

## Mittheilungen.

410. Johannes Thiele und Fritz Straus:  
Ueber die Addition von Chlorwasserstoff an Dibenzalacetone.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

Vor Kurzem haben Vorländer und Mumme<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass das rothe Hydrochlorid des Dibenzalacetons zwei Mol. Chlorwasserstoff enthält, und daraus wichtige Schlüsse gezogen. Vor Allem folgt für sie aus der Thatsache, dass gerade zwei Mol. Salzsäure aufgenommen werden, dass es sich hier nicht um ein Oxoniumsalz, sondern um ein Additionsproduct an die Aethylenbindungen handelt.

Wir haben uns schon vor längerer Zeit in anderer Absicht mit der erwähnten Reaction beschäftigt, hatten die Arbeit aber abgebrochen, als A. v. Baeyer<sup>2)</sup> seine Versuche mit Dibenzalacetone veröffentlichte.

Nach der Publication von Vorländer und Mumme haben wir unsere Versuche in einigen wenigen Punkten ergänzt, ohne dass sie auf Vollständigkeit Anspruch machen sollen.

Dibenzalacetonehydrochlorid,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ .

Man übergiesst 10 g feinst zerriebenes Keton mit 100 ccm absolutem Aether und leitet ohne zu kühlen auf die Oberfläche des Aethers einen kräftigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs unter ständigem Umschwenken. Unter gelinder Erwärmung hat sich das Keton mit tiefgelber Farbe in circa 10 Minuten gelöst; man unterbricht dann den Gasstrom, und nach kurzer Zeit krystallisirt das Hydrochlorid reichlich aus. Beim Waschen mit Aether werden die gelben Krystalle weiss (Ausbeute 9—9.9 g). Aus Schwefelkohlenstoff oder Aether erhält man farblose glänzende Blättchen, die in der Wärme Salzsäure abspalten und daher je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 84° und 95° unter Gelbfärbung theilweise schmelzen.

0.1872 g Sbst.: 0.0996 g AgCl. — 0.1694 g Sbst.: 0.4674 g CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O gering verloren). — 0.1963 g Sbst.: 0.5426 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>OCl. Ber. C 75.41, H 5.54, Cl 13.12.

Gef. » 75.25, 75.39, » 5.66, » 13.16.

Erhitzt man das Hydrochlorid im evacuirten Kolben auf dem Wasserbad, so tritt nur geringe Schmelzung ein, es entweicht Salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2682 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1473 [1903].

säure, und der Rückstand ist direct reines Dibenzalacetone (Schmp. 111.5—112°, Mischprobe.) Beim Aufbewahren ist das Hydrochlorid leidlich beständig, eine über 1½ Jahre alte Probe hatte zwar Salzsäure verloren, war aber doch noch grössten Theils unverändert.

Hydrochlorid und Salzsäure. Rauchende Salzsäure färbt das Hydrochlorid gelb. Suspendirt man es dagegen in absolutem Aether, so wird es durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei 0° in ein rothes Pulver verwandelt, welches nichts Anderes ist, als das rothe Bishydrochlorid.

Während aber das farblose Monohydrochlorid beim trocknen Aufbewahren auch im Vacuum und selbst gegen kaltes Wasser recht beständig ist, wird das daraus entstehende rothe Bishydrochlorid, genau wie Vorländer und Mumme angeben, von Wasser sofort unter Bildung von Dibenzalacetone zersetzt, ebenso verliert es im Vacuum schnell beide Mol. Chlorwasserstoff.

0.2050 g Subst. verloren im Vacuum 0.0453 g HCl. — 0.9900 g Subst. verloren im Vacuum 0.2223 g HCl.

$C_{17}H_{14}O \cdot 2HCl$ . Ber. HCl 23.78. Gef. HCl 22.10, 22.45.

Der Rückstand war Dibenzalacetone.

Trocknes Monohydrochlorid wird, abweichend auch vom Dibenzalacetone, selbst nach 48 Stdn. in einer Chlorwasserstoffatmosphäre nicht verändert.

Dibromid des Dibenzalacetone-hydrochlorids. 5 g Hydrochlorid in 100 ccm reinem Chloroform wurden mit Rührer bei —15° mit 0.95 ccm Brom (= 1 Mol.) in 50 ccm  $CHCl_3$  unter Lichtabschluss bromirt. Da keine merkliche Entfärbung eintrat, blieb das Gemisch bei Zimmertemperatur 1 Stunde im Dunkeln. Die entfärbte Flüssigkeit wurde im Vacuum abdestillirt, der röthliche feste Rückstand aus Schwefelkohlenstoff, dann aus Chloroform-Petroläther umkrystallisirt. Concentrisch gruppirte, farblose Nadelchen, Schmp. 128°. Die Mutterlauge scheint noch einen anderen Körper zu enthalten.

0.1840 g Subst.: 0.3203 g  $CO_2$ , 0.0619 g  $H_2O$ . — 0.2072 g Subst.: 0.2532 g Halogensilber enthaltend 0.1578 g Ag. — 0.2118 g Subst. anderer Darstellung: 0.2533 g Halogensilber enthaltend 0.1581 g Ag.

$C_{17}H_{15}OClBr_2$ . Ber. C 47.39, H 3.48, Cl 8.25, Br 37.16.

Gef. » 47.48, » 3.74, » 8.27, 8.26, » 37.77, 36.71.

Rothes Dibenzalacetonebishydrochlorid und Brom. 0.5 g Dibenzalacetone, in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° behandelt, wobei sofort ein rother Niederschlag des Bishydrochlorids entstand. Nach einer Stunde wurde ein Ueberschuss Brom zugesetzt und im zerstreuten Licht stehen ge-

lassen. Nach einigen Stunden war der Niederschlag farblos geworden und erwies sich als das Tetrabromid von Claisen (Schmp. 212—213°, aus Alkohol krystallisiert, Mischprobe). Der angelagerte Chlorwasserstoff ist also wieder abgespalten worden. Dass das Brom an den Ort der angelagerten Säure getreten wäre, ist damit aber durchaus nicht bewiesen. Einen ganz ähnlichen Versuch hat Vorländer<sup>1)</sup> mit dem Sulfat gemacht.

#### Theoretisches.

Auf den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution wollen wir an dieser Stelle nicht näher eingehen. Wir möchten indessen auf einen Punkt aufmerksam machen: Vorländer nimmt an, dass das rothe Bishydrochlorid durch Anlagerung der Salzsäure an beide Aethylen-doppelbindungen des Dibenzalacetons entsteht, danach wäre ihm die Formel eines Dichlordibenzylacetons,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$  zu geben. Das hiesse also, ein farbloses Keton, das Dibenzylacetone, könne durch Einführung von 2 Atomen Chlor an Stelle von Wasserstoff intensiv roth werden. Dagegen rufen 4 Bromatome oder 2 Brom und ein Chlor keine Färbung hervor, denn das Claisen'sche Dibenzalacetontetrabromid und unser Dibromid des Dibenzalacetonehydrochlorids — beides substituirte Dibenzylacetone — sind vollkommen farblos. Es ist indessen nie beobachtet, dass zwei substituierende Chloratome vorhandene oder latente Färbung stärker beeinflussen als 2 oder gar 4 Bromatome an gleicher Stelle (vergl. gechlorte und gebromte Fluoresceine, Dichlor- und Dibrom-Anthracen).

Für das farblose Monohydrochlorid kommt nach Farbe und Eigenschaften nur die Formel  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  in Betracht. Das rothe Bishydrochlorid kann keines der Salzsäuremoleküle ebenso gebunden enthalten, sonst müsste es durch Wasser oder an der Luft zunächst in das Monoderivat übergehen, denn dieses ist unter den Zersetzungsbedingungen des Bishydrochlorids beständig. Thatsächlich entsteht aber sofort Dibenzalacetone.

Die Umwandlung des farblosen Monohydrochlorids in das rothe Bisherivat ist also von einer Umlagerung begleitet, die sich schon äusserlich in der Farbänderung zu erkennen giebt.

Wie das rothe Bishydrochlorid constituirt ist, muss zunächst dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist Vorländer's Auffassung irrtümlich; damit verlieren auch seine theoretischen Schlüsse über

<sup>1)</sup> loc. cit. 1485.

Farbe und Constitution, soweit sie sich auf das gefärbte Bishydrochlorid und ähnliche Verbindungen gründen, ihre Unterlage<sup>1)</sup>).

Dass zwischen der Farbe organischer Verbindungen und den Doppelbindungen ein Zusammenhang besteht, ist trotzdem sicher und auch schon längst allgemein anerkannt.

#### 411. A. Werner und N. Goslings: Ueber Carbonatopentamminkobaltsalze.

(Eingegangen am 3. Juli 1903).

Wie mir gelegentlich mitgeteilt wurde, hat die theoretische Deutung von Acidometalliaken mit mehrwertigen Säureresten einigen Forschern Schwierigkeiten bereitet; dass bei genauerer Betrachtung der Verhältnisse, resp. bei bestimmterer Umgrenzung gewisser Begriffe diese Schwierigkeiten vollständig verschwinden, wird das Folgende lehren, und die Untersuchung der beschriebenen Carbonatopentamminsalze sollte dazu dienen, dies an einem Beispiel zu zeigen.

Die Coordinationszahl eines Elementaratoms wird bekanntlich durch die Anzahl der Atome und Gruppen bestimmt, die mit ihm in directer Bindung stehen können, wobei jedoch vorausgesetzt wird, dass mehratomige Radicale stets nur durch ein bestimmtes Atom mit dem Centrumatom in Bindung stehen, also die Ammoniak-Gruppe durch das Stickstoffatom, eine  $\text{SO}_3\text{R}$ -Gruppe durch den Schwefel u. s. w. Die Definition der Coordinationszahl lässt sich also auch dahin zusammenfassen, dass sie die Anzahl der Atome bestimmt, die in directer Bindung mit dem Centrumatom stehen. Jedes Atom besetzt an einem anderen Atom, unabhängig von seiner Valenzzahl, immer nur eine Coordinationsstelle, wie dies für den Sauerstoff eingehend entwickelt wurde<sup>2)</sup> und sich aus der Zusammensetzung der nitrilopentachlorosmiumsauren Salze  $(\text{OsNCl}_5)\text{Me}_2$  auch für den dreiwertigen Stickstoff<sup>3)</sup> ergibt. Verschieden von diesen mehrwertigen Atomen können sich jedoch mehrwertige, aus verschiedenen Atomen bestehende Radicale oder Gruppen verhalten, wie z. B. der Oxalsäurerest —  $\text{O.CO.CO.O}$  —, der Kohlensäurerest —  $\text{O.CO.O}$  —, u. s. w.

<sup>1)</sup> Von anderen Gesichtspunkten aus sind neuerdings auch Hoogewerff und van Dorp zu Einwänden gegen die Vorländer'sche Auffassung gekommen. Verhandlungen der K. Ak. der Wiss. zu Amsterdam 1903. S. 13 (11. Juni).

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 9, 386 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2698 [1901].