

Riechstoffen führen, die ein mehrfaches Multiplum der a priori in den Blüten nachweisbaren Riechstoffmengen sind.

Bei der Jasminblüthe ist freier Anthranilsäuremethylester nicht nachweisbar, er entsteht aber mit Indol bei der Enfleurage in reichlichen Mengen. Bei der Tuberosenblüthe ist dagegen in den geringen Mengen ätherischen Oeles Anthranilsäuremethylester fertig gebildet deutlich nachweisbar. Bei der Enfleurage bildet sich aber noch eine relativ grosse Menge dieses Esters. Aus dem Gehalt des Tuberosenblüthenöls (5 pCt) und des Oels der Abfallblüthen (2 pCt.) lässt sich berechnen, dass diese Production 42.3 g pro 1000 kg. Blüten, d. h. das Sechsendfünfzigfache des in der Blüthe beim Abpflücken enthaltenen Anthranilsäuremethylesters beträgt. Bei der Enfleurage entsteht noch der vorher in der frischen Blüthe nicht nachweisbare Salicylsäuremethylester.

Beiden Blütenarten ist noch gemeinsam, dass die in ihnen enthaltenen und die bei der Enfleurage entstehenden Riechstoffe zum grössten Theil der aromatischen Reihe angehören.

Die vorstehende Untersuchung über die Zusammensetzung und Entwicklung des Tuberosenriechstoffes ist von mir seit dem Jahre 1896 mit Unterbrechungen zum grossen Theil im Laboratorium der Firma Heine & Co. in Leipzig ausgeführt worden. Die Veröffentlichung erfolgt erst jetzt, nachdem ich die mit Handelsproducten erhaltenen Resultate mit dem am Productionsort selbst dargestellten Material bestätigt habe. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma Heine & Co. für die Ueberlassung des kostbaren Materials auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen zu können.

Leipzig, April 1903. Laboratorium für angewandte Chemie.

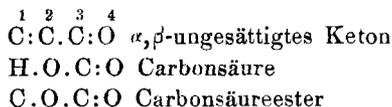
272. D. Vorländer und E. Mumme: Ueber die Addition von Säuren an α,β -ungesättigte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. April 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Aus den umfangreichen Untersuchungen über Additionsreactionen α,β -ungesättigter Ketone kann man den Schluss ziehen, dass Agentien der verschiedensten Art, Wasserstoff, Chlor, Brom, Ammoniak, Hydroxylamin, Malonester, Acetessigester u. a. sich zuerst an die Kohlenstoffdoppelbindung des ungesättigten Ketons anlagern und nicht an

das Carbonyl. Das Carbonyl selbst ist in diesen Ketonen wenig activ, wie in Carbonsäuren oder Säureestern; die Analogie der Gruppen



darf als erwiesen gelten¹⁾.

Die Analogie tritt deutlich hervor, wenn man den Wasserstoff in der Combination H.E.E:E mitzählt²⁾. Die Ueberführung der Carbonsäuren in Salze, die Verseifung der Ester und die Spaltung der α,β -ungesättigten Ketone durch Alkalien sind alsdann gleichartige Vorgänge, bestehend in einer Trennung der Elemente 1 und 2, vielleicht nach vorbergehender Anlagerung von Wasser bzw. Alkalihydrat.

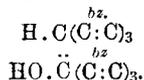
Theoretisch ist die Reactionsfähigkeit der Elemente 1 und 2 etwa in folgender Weise zu deuten: Wenn die in Aldehyden und Ketonen sehr grosse Activität des Carbonyls gering wird in Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Ketonen u. a., so kann dieselbe nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie nicht verschwunden sein, sondern muss an anderer Stelle des Moleküls und in irgend welcher Form nachweisbar sein. In α,β -ungesättigten Ketonen zeigt sich dementsprechend eine Zunahme in der Activität der Kohlenstoffdoppelbindung³⁾.

Zu abweichenden Resultaten gelangen dagegen v. Baeyer und Villiger⁴⁾ in ihren interessanten Untersuchungen über die sogenannten basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Nach v. Baeyer und Villiger sollen Halogenwasserstoff, Schwefelsäure und andere Säuren

¹⁾ Ann. d. Chem. 320, 66 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 1633 [1901], vergl. auch Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 348 [1899].

³⁾ Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei allen chemischen Reactionen, z. B. bei der Nitrirung von Triphenylmethan und Triphenylcarbinol:



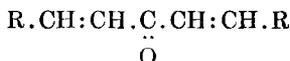
Im Triphenylcarbinol verdichtet sich fast die gesammte chemische und physikalische Activität an dem tertiären Kohlenstoff; die Benzolreste werden in Folge dessen inactiv und lassen sich nicht nitriren (E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 256). Triphenylmethan und Hexaphenyläthan haben dagegen kein Additionsvermögen am tertiären Kohlenstoff und sind im Benzolkern leicht nitrirbar; vergl. Ullmann, diese Berichte 35, 1811 und 2879 [1902].

Primärer, secundärer und besonders tertiärer Kohlenstoff kann in gleicher Weise einen verschiedenen Sättigungszustand zeigen wie der Kohlenstoff in offener und ringförmiger Kette, oder wie der Stickstoff in primären, secundären und tertiären Aminen; vergl. Ann. d. Chem. 320, 117 Anm.; Zeitschr. angew. Chem. 16, 360.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901]; diese Berichte 35, 1189 [1902].

mit dem Carbonylsauerstoff und nicht mit der Kohlenstoffdoppelbindung des Dibenzalacetons oder Dianisalacetons reagieren. Zu dem gleichen Resultat kamen kürzlich auch Zincke und Mühlhausen¹⁾, welche die Additionsproducte von 1 Mol. *p*-Dioxydibenzalacetone mit 1 Mol. Halogenwasserstoff als Oxoniumsalze ansprechen. Diese Auffassung ist weder mit der Theorie, noch auch mit dem Experiment in Uebereinstimmung zu bringen. Nach allen, namentlich von Claisen gesammelten Erfahrungen steht fest, dass z. B. bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Benzalacetophenon²⁾ die Kohlenstoffdoppelbindung reagiert und nicht der Carbonylsauerstoff, und dass die bekannte, oft angewendete Farbreaction α, β -ungesättigter Ketone mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure (Claisen'sche Reaction) in erster Linie durch die α, β -Kohlenstoffdoppelbindung bedingt wird. Eine Addition von Halogenwasserstoff an den Carbonylsauerstoff ist um so unwahrscheinlicher, als Additionsproducte von Halogenwasserstoff aus Aldehyden und Ketonen bisher nicht isolirt werden konnten, wohl aber viele Producte aus Halogenwasserstoff und Substanzen mit Kohlenstoffdoppelbindungen.

Um eine Entscheidung herbeizuführen, haben wir zunächst eine Anzahl von Additionsproducten aus Chlorwasserstoff und ungesättigten Ketonen dargestellt und analysirt. Falls der Chlorwasserstoff sich mit dem Carbonylsauerstoff des ungesättigten Ketons



verbindet, ist zu erwarten, dass das Keton 1 Mol. Chlorwasserstoff addirt, wie dies v. Baeyer und Villiger annehmen³⁾; dann könnten auch die Doppelbindungen reagieren unter Bildung von Trihydrochloriden⁴⁾. Wenn aber der Chlorwasserstoff sich an die Kohlenstoffdoppelbindung anlagert, so muss das Keton 2 Mol. Chlorwasserstoff aufnehmen, und unter den gleichen Reaktionsbedingungen keinesfalls mehr als 2 Mol., denn das Carbonyl ist der oben erörterten Theorie gemäss wenig activ. Es handelt sich also darum, das Maximalaufnahmevermögen der Ketone für Halogenwasserstoff zu ermitteln.

I. Methode. Das Hydrochlorid wurde aus der Lösung des Ketons in geeigneten Lösungsmitteln durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff

¹⁾ Diese Berichte 36, 130 [1903].

²⁾ Claisen und Claparède, diese Berichte 14, 2464 [1881]; Anschütz und Monfort, Ann. d. Chem. 284, 2 [1895].

³⁾ Diese Berichte 34, 2682 und 2697 [1901]; diese Berichte 35, 1192 [1902].

⁴⁾ Die Bezeichnung der Hydrochloride als Hydrochlorate oder Chlorhydrate ist unrichtig.

unter Eiskühlung ausgefällt, rasch abgesaugt, in ein Rohr gefüllt und bei Zimmertemperatur durch 5–8-stündiges Ueberleiten von Chlorwasserstoff getrocknet bezw. vom anhaftenden Lösungsmittel befreit. Das so als feines krystallinisches Pulver erhaltene Chlorid, welches während der Operation von Zeit zu Zeit verrieben war, haben wir in ein mit eingeschlifftem Glasstopfen verschlossenes Röhrchen möglichst schnell umgefüllt, gewogen und zur Analyse mit Wasser bei Zimmertemperatur und bei 50–60° zerlegt. Nach dem Filtriren und Auswaschen wurde das Keton durch Wägung auf einem im Exsiccator getrockneten Filter und die Chlorwasserstoffsäure im Filtrat durch Titration bestimmt.

II. Methode. Man leitet über das fein gepulverte Keton im Rohr direct trocknen Chlorwasserstoff und analysirt das entstandene Hydrochlorid wie oben.

Der durch Adsorption an den trocknen Pulvern haftende Chlorwasserstoff wurde beim Benzalacetophenon-hydrochlorid, Dibenzalaceton und Cinnamylidenacetophenon bestimmt. Die Menge desselben betrug bei Zimmertemperatur kaum $\frac{1}{10}$ pCt. und kommt daher als Fehlerquelle der Bestimmungsmethode nicht in Betracht.

Anlagerung von Chlorwasserstoff.

Dibenzalaceton-bihydrochlorid.

Das von Claisen und Ponder entdeckte, rothe, unbeständige Hydrochlorid¹⁾ ist bisher nicht analysirt worden.

1) Lösung von 4 g Dibenzalaceton in 10 ccm Chloroform mit Chlorwasserstoff gesättigt; orangerothe Krystalle im Chlorwasserstoffstrom getrocknet. 0.2380 g Chlorid: 12.4 ccm Barytwasser (0.1061-n.) und 0.177 g Keton. $C_{17}H_{14}O \cdot 2HCl$. Ber. HCl 23.8. Gef. HCl 20.2.

2) Filtrat von 1) mit 30 ccm Petroläther vermischt und mit Chlorwasserstoff gesättigt; rothe Krystalle im Chlorwasserstoffstrom getrocknet. 0.6795 g Chlorid: 39.0 ccm desselben Barytwassers und 0.521 g Keton. Gef. HCl 22.2.

3) 4 g Keton in 40 ccm trocknem Aether theils gelöst, theils suspendirt. Nach etwa zweistündigem Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung fällt aus der entstandenen orangerothern Lösung das Chlorid krystallinisch ans.

0.4951 g Chlorid: 28.4 ccm desselben Barytwassers und 0.350 g Keton. Gef. HCl 22.2.

4) Dasselbe Präparat wie bei 3) wiederholt im Chlorwasserstoffstrom getrocknet.

0.6319 g Chlorid: 40.4 ccm desselben Barytwassers und 0.443 g Keton. Gef. HCl 24.8.

Aus der Analyse ergibt sich das Molekularverhältniss zwischen Dibenzalaceton (= 1) und Chlorwasserstoff = 1.74, 1.86, 2.01, 2.26.

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 142 [1884].

Das Keton nimmt demnach bei Zimmertemperatur 2 Moleküle Chlorwasserstoff auf.

Das Hydrochlorid ist äusserst unbeständig und beginnt an der Luft sogleich den Chlorwasserstoff zu verlieren. Beim Erwärmen giebt es den Chlorwasserstoff sehr leicht ab; es hinterbleibt Dibenzalacetone. Das durch Zerlegung mit Wasser erhaltene Keton ist schwach rosa oder fleischfarben und behält diese Farbe auch beim Kochen mit Wasser; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol nimmt es die ursprüngliche gelbliche Farbe an.

Beim Ueberleiten von trockner Luft verlor das Chlorid nach 10 Minuten 7 pCt., nach 8 Stunden den gesammten Chlorwasserstoff. Beim Stehen über Natronkalk im Exsiccator verlief die Salzsäureabspaltung etwas langsamer; nach 16 Stunden enthielt das gelbe Product nur noch 0.3 pCt. Chlorwasserstoff. Beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr sintert das ursprünglich trockne, rothe Pulver zusammen und nimmt eine braunrothe Farbe an.

Dianisalacetone-bihydrochlorid.

Das Hydrochlorid wurde von v. Baeyer und Villiger beschrieben¹⁾; die Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Analysen:

1) 4 g Dianisalacetone in 80 ccm Essigester grösstentheils gelöst. Beim Sättigen mit Chlorwasserstoff fällt das Hydrochlorid aus der violetrothen Lösung²⁾ bald krystallinisch aus. Ausbeute 4 g trocknes Chlorid. Blau- oder grau-schwarzes Pulver, oft mit grünlicher Oberfläche; beim Verreiben roth.

1.0002 g Chlorid: 51.1 ccm Barytwasser (0.1061-n.) und 0.796 g Keton. —
0.6431 g Chlorid: 32.8 ccm desselben Barytwassers und 0.514 g Keton. —
0.7567 g Chlorid: 60.0 ccm Silbernitratlösung (0.100-n.), 19.0 ccm Rhodan-
ammoniumlösung (0.1022-n.) und 0.605 g Keton.

$C_{19}H_{18}O_3 \cdot 2HCl$ Ber. HCl 19.9. Gef. HCl 19.8, 19.8, 19.6.

2) Das Hydrochlorid wurde aus einer anfangs warmen, dann gekühlten Lösung von 5 g Keton in 100 ccm trockenem Benzol abgeschieden, mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol gewaschen und im Chlorwasserstoffstrom getrocknet.

0.5434 g Chlorid: 27.1 ccm Barytwasser (0.1061-n.) und 0.430 g Keton. —
0.5909 g Chlorid: 29.3 ccm desselben Barytwassers und 0.474 g Keton.

Gef. HCl 19.3, 19.2.

3) Darstellung nach der II. Methode. Das Keton färbt sich im Salzsäurestrom sofort roth, dann grauschwarz.

0.6847 g Chlorid: 33.0 ccm Barytwasser (0.1061-n.) und 0.543 g Keton.
Gef. HCl 18.7.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1192 [1902].

²⁾ Die Verhältnisse zwischen den Färbungen von Dibenzalacetone (gelbroth) und Dianisalacetone (violetroth) sind ähnliche wie zwischen Benzidin- und Dianisidin-Azofarbstoffen.

4) 1.4274 g Hydrochlorid (1) verloren nach 7—8-wöchigem Stehen über Natronkalk allmählich 0.2870 g Chlorwasserstoff; es hinterbleibt röthliches Dianisalaceton; Schmp. 128—129°.

Gef. HCl 20.1.

Nach dreitägigem Stehen enthielt das Hydrochlorid 7.3 pCt. HCl; eine auf Monohydrochlorid deutende Gewichtsconstanz ist nicht zu erzielen.

Das Molekularverhältniss zwischen Keton (1) und Chlorwasserstoff ist 2.00, 1.99, 1.97, 1.97, 1.93, 1.90. Das Dianisalaceton verbindet sich ebenso wie Dibenzalaceton mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff und ist bei Zimmertemperatur nicht im Stande, mehr als 2 Moleküle Chlorwasserstoff aufzunehmen. Die Oxoniumtheorie giebt hierfür keine Erklärung. Das Verhalten der Ketone entspricht aber vollständig der oben erörterten Theorie, nach welcher die beiden α, β -Doppelbindungen mit dem Halogenwasserstoff reagiren, während der Carbonylsauerstoff unberührt bleibt.

Das Hydrochlorid des Dianisalacetons ist im Gegensatz zum Hydrochlorid des Dibenzalacetons an der Luft viel beständiger. Beim Erhitzen verliert es allmählich den Chlorwasserstoff, sintert bei etwa 110° und schmilzt gegen 123° unter Aufschäumen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Das aus dem Hydrochlorid durch Zerlegung mit Wasser gewonnene Dianisalaceton ist sehr schwach rosa gefärbt; Schmp. 129°; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält das Keton die ursprüngliche, schwach gelbe Farbe.

Versuche, aus dem rothen und gelben Dianisalaceton durch Einwirkung von Brom in Chloroform oder Eisessiglösung zu verschiedenen Bromiden zu gelangen, ergaben das gleiche bei 157—159° unter Zersetzung schmelzende Tetrabromid.

$C_{19}H_{15}O_3Br_4$. Ber. C 37.1, H 2.9, Br 52.1.

Gef. » 37.5, » 3.0, » 51.8, 52.0.

In vollkommenem Einklang mit diesen Resultaten stehen die Angaben von v. Baeyer und Villiger über das Hydropikrat des Dianisalacetons¹⁾, welches auf 1 Molekül Keton 2 Moleküle Pikrinsäure enthält. Sogar bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Pikrinsäure (10 Moleküle) entsteht nur das Bihydropikrat.

Das Pikrat krystallisirt aus einer warmen Lösung von 3 g Dianisalaceton und 23 g Pikrinsäure in 450 ccm Alkohol nach dem Erkalten und eintägigem Stehen in grossen, rothen Blättern aus. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

Ber. N 11.2. Gef. N 11.5.

Ein Monohydropikrat würde 8.0 pCt. Stickstoff enthalten.

Erklärlich sind auch die Beobachtungen, welche v. Baeyer und Villiger bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diben-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1193 [1902].

zalaceton gemacht haben¹⁾. Das Keton verharzt mit Phosphorpentachlorid, weil die Doppelbindungen ungeschützt sind; sättigt man die beiden Doppelbindungen jedoch durch Anlagerung von Chlorwasserstoff ab, so lässt sich das Keton in das Ketochlorid verwandeln.

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an die beiden Doppelbindungen muss wie jede zwei- und mehrfach verlaufende Reaction stufenweise erfolgen; doch haben wir Mono-Hydrochloride constanter Zusammensetzung aus Dibenzal- und Dianisal-Aceton nicht darstellen können. Vielleicht sind die von Zincke und Mühlhausen analysirten Verbindungen des *p*-Dioxydibenzalacetons mit Halogenwasserstoff²⁾ die zu erwartenden Zwischenproducte. Für die Anlagerung von Brom an Dibenzalaceton hat P. Groebel³⁾ den Beweis erbracht, dass das Keton zunächst nur 1 Mol. Brom aufnimmt, und dass das entstandene Dibromid durch weitere Bromaufnahme in Tetrabromid übergeht.

Chlorwasserstoff und Dibenzalcylopentanon⁴⁾.

Die Addition von Säuren an ungesättigte Ketone ist als umkehrbare Reaction, ausser von der Natur und Masse der Addenden, von der Temperatur, vom Druck und vom Charakter des Lösungsmittels abhängig. Von theoretischer und praktischer Bedeutung ist, dass Lösungsmittel wie Wasser und Alkohol, welche die elektrolytische Dissociation ($H + Cl$) begünstigen, auch die Addendendissociation (Keton + HCl) veranlassen, und dass umgekehrt Lösungsmittel wie Benzol und Chloroform ebensowohl den Zerfall der Additionsproducte wie den Zerfall von Elektrolyten in Ionen erschweren. Die Addition der Säure erfolgt um so leichter, je weniger das Lösungsmittel zur Spaltung der Säure in Ionen befähigt ist.

Für den Einfluss von Temperatur und Druck bietet das Verhalten von Chlorwasserstoff gegen Dibenzalcylopentanon ein Beispiel. Dieses Keton verbindet sich bei Zimmertemperatur nicht mit trockenem Chlorwasserstoff; es bleibt beim Ueberleiten des Gases gelb. Taucht man aber das Rohr mit dem gepulverten Keton in Eiswasser oder in eine Kältemischung, so entsteht sogleich das zinnoberrothe Hydrochlorid, welches beim Erwärmen auf Zimmertemperatur trotz fortgesetzten Ueberleitens von Chlorwasserstoff wieder zerfällt und in das gelbe Keton übergeht.

Sehr schön kann man Bildung und Zerfall des Hydrochlorids veranschaulichen, wenn man das Rohr abwechselnd in Eiswasser und

¹⁾ Diese Berichte 34, 2695 [1901].

²⁾ Sie wurden nach längerem Stehen im Exsiccator analysirt.

³⁾ Vergl. die folgenden Mittheilungen.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1837 [1896].

Wasser von etwa 45° eintaucht. Das Keton färbt sich dann abwechselnd roth und gelb. Schliesst man aber das bei etwa — 15° mit Chlorwasserstoff gesättigte Keton in ein Rohr ein, so lässt sich das rothe Hydrochlorid bei 45—60° nicht mehr in das gelbe Keton zurückverwandeln.

Aehnliche Versuche sind mit Cinnamylidenacetophenon angestellt worden.

Die Reaction der α, β -ungesättigten Ketone mit Säuren ist nach alledem keine Ionenreaction¹⁾ und beruht auch nicht auf den »basischen« Eigenschaften des Sauerstoffes oder Kohlenstoffes, sondern sie gehört zu der grossen Klasse von Additionsvorgängen, welche an der Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff, Phosphorpentachlorid, Stickstofftetroxyd, Calciumcarbonat, Chloralhydrat, Chlorammonium u. s. w. ausführlich studirt worden sind. Sie beruhen auf Aenderungen des Sättigungszustandes der Elemente, bezw. der Quantität der Energie und stehen in keinem directen Zusammenhang mit der Qualität der Substanz als Salz, Base, Säure oder Nichtelektrolyt²⁾.

Dianisal-cyclopentanon³⁾.

Das Keton nimmt bei Zimmertemperatur 2 Mol. Chlorwasserstoff auf.

Darstellung des violetschwarzen Chlorids nach der II. Methode.

0.2285 g Chlorid: 12.1 ccm Barytwasser (0.0892-n.).

$C_{21}H_{20}O_3 \cdot 2 HCl$. Ber. HCl 18.6. Gef. HCl 17.2.

Dibenzal-diäthylketon⁴⁾

liess sich weder bei Zimmertemperatur, noch in der Kälte mit Chlorwasserstoff zu einem definirbaren Hydrochlorid vereinigen.

Eine geringe Aenderung der gelblichen in eine röthliche Farbe wurde beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff beobachtet.

Dicinnamyliden-aceton⁵⁾.

Das Keton kann nach der Zahl der Doppelbindungen 2 und 4 Mol. Chlorwasserstoff aufnehmen. Wir fanden bei Zimmertemperatur im Hydrochlorid 2 Mol. HCl.

Beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff entsteht ein dunkelgrün glänzendes Pulver, welches sich beim Verreiben oder kurzen Liegen an der Luft blauviolett färbt. Beim Zerlegen mit warmem Wasser hinterbleibt grüngelb gefärbtes Dicinnamylidenaceton; Schmp. 140—141°. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 144°.

¹⁾ Wenigstens nicht von Seiten des ungesättigten Ketons.

²⁾ Vergl. diese Berichte 34, 1642 [1901]. Ann. d. Chem. 320, 119 [1902].

³⁾ Diese Berichte 29, 1838 [1896]. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 1886 [1898].

⁵⁾ Diehl und Einhorn, diese Berichte 18, 2325 [1885].

0.5904 g Chlorid: 31.6 ccm Barytwasser (0.1061 *n.*) und 0.454 g Keton.
 $C_{21}H_{16}O \cdot 2 HCl$. Ber. HCl 20.3. Gef. HCl 20.7.
 Molekular-Verhältniss 1 : 2.11.

Dicinnamyliden-cyclopentanon¹⁾

addirt ebenso wie die entsprechende Acetonverbindung 2 Mol. Chlorwasserstoff.

0.6006 g Chlorid: 34.2 ccm Barytwasser (0.0892-*n.*). — 0.7234 g Chlorid: 41.2 ccm desselben Barytwassers.

$C_{23}H_{20}O \cdot 2 HCl$. Ber. HCl 18.9. Gef. HCl 18.5, 18.5.

Nach kurzem, etwa 5 Minuten dauerndem Ueberleiten von trockner Luft enthielt das Chlorid noch 15 pCt. Chlorwasserstoff.

Dimethylpyron²⁾.

Das Keton hat als cyclisches Anhydrid eines β -Diketons nicht das gleiche Verhalten gegen Chlorwasserstoff, wie die vorher genannten ungesättigten Ketone. Es ist auf Grund der Untersuchung von Collie und Tickle³⁾ wahrscheinlich, dass der Halogenwasserstoff den primären Angriffspunkt weder an den beiden Doppelbindungen, noch an dem ganz inactiven Carbonyl, wohl aber am Anhydridsauerstoff findet, also an derselben Stelle, wo auch Alkalilauge und Ammoniak einwirken⁴⁾.

Beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über Dimethylpyron entsteht das feste, bei etwa 152—154° schmelzende beständige Monohydrochlorid⁵⁾.

0.6580 g Chlorid: 40.5 ccm Barytwasser (0.1061-*n.*). — 0.3089 g Chlorid: 21.5 ccm Barytwasser (0.0892-*n.*).

$C_7H_8O_2 \cdot HCl$. Ber. HCl 22.8. Gef. HCl 23.8, 22.7.

Bei weiterem Ueberleiten von Chlorwasserstoff verflüssigt sich das feste Monochlorid zu einem farblosen Oel⁶⁾, welches in einer Kälte-

¹⁾ Die Verbindung schmilzt bei 225°. Diese Berichte **29**, 1838 [1896].

²⁾ Feist, Ann. d. Chem. **257**, 273 [1890].

³⁾ Chem. Centralblatt 1899, II 185 und 370; 1900, II 767.

⁴⁾ Daraus, dass Aether oder Dimethylpyron Chlorwasserstoff addiren, darf man nicht folgern, dass Aether u. a. Basen sind. Das chlorwasserstoffsaure Salz zur Base Aether ist Chloräthyl.

Gegenüber den neueren Bestrebungen, die Ionen bei der Definition von Säuren und Basen einzuführen, und in Anbetracht der Verwirrung, welche zur Zeit auf diesem Gebiete herrscht, ist hervorzuheben, dass die alten, auf rein experimenteller Grundlage beruhenden Definitionen von Säuren und Basen unabhängig von jedem Wandel in den theoretischen Anschauungen dastehen und unbedingt beizubehalten sind.

⁵⁾ Feist, diese Berichte **25**, 1069 [1892].

⁶⁾ Vergl. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **24**, 2698 [1901]. Aus ätherischer Lösung entsteht mit Salzsäure-Gas zunächst ein Niederschlag von Monochlorid, der sich bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff auflöst.

mischung bei etwa -15° nicht erstarrt. Eine Probe des mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur gesättigten Oeles enthielt 42 pCt. HCl. Das Oel verwandelt sich beim Ueberleiten von Luft sofort wieder in das beständige Monochlorid. Die Erscheinungen erinnern an die Verflüssigung von festem Ammoniumnitrat durch Ammoniak (Divers'sche Flüssigkeit).

Benzalacetophenon-hydrochlorid.

Das Benzalacetophenon kann der Theorie nach nur 1 Mol. Chlorwasserstoff an der α, β -Kohlenstoffdoppelbindung aufnehmen.

Das von Claisen und Claparède¹⁾ entdeckte farblose Hydrochlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus einer Lösung von 1 Theil Benzalacetophenon in 6 Vol.-Theilen Eisessig, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, nach 2–3-stündigem Stehen in Blättchen aus; Schmp. 120° unter Chlorwasserstoffabspaltung. Es entsteht auch durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über Benzalacetophenon bei Zimmertemperatur; ein zweites Molekül Chlorwasserstoff wird hierbei nicht addirt.

Obgleich die Bedingungen zur Bildung des Benzalacetophenonhydrochlorids die gleichen sind wie bei den Hydrochloriden des Dibenzalacetons und seiner Analogen, ist der Unterschied zwischen beiden Verbindungen ein grundsätzlicher:

A) Das schwach gelbliche Dibenzalacetone wird durch Anlagerung von Chlorwasserstoff orangeroth gefärbt; die Reaction erfolgt momentan; das Hydrochlorid zerfällt sehr leicht wieder in die Componenten bei Berührung mit Wasser, Alkohol, beim Erwärmen u. s. w.

B) Das gleichfalls schwach gelbliche Benzalacetophenon wird dagegen durch die Vereinigung mit Chlorwasserstoff entfärbt; die Reaction tritt allmählich ein; das farblose Hydrochlorid ist sehr beständig, sowohl gegen Wasser und Alkohol, als auch beim Erwärmen.

Das Benzalacetophenon ist jedoch auch fähig zur Bildung gefärbter, unbeständiger Additionsproducte. Bei Auflösung von Benzalacetophenon in concentrirter Schwefelsäure oder in Monohydrat entsteht eine orangerothe Lösung, aus welcher das Keton selbst nach 9-tägigem Stehen durch Wasser unverändert abgeschieden werden kann.

Das Hydrochlorid des Benzalacetophenons löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit orange Farbe unter allmählicher Abspaltung von Chlorwasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2463 [1881]; Anschütz und Monfort, Ann. d. Chem. 284, 2 [1895].

Andererseits sind Ketone von der Art des Dibenzalacetons im Stande, farblose, beständige Additionsproducte zu liefern, z. B. mit Brom, welche mit concentrirter Schwefelsäure oft keine Färbung zeigen.

Im Allgemeinen ergibt sich, dass die Bildung unbeständiger Additionsproducte (A) unter Vertiefung der Farbe, und dass die Bildung von relativ beständigen Additionsproducten (B) unter Entfärbung vor sich geht. In beiden Fällen A und B vermittelt die Kohlenstoffdoppelbindung des α, β -ungesättigten Ketons die Additionsreaction.

Mehrere zu der Art B gehörende Hydrohalogenide aus Benzaldehyd-oxymethylen haben Klages und Knoevenagel¹⁾ eingehend untersucht.

Cinnamyliden-acetophenon²⁾

bildet mit Chlorwasserstoff bei -10° ein rothes Additionsproduct der Art A. Das Hydrochlorid³⁾ zerfällt schon bei etwa 0° in die Componenten und zerfließt leicht.

Bei Zimmertemperatur erleidet das Keton durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff eine Veränderung, welche sich, abgesehen von einer geringen Farbänderung, dadurch bemerkbar macht, dass die Substanz gegen Licht empfindlich wird. Die dabei aufgenommene Menge Chlorwasserstoff ist nur sehr gering. An der Luft nimmt die hellbräunlich gefärbte Substanz nach kurzer Zeit die ursprünglich schwach gelbe Farbe des Ketons an; Schmp. $102-103^{\circ}$.

Aus der concentrirten, dunkelroth gefärbten Lösung von Cinnamylidenacetophenon in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig krystallisirt unverändertes Keton aus; auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge entsteht ein harziger Niederschlag.

Benzal-pinakolin⁴⁾

giebt mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur ein farbloses Hydrochlorid der Art B. Wahrscheinlich bildet sich jedoch als Zwischenproduct auch ein Hydrochlorid der Art A.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff über das nahezu farblose Benzalpinakolin, so färbt sich das Keton sofort citronengelb und fängt an zu schmelzen; das gelbliche Oel bleibt mit Chlorwasserstoff gesättigt etwa 16 Stunden stehen; beim Durchleiten von trockner Luft verschwindet die Gelbfärbung⁵⁾ grösstentheils. Das Oel erstarrt in der Kältemischung oder beim

¹⁾ Diese Berichte 26, 447 [1893]; diese Berichte 35, 3965 [1902].

²⁾ Scholtz, diese Berichte 28, 1730 [1895].

³⁾ Das Hydrochlorid enthält bei -10° viel Chlorwasserstoff, wahrscheinlich 2 Mol.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 2268 [1897].

⁵⁾ Wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit kleiner Mengen unveränderten Ketons.

Stehen im Exsiccator zu farblosen Krystallen des Hydrochlorids; Schmp. 33—34⁰; sehr beständig gegen warmes Wasser; entwickelt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure Chlorwasserstoff und löst sich mit gelber Farbe auf.

Benzal-aceton.

Cinnamyliden-aceton und Anisal-aceton verwandeln sich beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff in gefärbte Additionsproducte und dann in harzige Substanzen.

Anlagerung von Schwefelsäure.

Beständige Additionsproducte mit Schwefelsäure haben wir bisher nicht beobachtet. Die erhaltenen Producte gehören sämmtlich zu der Art A, sind also gefärbt, und zerfallen mit Wasser in die Componenten. Dem Bihydrochlorid des Dibenzalacetons entspricht die Zusammensetzung des Sulfats. 1 Mol. Keton verbindet sich mit 1 Mol. Schwefelsäure. Da jedoch alle zwei- und mehr-basischen Säuren als einbasische Säuren fungiren können, so sind auch Additionsproducte mit 2 Mol. Schwefelsäure möglich, für jede Doppelbindung im Maximum 1 Mol. Schwefelsäure. Demgemäß nimmt 1 Mol. Dianisalaceton mehr als 1 Mol., etwa 1½ Mol., Schwefelsäure¹⁾ auf, doch ist die Zusammensetzung keine constante.

Dibenzalaceton-Hydrosulfat.

Essigester als Lösungsmittel:

Man lässt zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 5 g Dibenzalaceton in 50 ccm Essigester 7 g concentrirte Schwefelsäure tropfen. Beim Stehen der Lösung in einer Kältemischung krystallisirt das orange gefärbte Sulfat aus.

Das Sulfat wurde abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Nach 3-tägigem Stehen im Vacuum: 0.4348 g Sulfat: 28.4 ccm Barytwasser (0.0892-n.) und 0.295 g Keton.

$C_{17}H_{14}O \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 29.5. Gef. H_2SO_4 28.6.

Nach 14-tägigem Stehen im Vacuum: 0.4030 g Sulfat: 26.9 ccm Barytwasser (0.0892-n.).

Gef. H_2SO_4 29.2.

Dianisalaceton-Hydrosulfat.

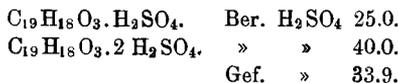
Aceton als Lösungsmittel:

Das violettere Sulfat fällt aus einer eiskalten Lösung von 3 g Dianisalaceton in 60 ccm Aceton und 4 g concentrirter Schwefelsäure als violetterer,

¹⁾ v. Baeyer und Villiger meinen, dass die Sauerstoffatome der Anisylgruppe theilhaftig sind; diese Berichte 35, 1192 [1902].

krystallinischer Niederschlag aus; nach 2-stündigem Stehen abgesaugt, mit schwefelsäurehaltigem Aceton gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Nach 4-tägigem Stehen im Vacuum: 0.6807 g Sulfat: 44.4 ccm Barytwasser (0.1061-n.) und 0.424 g Keton.



Nach 9-tägigem Stehen im Vacuum: 0.7892 g Sulfat: 52.8 ccm Barytwasser (0.1061-n.)

Gef. H_2SO_4 34.8.

Eisessig als Lösungsmittel:

3 g Keton in 120 ccm Eisessig und 4 g concentrirter Schwefelsäure, weiter behandelt wie oben.

Nach 4-tägigem Stehen im Vacuum: 0.5682 g Sulfat: 30.7 ccm desselben Barytwassers und 0.395 g Keton.

Gef. H_2SO_4 28.1.

Nach 9-tägigem Stehen im Vacuum: 0.7230 g Sulfat: 39.8 ccm desselben Barytwassers.

Gef. H_2SO_4 28.6.

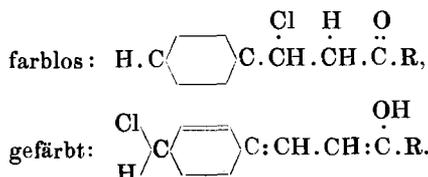
Die aus den Sulfaten mit Wasser abgeschiedenen Ketone haben dieselben Eigenschaften, wie die aus den Chloriden erhaltenen Ketone.

Dianisalaceton wird von Schwefelsäuremonohydrat leicht sulfirt. 2 g Keton erwiesen sich nach 24-stündigem Stehen der Lösung in 10 ccm Monohydrat als vollständig wasserlöslich. Schwieriger wird Dibenzalaceton sulfirt. Nach einmonatlichem Stehen einer Lösung des Ketons in Schwefelsäuremonohydrat entstand die Monosulfosäure¹⁾ des Dibenzalacetons.

Aulagerung von Säuren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Die Existenz der verschiedenen Arten von Additionsproducten A und B hat man durch verschiedene Structurformeln auszudrücken versucht.

I. Die farblosen Producte sollen sich von dem normalen Keton, die gefärbten Producte von chinoïden Ketonen ableiten (Kehrmann und Wentzel²⁾):



v. Baeyer und Villiger haben bereits darauf hingewiesen³⁾, dass diese Auffassung nicht aufrecht zu erhalten ist. Wir fügen dem hinzu,

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 34, 3818 [1901].

³⁾ Diese Berichte 35, 1191 [1902].

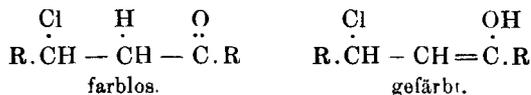
dass die chinoide Form die Zusammensetzung eines Chinols haben würde. Chinole sind aber nach den Untersuchungen von Zincke und von Bamberger farblose Substanzen; ihre Bildung kann also die Färbung nicht verursachen.

II. Beide Arten von Additionsproducten werden von dem normalen Keton abgeleitet. Das farblose Product soll jedoch durch Anlagerung der Säure an die Kohlenstoffdoppelbindung, das gefärbte durch Addition der Säure an den Carbonylsauerstoff entstehen (von Baeyer und Villiger¹⁾):



Diese Auffassung steht im Widerspruch mit dem Verhalten der α, β -ungesättigten Ketone gegen Malonester und andere Ketomethanderivate, welche ebenso gut wie Halogenwasserstoff oder Schwefelsäure echte Säuren sind²⁾. Sämmtliche ungesättigte Ketone addiren den Malonester an der Kohlenstoffdoppelbindung, und ein ähnliches Verhalten ist auch von den Mineralsäuren zu erwarten³⁾. In den vorbergehenden Abschnitten haben wir experimentell nachgewiesen, dass die Mineralsäuren mit der Kohlenstoffdoppelbindung und nicht mit dem Carbonyl der Ketone reagieren.

III. Nach den Ansichten von J. Thiele könnten die gefärbten Producte durch Addition am β -Kohlenstoff und Carbonylsauerstoff⁴⁾ entstanden sein⁵⁾, während den farblosen Producten die übliche Constitution zukommt:



Es wurde früher versucht, diese Auffassung durch Malonester-synthese zu prüfen⁶⁾; doch es gelang nicht, die Ketone in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit Malonester zu verbinden. Die Additionsreaction der α, β -ungesättigten Ketone mit Mineralsäuren bietet die Möglichkeit zur Beantwortung der Frage. Wenn dem gefärbten, bezw. dem farblosen Product die Structur als Enol zukommt, oder wenn ein solches Enol sich als Zwischenproduct bei der Addition der Säuren

¹⁾ l. c. ²⁾ Diese Berichte 34, 1632 [1901]; diese Berichte 36, 268 [1903].

³⁾ Ueber die Analogie im Verhalten von Malonester und Halogenwasserstoff, vergl. diese Berichte 33, 3185 [1900] und Ann. d. Chem. 320, 106 [1902].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 306, 99 [1899].

⁵⁾ Vergl. Sackur. diese Berichte 35, 1251 [1902].

⁶⁾ G. Reinicke, Diss. Halle 1902.

bildet, so muss sich dasselbe mit Essigsäureanhydrid acetylire lassen. Nach Angaben von Kiliani¹⁾ und von J. Thiele²⁾ werden hydroxylhaltige Substanzen durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure besonders leicht acetylirt. Unsere Versuche über die Anlagerung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoff an α, β -ungesättigte Ketone in Gegenwart von Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel ergaben, dass weder bei Bildung der farblosen, noch bei Darstellung der gefärbten Additionsproducte Acetylderivate entstehen. Man erhält vielmehr mit Essigsäureanhydrid dieselben acetylfreien Producte, wie bei Anwendung indifferenten Lösungsmittel. Die Enolformeln sind demnach nicht zutreffend.

1. Die Lösung von 5 g Benzalacetophenon in 15 ccm frisch destillirtem Essigsäureanhydrid wurde anfangs unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das farblose Hydrochlorid krystallisirt allmählich aus. Es wurde nach 12-stündigem Stehen abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid gewaschen, im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ohne Umkrystallisiren³⁾ analysirt; 4.5 g; Schmp. 121° unter Chlorwasserstoffabspaltung; beim Abdunsten der Mutterlauge hinterbleibt der Rest des Hydrochlorids.

0.2243 g Sbst.: 0.6044 g CO₂, 0.1128 g H₂O. — 0.2704 g Sbst.: 0.7325 g CO₂, 0.1429 g H₂O. — 0.2671 g Sbst.: 0.1595 g Ag Cl. — 0.3698 g Sbst.: 0.2217 g Ag Cl.

C₁₅H₁₃O Cl. Ber. C 73.6, H 5.3, Cl 14.5.

Gef. » 73.5, 73.8, » 5.6, 5.9, » 14.8, 14.9.

2. Derselbe Versuch wurde wiederholt, der Chlorwasserstoff jedoch während 6 Stunden in die von Anfang an kochende Essigsäureanhydridlösung des Benzalacetophenons eingeleitet. Beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorid sofort aus; 4.2 g; aus der braunen Mutterlauge 1.3 g; Schmp. 120°.

0.1998 g Sbst.: 0.5439 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

C₁₅H₁₃O Cl. Ber. C 73.6, H 5.3.

Gef. » 74.2, » 5.7.

3. Man lässt 7 g concentrirte Schwefelsäure zu einer mit Eis gekühlten Lösung bezw. Suspension von 5 g Dibenzalacetone in 50 ccm Essigsäureanhydrid tropfen. Das orange Sulfat scheidet sich feinkrystallinisch aus. Es wurde abgesaugt, mit etwas schwefelsäurehaltigem Aceton gewaschen und im Vacuum getrocknet. Nach 3-tägigem Stehen im Vacuum:

0.4396 g Sbst.: 0.2997 g BaSO₄, 0.292 g Keton (Schmp. 111°).

0.4961 g Sbst.: mit 50.2 ccm Barytwasser (0.0892-n.) bei 50–60° zerlegt und mit 25.1 ccm Salzsäure (0.0567-n.) zurücktitirt.

C₁₇H₁₄O.H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 29.5. Gef. H₂SO₄ 28.7, 30.1.

Nach 12-tägigem Stehen im Vacuum:

0.3708 g Sbst.: mit Wasser zerlegt: 24.5 ccm Barytwasser (0.0892-n.).

Gef. H₂SO₄ 28.9.

¹⁾ Diese Berichte 24, 342 [1891] ²⁾ Diese Berichte 31, 1247 [1898].

³⁾ Um einen Verlust an etwa vorhandenem Acetyl zu vermeiden.

4. Derselbe Versuch wie 3 mit Dibenzalaceton wiederholt:

0.9944 g Sbst.: 0.6594 g BaSO₄, 0.651 g Keton.

Gef. H₂SO₄ 27.9.

5. Das Dibenzalaceton verwandelt sich während 2–3-stündigen Stehens mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur durch Oxydation in die Schwefligsäureverbindung des acetylrirten Ketoenols C₁₇H₁₄O₃¹⁾.

6. Analoge Versuche wie bei 3 mit Dibenzaladipinketon und Dianisalaceton. Es entstehen die normalen Sulfate der Ketone. Das Sulfat des Dianisalacetons ist bei Zimmertemperatur beständig gegen Essigsäureanhydrid.

7. Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Dibenzalaceton in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Essigsäureanhydrid entsteht ein fast farbloses, chlorhaltiges, amorphes Product (Schmp. 70–90°; gef. 16.8 pCt. Cl), welches in concentrirter Schwefelsäure mit dunkel-rothvioletter Farbe auflöst.

IV. Die Auffassung, dass die verschiedenen Arten von Additionsproducten von verschiedenen stereoisomeren Ketonen abstammen, ist unwahrscheinlich, weil Dianisalaceton vor und nach der Behandlung mit Chlorwasserstoff das gleiche Tetrabromid liefert; dann, weil sowohl aus dem farblosen Hydrochlorid des Benzalacetophenons durch Einwirkung von alkoholisch-wässriger Kalilauge, als auch aus dem gefärbten Hydrosulfat des Ketons durch Zersetzung mit Wasser das gleiche Benzalacetophenon hervorgeht²⁾.

Trägt man getrocknetes Dibenzalacetonydrosulfat in überschüssiges, trockenes Brom ein, so verdrängt das Brom die Schwefelsäure, die sich als Oel abscheidet, und es bildet sich das bekannte Dibenzalacetontetrabromid, welches beim Abdunsten des Broms zurückbleibt; Schmp. etwa 205°; nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform Schmp. 208–210°.

Ueber Farbänderungen bei Additionsvorgängen;

von D. Vorländer.

Das bei Additionsreactionen Färbungen auftreten und verschwinden, gehört nicht zu den Seltenheiten. Eine Aenderung der Farbe ist die Folge zahlreicher Additionsvorgänge auf anorganischem und organischem Gebiete: z. B. bei Addition von Wasser unter Bildung von Hydraten, bei Addition von Halogenen und Sauerstoff unter Bildung von Salzen, Säuren, Basen und Peroxyden, oder bei Addition gleichartiger, indifferenten Moleküle (NO₂, NOC₆H₅). Die Färbung der ungesättigten Ketone durch Anlagerung von Säuren ist daher keine spezifische Folge der Salzbildung, ist keine »Halochromie«.

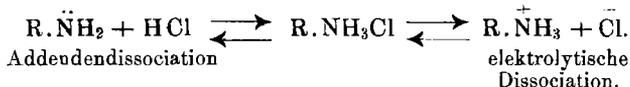
Ferner hat man den Farbwechsel abhängig gemacht von den Ionen. Es soll z. B. das undissociirte, wasserfreie Kupfersulfat farb-

¹⁾ Vergl. die folgende Untersuchung von M. Schroedter.

²⁾ Die Existenz stereoisomerer Ketone ist gleichwohl möglich.

los, das Kupferion in der wässrigen Lösung blau sein; undissociirtes Kobaltchlorid soll blau, das Kobaltion roth, Amidoazobenzol gelb, das Ammoniumazobenzolion dagegen roth gefärbt sein u. s. w. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass solche Farbänderungen mit den Ionen und der elektrolytischen Dissociation wenig zu thun haben, sondern jeder Wechsel in der Farbe der Substanzen wird begleitet von einer Aenderung im Sättigungszustand eines oder mehrerer Elemente, aus welchen die Substanzen bestehen. Das Kupfer hat einen anderen Sättigungszustand im wasserfreien Sulfat als in wässriger Lösung als Hydrat. Das Kobalt hat verschiedene Werthigkeit im rothen Chlorid und im blauen Kobaltchloridchlorwasserstoff, der Stickstoff des Amidoazobenzols erleidet eine Aenderung durch Verbindung mit Säuren u. s. w.

Beim Amidoazobenzol kann man mit Sicherheit nachweisen, dass die rothe Farbe der Säurederivate nicht dem Ion Ammoniumazobenzol eigenthümlich ist. Wäre dies der Fall, so müsste das Ion Trimethylammoniumazobenzol intensiv violett-roth gefärbt sein und die Farbe des Ammonium-, Methylammonium- und Dimethylammonium-Azobenzols zeigen. In Wirklichkeit aber sind die Salze des Trimethylammoniumazobenzols kaum anders gefärbt als Azobenzol, und sie geben mit verdünnten Mineralsäuren keine Farbänderung¹⁾. Die violettrothe Farbe kommt demnach den Säureadditionsproducten als solchen zu und nicht deren Ionen. Die Addendendissociation ist hier von der elektrolytischen Dissociation zu unterscheiden²⁾:



Erstere bedingt die Aenderung des Sättigungszustandes und der Farbe, Letztere verursacht weder einen Wechsel im Sättigungszustand der Elemente noch in der Färbung der Substanzen³⁾.

Das Jodid des Trimethylammoniumazobenzols erhielt Berju⁴⁾ durch Einwirkung von Methyljodid auf *p*-Dimethylamidoazobenzol.

20 g *p*-Dimethylamidoazobenzol werden mit 40 g Methyljodid $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 95—100° erhitzt. Beim Verreiben der erhaltenen braunen Masse mit wenig kaltem Alkohol bleibt das Azo-Trimethylammonium-

¹⁾ Vergl. auch das Verhalten der in Patenten der Höchster Farbwerte beschriebenen Azoammoniumfarbstoffe; ferner Alkylate des Tetramethyldiamidobenzophenons, Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 387. Der stark elektrolytisch dissociirte Ammoniumsalzrest fungirt stets als gesättigter Rest.

²⁾ Bei Farbänderungen der Phenole durch Alkalien erfolgt die Aenderung im Sättigungszustand aus Sauerstoff.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 320, 116 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 17, 1402 [1884].

jodid zurück; orange Blättchen nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol; Ausbeute 28 g; Schmp. 185° (uncorr.) (Berju 173–174°); löslich in heissem Wasser mit bräunlich-oranger Farbe, welche sich auf Zusatz von Säuren oder Basen nicht ändert.

0.2134 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.2544 g Sbst.: 0.1631 g AgJ. — 0.2065 g Sbst.: 20.0 ccm N (8.5°, 764 mm).

C₁₅H₁₈N₃J. Ber. C 49.0, H 4.9, N 11.4, J 34.6.

Gef. » 48.9, » 5.1, » 11.7, » 34.6.

Die Substanz hat die Eigenschaften einer Azoverbindung und eines neutralen Ammoniumjodids: mit Zinnchlorür und Salzsäure spaltet sich in der Wärme Anilin ab; Zinkstaub und Ammoniak geben eine farblose Hydrazoverbindung, die sich an feuchter Luft wieder orange färbt; mit Silbernitratlösung entsteht Jodsilber.

Das Chlorid des Trimethylammoniumazobenzols, dargestellt durch Umsetzung des in Wasser gelösten Jodids mit Chlorsilber, krystallisirt aus Wasser in orange gefärbten Prismen, ist in Wasser leicht löslich und schmilzt höher als das Jodid, bei etwa 193°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.2407 g Sbst.: 0.5782 g CO₂, 0.1504 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 28 ccm N (13.5°, 757 mm). — 0.1852 g Sbst.: 0.0966 g AgCl.

C₁₅H₁₈N₃Cl. Ber. C 65.3, H 6.5, N 15.2, Cl 12.7.

Gef. » 65.5, » 6.9, » 15.5, » 12.9.

Mit Silberoxyd und Wasser bildet sich aus dem Jodid eine alkalisch reagirende, orange gefärbte Lösung des Azoammoniumhydroxyds; Salpetersäure, Schwefelsäure, Pikrinsäure, Platinchloridchlorwasserstoff u. a. geben mit der Lösung orange, krystallinische Niederschläge von Salzen.

Da die Färbung der Amidoazokörper durch Säuren nicht von den Ionen abhängt, so wird z. B. Dimethylamidoazobenzol ausser in wässriger Lösung auch in Lösung von trockenem Benzol, Ligroin, Chloroform u. a. durch trocknen Chlorwasserstoff momentan gefärbt. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol oder Ligroin lässt sich Anilin titriren, mit Hülfe von Dimethylamidoazobenzol als Indicator¹⁾.

Praktisch ist das Titrationsverfahren allerdings wenig brauchbar, weil der Titer des Chlorwasserstoffs in Benzol zu veränderlich ist.

Indicator: 0.1 ccm einer Lösung von 0.2 g Dimethylamidoazobenzol in 40 ccm Benzol.

Anilin, je 0.050 g gelöst in 10 ccm Benzol.

ccm Benzolchlorwasserstoff:	Factor:	g Anilin gefunden:
37.4	0.0162	0.056
45.7	0.0117	0.049
44.7	0.0117	0.049
45.2	0.0117	0.049
34.1	0.0161	0.051
34.9	0.0161	0.053
34.6	0.0161	0.052

¹⁾ »Alkalimetrie« ohne »Hydroxytionen«.

Dianisalaceton und Dicinnamylidenaceton konnten als Indicatoren nicht verwendet werden, weil deren Färbungen erst nach Zusatz eines grösseren Ueberschusses von Chlorwasserstoff auftreten.

Die Untersuchung wurde auf die Amidoazokörper ausgedehnt, weil die Farbänderungen derselben fast genau denen der ungesättigten Ketone entsprechen:

Die rothvioletten Säureadditionsproducte des Amidoazobenzols und seiner Methylderivate gehören zu den Producten der Art A; ihre Entstehung erfolgt momentan; sie erleiden durch Wasser Addendendissociation. Die orangen Halogenalkylate des Dimethylamidoazobenzols sind dagegen Producte der Art B; sie bilden sich ohne wesentliche Farbänderung und werden von Wasser schwer zerlegt. Was bei den Ketonen die Kohlenstoffdoppelbindung leistet, vermittelt hier der ungesättigte Stickstoff¹⁾ der Amidogruppe.

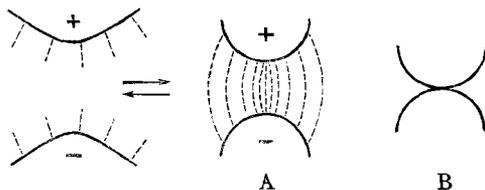
Structurformeln irgend welcher Art sind nicht im Stande, die vorliegenden Verhältnisse zu erläutern. Man muss nach Hilfsmitteln suchen, welche Aenderungen in der Quantität des Sättigungszustandes bezw. im Energie-Inhalt der Verbindungen berücksichtigen²⁾.

Betrachtet man den verschiedenen Sättigungszustand als Aeusserung der verschiedenen Capacität der Elemente und Elementgruppen für positive oder negative Elektrizität³⁾, so kann bei der Addition zweier entgegengesetzt geladener Körper Folgendes vor sich gehen.

A. Entweder es kommt zu keinem vollen Ausgleich der Elektrizitäten; die Körper stehen einander gegenüber, getrennt durch ein Dielectricum. Dann wird die ursprünglich an den Körpern vertheilte Elektrizitätsmenge an räumlich kleiner Stelle an einzelnen Elementen verdichtet, und es entsteht eine grosse Spannung.

B. Oder die Körper berühren einander und werden dabei entladen.

Auf den Figuren ist die Aenderung der Elektrizitätsdichte durch Kraftlinien veranschaulicht:



¹⁾ Diese Berichte 34, 1637 [1901].

²⁾ Vergl. van't Hoff's bisher wenig beachtete Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen in der Einleitung zu den »Ansichten« [1881]. — Ferner van't Hoff, »Vorlesungen« III, S. 78 ff. [1900]. — Ostwald, Grundr. d. Allgem. Chem. 3. Aufl. S. 105 u. 241 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 320, 120 [1902].

Aus dieser vorläufig primitiven, stereo-elektrischen Theorie ergeben sich die Haupteigenschaften der Additionsproducte:

Die Qualität und Quantität der elektrischen Ladungen ist abhängig von sämtlichen Elementen, aus welchen die Körper bestehen. Die Eigenschaften der ungesättigten Ketone beruhen demnach nicht nur auf dem Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung oder des Carbonyls oder des aromatischen Restes, sondern auf dem Zusammenwirken dieser Bestandtheile mit denen des hinzukommenden Addenden.

Zunahme und Abnahme derjenigen Elemente, welche die Addition vermitteln (Kohlenstoffdoppelbindung, ungesättigter Stickstoff, Wasserstoff, Halogen u. a.) bedingen Färbung (A) und Entfärbung (B) der Additionsproducte.

Das System A kann durch einen dritten hinzukommenden Körper leicht zerlegt werden, das System B ist beständiger.

Bei A muss das Medium bez. Dielectricum auf den Zusammenhalt der Körper einen sehr wesentlichen Einfluss ausüben; bei B hat das Medium kaum Einfluss.

In dem Zustand, in welchem sich die Körper im System A befinden, sind auch die Ionen eines Elektrolyten. Lösungsmittel, welche die elektrolytische Dissociation begünstigen, erleichtern also auch die Addendendissociation; und Erscheinungen, welche an Bruchstücken von Molekülen zu beobachten sind, müssen sich auch bei Reactionen zwischen ganzen Molekülen zeigen.

Temperaturerhöhung wird bei A eine Verringerung der elektrischen Ladung und damit eine Trennung der Körper herbeiführen; B wird gegen die gleiche Temperaturerhöhung widerstandsfähig sein.

Wenn die Spannung im System A relativ klein ist, so kann ein Ueberschuss an positiven oder negativen Addenden eine Umwandlung von A in B zur Folge haben. Die gefärbten Säureadditionsproducte der ungesättigten Ketone und ebenso der Amidoazokörper lassen sich durch einen Ueberschuss der Säuren nicht entfärben; die Additions-spannung ist hier vermuthlich ziemlich gross. Beispiele für Uebergänge der gefärbten in die farblosen Systeme findet man bei den Amido-Diphenyl- und -Triphenyl-Methanderivaten (Entfärbung durch überschüssige Säure).

Angenommen, die Elemente der Combination C:C:C:O wären einem Addenden gegenüber negativ elektrisch geladen, so würde die grösste Electricitätsdichte nicht am Carbonyl oder Sauerstoff, sondern an der Kohlenstoffdoppelbindung auftreten, weil die Electricität dort am Kohlenstoff schwer aufgenommen wird, während sie am Sauerstoff mit seiner grossen Capacität für negative Ladung Platz findet. Der Addend muss demnach an die Kohlenstoffdoppelbindung der α, β -unge-

sättigten Ketone und Säureester wandern, wo die grösste Elektrizitätsmenge nach aussen abgegeben wird, und nicht an den Carbonylsauerstoff. Die Energie, welche der Sauerstoff aufgenommen hatte, strömt an der Kohlenstoffdoppelbindung aus¹⁾.

Eine ähnliche Betrachtung ergibt, dass Addenden bei der Einwirkung auf die Combination $C_6H_5.C:C$ zunächst an die Kohlenstoffdoppelbindung der Seitenkette und nicht an den aromatischen Rest treten müssen, dass jedoch die Doppelbindung ohne Carbonyl bei weitem nicht die grosse Activität haben kann, welche an der Combination $CO.C:C$ beobachtet wird.

Einzelheiten über die Vorzeichen der elektrischen Ladungen an den Addenden sind der Untersuchung nicht zugänglich; es ist möglich, dass Elemente, deren sogenannte basische bzw. positivirende Eigenschaften man entdeckt und bewiesen zu haben glaubt, negativ sind. Dagegen wird man das Additionspotential der ungesättigten Verbindungen für Säuren, Halogene und andere Addenden vielleicht quantitativ bestimmen können.

273. D. Vorländer und M. Schroedter: Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Dibenzalaceton.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. April 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Dibenzalaceton ist gegen concentrirte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur sehr beständig. Aus einer Lösung des Ketons in der 6-fachen Menge 95-procentiger Schwefelsäure liess sich nach 1—2-monatlichem Aufbewahren das Keton mit Wasser unverändert abscheiden. Auch von Schwefelsäuremonohydrat wird das Dibenzalaceton schwer angegriffen; nach 4-wöchigem Stehen der Lösung entstand die Monosulfosäure des Ketons.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Dibenzalaceton kaum ein. Wir liessen das Keton mit Essigsäureanhydrid 14 Tage stehen; die Lösung wurde am Rückflusskühler gekocht; wir setzten zu der kochenden Lösung wasserfreies Natriumacetat; bei allen Versuchen erhielten wir das Dibenzalaceton unverändert wieder.

Eine merkwürdige Reaction geht nun vor sich, wenn concentrirte Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zusammen mit dem Keton in Berührung kommen. Nach wenigen Stunden wird das

¹⁾ Vergl. die Einleitung dieser Abhandlung.