3. Endlich sei noch erwähnt, dass auch dasjenige Reactionsproduct, das man durch Umsetzung von Phenyljodidchlorid mit Acetylsilber-Silberhydroxyd,  $\text{HC}:\text{C} \cdot \text{Ag} \cdot \text{AgOH}$ , erhält, mit Platinchlorid ein Doppelsalz lieferte, das beim Abglühen 18.79 pCt. Platin hinterliess.

## 2. Dichloräthyl-*p*-tolyljodinium-chlorplatinat,



fällt sofort beim Vermischen einer Lösung des Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorides mit Platinchlorid in Form hellgelber Flocken aus.

### c) Dialkyljodiniumnitrate.

Die Dialkyljodiniumnitrate habe ich bislang auf zweierlei Wegen dargestellt: dieselben werden erhalten, wenn man die Jodidchloride auf Acetylsilber-Silbernitrat einwirken lässt und überdies dadurch, dass man die Dialkyljodiniumchloride mit Silbernitrat doppelt umsetzt. Es ist indessen zu bemerken, dass, wenn man z. B. das Phenyljodidchlorid auf mit Wasser angeriebenes Acetylsilber-Silbernitrat zur Reaction bringt, dass man alsdann ein gechlortes Nitrat erhält. Die Analysen, die mit den so erzielten Producten ausgeführt worden sind, sprechen dafür, dass in denselben das Chlorvinyl-phenyljodiniumnitrat,  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J} \cdot \text{O}_3\text{N}$ , vorliegt, denn bei der Stickstoffbestimmung wurden 4.87 pCt. Stickstoff gefunden. Die in Betracht kommende Aethinylverbindung würde 4.81 pCt., die Chlorvinylverbindung 4.2 pCt., und das Dichloräthylproduct 3.84 pCt. Stickstoff enthalten. Dass die einheitliche Acetenylverbindung nicht vorliegen kann, dafür spricht nicht nur der Chlorgehalt der Substanz, der qualitativ nachgewiesen wurde, sondern auch die quantitative Jodbestimmung, die weit mehr Halogen lieferte, als dem Acetenylphenyljodiniumnitrat entspricht.

Das aus Wasser umkrystallisirte Product ist nadel- oder prismenförmig und zeigt einen Zersetzungspunkt von 150—153°.

Um eine Addition von Chlorwasserstoffsäure zum Aethinyl-phenyljodiniumnitrat zu vermeiden, wurde das Acetylsilber-Silbernitrat mit vollständig getrocknetem Chloroform angerieben, und auf dieses Gemenge eine Lösung des Phenyljodchlorides in Chloroform durch Schütteln zur Einwirkung gebracht; auch in diesem Falle bildete sich ein sehr schön krystallisirender Körper und es ist höchst wahrscheinlich, dass in demselben das Aethinyl-phenyljodiniumnitrat,  $(C_2H)(C_6H_5)J \cdot O_3N$ , vorliegt.

Das reine Dichloräthyl-phenyljodiniumnitrat gewinnt man in der Weise, dass man berechnete Mengen des Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorides und des Silbernitrates in wässrigen Lösungen auf einander reagiren lässt; beim Eindampfen des durch Abfiltriren des Silberchlorides gewonnenen Filtrates auf dem Wasserbade scheidet sich die Verbindung aus; sie hat einen Zersetzungspunkt von  $162^{\circ}$ .

#### d) Dialkyljodiniumjodide

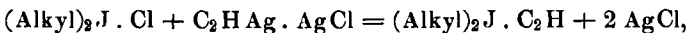
werden durch doppelte Umsetzung erhalten, die sich momentan vollzieht, wenn man die wässrigen oder auch alkoholischen Lösungen der Dialkyljodiniumsalze mit wässrigen Jodkaliumlösungen versetzt; sie sehen hellgelb aus und sind ziemlich unbeständig gegen Wärme, vorzüglich dann, wenn sie gelöst werden. Beim Auflösen in Alkohol, Chloroform, Benzol, Wasser, Eisessig scheiden sie Jod ab. — Die aus alkoholischer Lösung des Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorides mittels Jodkaliumlösung ausgeschiedene Verbindung ist nadelförmig und schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei  $108^{\circ}$ .

#### e) Dialkyljodiniumhydroxyde

suchte ich auf zweifachem Wege zu gewinnen: erstens durch Einwirkung der aromatischen Jodidchloride auf Acetylsilber-Silberhydroxyd und zweitens durch Abscheidung der Basen aus ihren Salzen vermittelt Natronlauge; da die solcher Weise gewonnenen Körper noch nicht genauer untersucht sind, so werde ich darüber später, nach vollendeter Arbeit berichten.

#### f) Trialkyljodine.

Auch mit der Darstellung dieser Körper habe ich mich bereits befasst; es ist zu erwarten, dass sich dieselben bilden werden, wenn man die Chloroformlösungen der Jodid- oder auch der Jodiniumchloride auf mit Chloroform angeriebenes Acetylsilber-Silberchlorid einwirken lässt. — Ich hege die Hoffnung, dass sich alsdann z. B. die folgende Umsetzung vollziehen wird:



und dass die so gebildeten Trialkyljodine mit Jodalkylen in die Tetraalkyljodoniumjodide, mit Säuren aber in die Trialkylhydrojodoniumsalze übergehen.



Die weitere Verarbeitung der obigen von mir neuentdeckten Körper, sowie die Einwirkung der Jodidchloride auf Acetylen und andere wahre Acetylene selbst, sowie auch auf die Metallverbindungen derselben in Gegenwart von Wasser oder organischen Flüssigkeiten behalte ich mir hiermit ausdrücklich vor.

Freiburg i. B., den 12. August 1895.

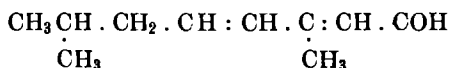
431. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber die  
Synthese eines Methylheptenons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

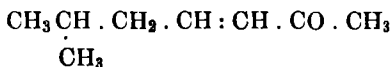
Aus den, zehn Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen der Geraniolreihe werden unter der Einwirkung verschiedener und besonders oxydirender Agentien<sup>1)</sup> leicht zwei Kohlenstoffatome abgespalten, indem gleichzeitig das zuerst von O. Wallach durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid<sup>2)</sup> erhaltene Methylheptenon, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O vom Sdp. 170—171° entsteht.

Zu den Gliedern der Geraniolreihe, welche unter geeigneten Bedingungen in das soeben erwähnte Methylheptenon überzuführen sind, gehört auch der zwei Aethylenbindungen enthaltende aliphatische Aldehyd, Citral, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.

Unter der Einwirkung saurer Condensationsmittel geht dieser quantitativ in Cymol über. Es ist daher in erster Linie für das Citral die Formel:



und dementsprechend für das daraus abspaltbare Methylheptenon die Formel:



in Betracht zu ziehen.

Ein so zusammengesetztes ungesättigtes Keton sollte durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton zu erhalten sein.

Versuche zur Condensation von Isovaleraldehyd mit  
Aceton.

Bei der Ausführung dieser auf den ersten Blick einfach erscheinenden Condensation stösst man indessen auf unschwer verständliche Schwierigkeiten. Es ist bekannt, dass zwei Moleküle eines Aldehyds,

<sup>1)</sup> F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2718.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 325.