

588. F. Hayduck: Berichtigung bezüglich Nitrovanillins.

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Von Hrn. Dr. M. M. Richter aufmerksam gemacht, bedaure ich mittheilen zu müssen, dass das in meiner Abhandlung¹⁾ als neu beschriebene *m*-Nitrovanillin, ferner ein *o*-Nitroprotocatechualdehyddimethyläther bereits früher — das *m*-Nitrovanillin von Vogl²⁾, der *o*-Nitroprotocatechualdehyddimethyläther auf einem von dem meinigen verschiedenen Wege von Pschorr und Sumuleanu³⁾ — dargestellt worden ist. Letztere Verbindung erhielt ich vom Protocatechualdehyd aus und stellte die *o*-Stellung der Nitro- zur Aldehyd-Gruppe durch Indigoreaction fest, während Pschorr und Sumuleanu ihre beiden isomeren *o*-Nitroprotocatechualdehyddimethyläther vom Vanillin aus erhielten. Da Pschorr und Sumuleanu für ihre beiden Nitro-Verbindungen die Stellung der Nitro-Gruppe sicher festgelegt haben, mein *o*-Nitroprotocatechualdehyddimethyläther aber offenbar mit ihrer bei 55—56^o schmelzenden vicinalen Verbindung — ich habe 63^o gefunden — identisch ist, so kommt meinem *o*-Nitroprotocatechualdehyd und dessen Abkömmlingen nicht die von mir in der Abhandlung bevorzugte Stellung: COH:NO₂ = 1:6, sondern die Stellung 1:2 zu.

589. D. Vorländer und M. Hayakawa: Ueber die Addition von Säuren an α,β -ungesättigte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nach Beobachtungen von Claisen entstehen durch Anlagerung von Säuren an α,β -ungesättigte Ketone verschiedene Arten von Additionsproducten, entweder gefärbte, durch Wasser leicht zerlegbare Substanzen oder farblose, relativ beständige Producte. In unserer früheren Mittheilung⁴⁾ wurde gezeigt, dass in den ersten Stufen der Reaction die Zahl der aufgenommenen Aequivalente Säure gleich ist der Zahl der in einfachen Ketonen enthaltenen α,β -Kohlenstoffdoppelbindungen, und dass die Stufen trotz der Anwesenheit eines grossen Ueberschusses an Säure unter den gleichen Reactionsbedin-

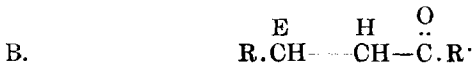
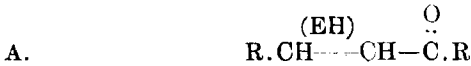
1) Diese Berichte 36, 2932, 2933 [1903]. 2) Monatshefte 20, 383.

3) Diese Berichte 32, 3409, 3412 [1899].

4) Vorländer und Mumme, diese Berichte 36, 1470 [1903].

gungen nicht überschritten werden. Wir haben diese Erfahrung auch bei der Fortsetzung unserer Untersuchung bestätigt gefunden, und wir schreiben demnach bei der Formulierung die Säure den Kohlenstoffdoppelstrichen zu¹⁾.

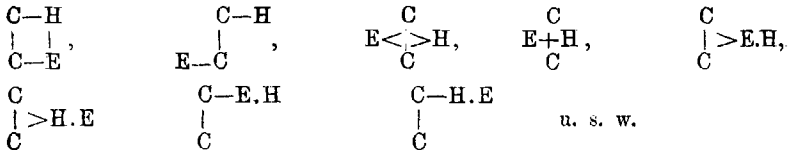
Die verschiedenen Arten von Additionsproducten unterscheiden wir dadurch, dass bei den leicht zerlegbaren Substanzen A die Säure EH eingeklammert wird, um damit anzudeuten, dass die Bestandtheile der Säure mehr zueinander als zum Keton gehören, während bei den beständigen Substanzen B die Säure fester am Keton haftet:



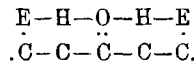
Ob dabei der Wasserstoff der Säure an die α -Stelle und das negative Element E an die β -Stelle so treten, wie es die Formeln ausdrücken, bleibt einstweilen ungewiss²⁾.

¹⁾ In Uebereinstimmung damit stehen die Resultate der Untersuchungen Th. Posner's über die Einwirkung von Mercaptanen auf α, β -ungesättigte Ketone. Auch hier wird, wie bei der Anlagerung von Malonester und anderen Säuren, gewöhnlich zuerst die Kohlenstoffdoppelbindung angegriffen; diese Berichte 34, 1395 [1901]; 35, 799 [1902].

²⁾ Wir verzichten auf die Besprechung der folgenden Formeln



oder



und halten es für ein vergebliches Bemühen, die Eigenschaften der ungesättigten Ketone (wie die der ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen) durch verschiedene, am Keton sitzende Valenzen oder Bindestriche zu erläutern.

Jeder Versuch muss misslingen, das Verhalten einer Substanz x gegen den Addenden y durch Partial-, Neben- oder andere Valenzen von x zu veranschaulichen, weil das Verhalten von x variabel ist, und weil die Bildung und Zersetzung der Verbindung xy von x und y abhängt, ferner von Druck, Temperatur und äusseren Umständen. Der Körper x hat an und für sich weder eine bestimmte Werthigkeit noch eigene Valenzen. Vergl. J. Liebig, Ann. d. Chem. 26, 177 [1838].

Die Formulirung kann für bestimmte Fälle zur Ableitung der möglichen Producte dienen. Für das Keton



sind ausser zwei Monoadditionsproducten, A und B, drei verschiedene Diadditionsproducte, 2A, 2B und AB, möglich:

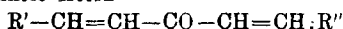


von denen die meisten bekannt sind¹⁾.

Bei der Bildung der Bishydrochloride 2A des Dibenzalacetons und Dianisalacetons müssen als Zwischenproducte Monohydrochloride A entstehen. Bei den Hydrochloriden konnte der Nachweis eines solchen Reactionsverlaufes früher nicht erbracht werden; nur eine Farbänderung von roth zu schwarzviolett wurde bei der Bildung des Dianisalacetonebishydrochlorids beobachtet. Wir haben daher jetzt die Hydrobromide untersucht und gefunden, dass das Dibenzalaceton sich mit Bromwasserstoff zu einem orangefarbenen Monohydrobromid A verbindet, welches dann nochmals, wenn auch weniger leicht, Bromwasserstoff aufnimmt und sich in rothes Bishydrobromid 2A verwandelt. Umgekehrt verliert das rothe Bishydrobromid sehr leicht Bromwasserstoff und geht wieder in das etwas beständigere orange Monohydrobromid über²⁾.

Ausser diesen Producten entstehen farblose Hydrobromide der Art B, von denen das mit dem rothen Bishydrobromid isomere weisse Bishydrobromid 2B des Dibenzalacetons isolirt worden ist. Da J. Thiele und Straus³⁾ vor kurzem ein farbloses

¹⁾ Für ein gemischtes Keton



steigt die Zahl der möglichen Additionsproducte auf 8; dabei ist die α,β - und β,α -Stellungsisomerie und die Möglichkeit stereoisomerer Ketone unberücksichtigt geblieben.

²⁾ Die Verhältnisse sind die gleichen wie bei der stufenweisen Esterificirung zweibasischer Säuren und umgekehrt wie bei der Verseifung der gebildeten Ester.

³⁾ Diese Berichte 36, 2375 [1903].

Will man die verschiedenen Hydrohalogenide als Substitutionsproducte betrachten, so muss man die beiden Arten wohl auseinanderhalten. Das gefärbte Bishydrochlorid des Dibenzalacetons der Art A ist kein Chlor-

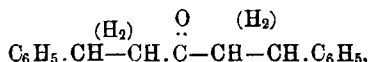
Monohydrochlorid B des Dibenzalacetons beschrieben haben, so fehlt von den auf Grund unserer Anschauungen zu erwartenden Additionsproducten noch ein gemischtes Hydrohalogenid¹⁾ A B.

Dianisalaceton verhält sich bezüglich der gefärbten Hydrohalogenide ähnlich wie Dibenzalaceton; das Monohydrobromid ist rothbraun, das Bishydrobromid schwarzviolett; ein farbloses Hydrohalogenid haben wir jedoch noch nicht dargestellt. Gefärbte Mono- und Bis-Hydrochloride des Dianisalacetons und Dicinnamylidenacetons wurden von Hoogewerff und van Dorp beschrieben.

Die farblosen Producte bilden sich secundär aus den gefärbten. Bei einigen Ketonen (Dianisalaceton, Dicinnamylidenaceton) bleibt die Reaction unter den üblichen Bedingungen von Temperatur und Druck bei den primären, gefärbten Producten stehen, bei anderen Ketonen (Benzalpinakolin, Phoron) erfolgt dagegen die Addition zu farblosen Producten so leicht, dass die gefärbten Substanzen zwar zu beobachten, aber nicht zu isoliren sind. In vielen Fällen erhält man Mischungen der verschiedenen Arten.

Die Säure, welche bei der Art A durch Wasser leicht abspaltbar ist, lässt sich analytisch trennen von der Säure in den Producten B.

substitutionsproduct des farblosen Dibenzylacetons (Thiele u. Straus, S. 2377), eines Productes der Art B, sondern ein Substitutionsproduct einer bisher unbekanntes, wahrscheinlich schwach gelb gefärbten Wasserstoffverbindung des Dibenzalacetons



deren Darstellung denselben Schwierigkeiten begegnen dürfte, wie die Darstellung von Wasserstoffadditionsproducten des Ammoniaks $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2$ und seiner Derivate $\text{NR}_3 \cdot \text{H}_2$. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass solche Wasserstoffverbindungen bei ungesättigten Ketonen aufgefunden werden.

Dass die Säuren in den beiden Arten von Ketonadditionsproducten in verschiedener Weise gebunden sind, und dass beim Uebergang der einen in die andere Art eine Umlagerung stattfindet, wurde in der vorigen Abhandlung ausführlich erörtert.

¹⁾ Rauchende, wässrige Salzsäure färbt das weisse Monohydrochlorid des Dibenzalacetons gelb (Thiele und Straus, loc. cit. S. 2376), vielleicht in Folge der Bildung des gemischten Bishydrochlorids.

Die Hydrobromide des Dibenzalacetons sind weit stärker gefärbt als die Hydrochloride. Aehnliche Verhältnisse kennt man bei zahlreichen halogenhaltigen Farbstoffen. Wir erwähnen ferner, dass Azobenzol 2 Mol. Chlorwasserstoff addirt, ohne wesentliche Farbänderung; die Hydrobromide des Azobenzols sind dagegen carminroth gefärbt, Werigo, Ann. d. Chem. 165, 207 [1873]. Eine Untersuchung der Additionsproducte des Azo- und Aminoazo-Benzols hat Hr. A. Logothetis begonnen.

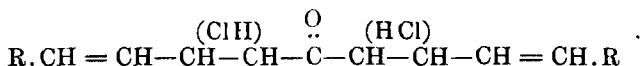
Die A-Säure haben wir in der Weise bestimmt, dass das Additionsproduct mit Wasser bei Zimmertemperatur durch etwa 5-stündiges Schütteln zerlegt und die Säure im Filtrat titriert wurde.

Zur Ermittlung der B-Säure erhitzt man das zuvor mit Wasser behandelte Product 4—5 Stunden mit alkoholisch-wässriger, reiner Natronlauge, dampft den Alkohol fort und bestimmt in der mit Wasser verdünnten, erforderlichenfalls filtrirten Lösung die Säure gewichtsanalytisch oder durch Titriren. Auch zur Bestimmung der Gesamtmenge der Säure wurde das letztere Verfahren angewendet. Zuweilen, bei Ketonen mit aliphatischen Resten, ist der Unterschied im Verhalten der Additionsproducte gegen Wasser nicht gross genug, um eine Trennung der A- und B-Säure zu ermöglichen.

Bei der Abspaltung der Säuren aus den Additionsproducten A mit Wasser erhält man, so weit unsere Beobachtungen reichen, die ursprünglichen ungesättigten Ketone, die durch sehr kleine Mengen noch eingeschlossener Säuren oft röthlich oder grünlich gefärbt erscheinen.

Um die Ketone aus den Producten B wiederzugewinnen, haben wir die Additionsproducte durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade mit einer Lösung von überschüssigem Natriumacetat in Eisessig zerlegt und die Ketone durch Verdünnen mit Wasser und durch Neutralisiren mit Soda abgeschieden. Beim Erhitzen mit Alkalilauge erfolgt bekanntlich Zersetzung bezw. Verharzung der Ketone.

Unter den Ketonen eignen sich die einfach und zweifach α, β -ungesättigten am besten zur Untersuchung. Bei den Ketonen mit γ, δ -Doppelstrichen könnten ausser den α, β -Kohlenstoffen auch alle übrigen zuerst reagiren. Die Resultate, welche wir bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Dicinnamylidenacetone und Dicinnamylidencyclopentanone erhalten haben, sprechen dafür, dass zunächst die beiden α, β -Stellen reagiren, während die übrigen an Activität verlieren und nicht mehr leicht mit Halogenwasserstoff reagiren¹⁾:



Andere Ketone, wie Cinnamylidenacetophenon, verhalten sich abweichend und nehmen weit mehr Halogenwasserstoff auf, allerdings erst bei tieferen Temperaturen (-10° bis -20°).

Unter den Säuren sind die einbasischen, flüchtigen Halogenwasserstoffsäuren den mehrbasischen, schwer flüchtigen Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) vorzuziehen. Abgesehen davon, dass sich nicht entscheiden lässt, ob die mehrbasischen Säuren als solche oder nur mit einem Wasserstoff wirksam sind, wird das Aufsuchen von Regelmässigkeiten dadurch erschwert, dass sich der Ueberschuss der Säure bei der Abscheidung der Additionsproducte nicht, wie bei den flüchtigen Halogenwasserstoffen, entfernen lässt. Nächste den Kohlenstoff-

¹⁾ Vergl. das Verhalten gegen Malonester, diese Berichte 36, 2339 [1903].

doppelbindungen könnten sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen alle anderen Bestandtheile der ungesättigten Ketone, die Benzolreste, die einzelnen Kohlenstoffe, der Sauerstoff des Carbonyls, ja sogar die Wasserstoffe mit Säuren, verbinden, oder es könnten die Bestandtheile der primär aufgenommenen Säuren, Halogen, Schwefel, Phosphor und Sauerstoff, sich nochmals mit Säuren vereinigen, denn die Werthigkeit der Elemente ist unbegrenzt. Hoogewerff und van Dorp¹⁾ haben berichtet, dass es Additionsproducte giebt, die aus 1 Mol. Dibenzalacetone und 3 Mol. Schwefelsäure, aus 1 Mol. Monoanisalacetone und 2 Mol. H_3PO_4 , aus 1 Mol. Benzalacetone und 3 Mol. H_3PO_4 bestehen. Wir möchten dazu bemerken, dass diese Angaben nicht im Widerspruch stehen mit unseren Beobachtungen. Auch in den Producten mit Schwefelsäure und Phosphorsäure werden sich die ersten Stufen des Additionsvorganges, welcher durch die Kohlenstoffdoppelbindungen eingeleitet wird, erkennen und festlegen lassen. Wir haben unsere Versuche mit Dianisalacetone und einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (bis zu 100 Mol.) in Gegenwart von Essigester wiederholt und constatirt, dass das Keton auch unter solchen Bedingungen bei Zimmertemperatur im Maximum 2 Mol. Schwefelsäure aufnimmt. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass das Keton bei tiefen Temperaturen oder in Gegenwart anderer Lösungsmittel nicht auch mehr als zwei Moleküle Schwefelsäure zu addiren vermag. Durch den Vorgang der Addition an einzelne Theile des Moleküts wird die Activität dieser und der übrigen Theile nicht gänzlich vernichtet, sondern nur vermindert²⁾.

Die verschiedenen Säuren, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelsäure, verhalten sich gegen einige Ketone (z. B. Dianisalacetone) bezüglich der Art der gebildeten Producte gleich; bei anderen Ketonen aber, z. B. Dibenzalacetone, veranlasst jede einzelne Säure einen besonderen Reactionsverlauf. Trotz der fast gleichen »Stärke« von Chlor- und Brom-Wasserstoff und trotz der Verwandtschaft von Chlor und Brom entstehen bei der Vereinigung mit Dibenzalacetone vollkommen verschiedene Producte: Beim Ueberleiten des trocknen Halogenwasserstoffs über das trockne Keton wird mit Chlorwasserstoff als Endproduct das Bishydrochlorid 2A, mit Bromwasserstoff dagegen bei gleicher Temperatur das Bishydrobromid 2B gebildet; beim Einleiten des Halogenwasserstoffs in die Ketonlösung wurde mit Chlorwasserstoff als Zwischen- bzw. Anfangs-Product das Monohydrochlorid B, mit Bromwasserstoff dagegen Monohydrobromid A erhalten. Wenn schon die beiden Halogenwasserstoffsäuren ein so abweichendes Ver-

¹⁾ Verh. der K. Akad. der Wissenschaften, Amsterdam 1903. 13.

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1471 [1903].

halten haben, so ist es nicht verwunderlich, dass die Schwefelsäure ihrerseits einen eigenen Charakter zeigt und mit Ketonen, wie Benzalacetophenon, überwiegend Additionsproducte A entstehen lässt, wo Chlor- und Brom-Wasserstoff Producte der Art B ergeben. Aus alledem folgt, dass die Reactionsfähigkeit der Säuren mit ungesättigten Verbindungen (auch mit Aminen) nicht auf den »freien« Wasserstoffionen beruht, sondern durch das ganze Säuremolekül und dessen sämtliche Bestandtheile bedingt wird.

Ueber den Einfluss des Lösungsmittels ist zu erwähnen, dass die Abscheidung der Halogenwasserstoffadditionsproducte A durch die Gegenwart von Lösungsmitteln mit kleiner Dielektricitätsconstante, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, begünstigt wird. Weniger vortheilhaft erwiesen sich Aether, Essigester und Chloroform, deren Constanten ungefähr doppelt so gross sind, als die der vorgenannten Lösungsmittel. Die Verhältnisse werden jedoch durch andere Umstände, verschiedene Löslichkeit der Additionsproducte und der Halogenwasserstoffe, verschiedene Tendenz zur Umwandlung der Art A in B beeinflusst und damit unübersichtlich.

Benzalpinakolin.

Monohydrobromid B.

Beim Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoff¹⁾ färbt sich das Keton (2—3 g) gelb und fängt an, unter Erwärmung zu schmelzen. Es wurde deshalb mit Eis gekühlt und später bei Zimmertemperatur mit Bromwasserstoff gesättigt. Die entstandene Flüssigkeit ist goldgelb bis orange gefärbt und erstarrt nach etwa 20 Minuten zur krystallinischen Masse. Man zerkleinert die Masse und entfernt nach 5—6-stündigem Ueberleiten von Bromwasserstoff den Ueberschuss desselben durch einen trocknen Luftstrom. Die schmutzig gelbe Masse wird dabei etwas heller gefärbt. Nach einstündiger Behandlung mit Luft krystallisirt man das rohe Hydrobromid aus wenig Aether um. Beim Abdunsten der ätherischen Lösung und durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man weisse Nadeln; Schmp. 44° unter beginnender Bromwasserstoffabspaltung und Braunfärbung. Das Benzalpinua-

¹⁾ Um trocknen Bromwasserstoff in grösseren Mengen darzustellen und den Gasstrom zu regeln, ist keine der in Lehrbüchern empfohlenen Methoden anwendbar; Brom, Phosphor und Wasser sind ungeeignet; Brom, Benzol und Eisen liefern stets ein benzolhaltiges Gas. Vorzüglich bewährt hat sich die Methode zur Entwicklung von Bromwasserstoff aus Brom und Schwefelwasserstoff; vergl. Ernst Krüger, Diss. aus dem Laboratorium von O. Wallach, Göttingen 1902. Dammer, Handb. anorg. Chem. I, 528.

kolin hat seinen angenehmen, eigenartigen Geruch durch Verbindung mit dem Halogenwasserstoff verloren.

Die Analyse wurde mit der im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium (3–4 Stunden) getrockneten Substanz ausgeführt.

0.4358 g Bromid, aus Aether krystallisirt: 0.9250 g CO₂, 0.2576 g H₂O.
— 0.5720 g Bromid: 0.3994 g AgBr. — 0.3996 g Bromid, Rohproduct:
0.8434 g CO₂, 0.2248 g H₂O. — 0.5599 g Bromid: 0.3991 g AgBr.

C₁₃H₁₇OBr. Ber. C 58.0, H 6.3, Br 29.7.

Gef. » 57.9, 57.5, » 6.6, 6.2, » 29.7, 30.3.

Schon nach etwa 5-stündigem Aufbewahren färbt sich das reine Hydrobromid schwach gelblich und verliert Bromwasserstoff; nach zweitägigem Stehen ist es völlig geschmolzen zu einem gelb-bräunlichen, an der Luft rauchenden Oel; nach etwa 14 tägigem Stehen im häufig evacuirten Exsiccator erstarrte das Oel wieder zu prismatischen, fast farblosen Krystallen von unverändertem Benzalpinakolin, welches nur noch 1.7 pCt. Brom enthielt. Das so gewonnene Benzalpinakolin liess sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen und mit Bromwasserstoff von neuem in das farblose Hydrobromid überführen.

Die gelbe bis bräunliche Färbung des Oeles, welche sowohl bei der Anlagerung als auch bei der Abspaltung von Bromwasserstoff zu beobachten ist, rührt nicht von braunen Zersetzungsproducten her, sondern wahrscheinlich von einem Hydrobromid der Art A, das neben unverändertem Benzalpinacolin, Bromwasserstoff und Hydrobromid B in dem Oel enthalten ist. Sobald der Bromwasserstoff sich verflüchtigt hat, wird das Oel entfärbt.

Monohydrochlorid B.

Die Darstellung des bei 33–34⁰ schmelzenden Hydrochlorids ist in der vorigen Mittheilung beschrieben worden¹⁾. Es krystallisirt aus Aether in kleinen, weissen Tafeln; es wurde nach 12-stündigem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0.1993 g Chlorid: 0.1281 g AgCl.

C₁₃H₁₇OCl. Ber. HCl 16.3. Gef. HCl 16.4.

Beim Stehen im evacuirten Exsiccator zersetzt sich das Hydrochlorid ebenso, jedoch etwas langsamer, wie das Hydrobromid; eine Probe enthielt nach 6 Tagen 7.9 pCt. Salzsäure. Durch Aufbewahren im verschlossenen Gefäss wird die Zersetzung nicht verhindert, wohl aber verzögert, weil die Bedingungen zur Rückbildung des Hydrochlorids aus Benzalpinakolin und Chlorwasserstoff dann günstigere sind. Das Rohproduct zerfällt rascher als die gereinigte, weisse Substanz.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1480 [1903].

Phoron.

Dass Mesityloxyd und Phoron sich mit Säuren verbinden, ist seit langem bekannt¹⁾; Mesityloxyd und Homologe geben mit Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoff Monohydrohalogenide²⁾. Phoron reagiert mit Halogenwasserstoff unter Bildung von Bishydrohalogeniden, wie die folgenden Versuche zeigen³⁾.

Bishydrobromid 2 B.

Man leitet Bromwasserstoff über das mit Eis gekühlte Phoron (5 g), welches sich dabei verflüssigt und gelbbraunlich färbt. Nach 2-stündigem Einleiten von Bromwasserstoff krystallisiren aus der dunkelbraunen Flüssigkeit prismatische Tafeln aus. Das krystallisirte Hydrobromid blieb 12 Stunden mit der Lösung im verschlossenen Gefäss stehen, wurde dann mit Eis-Salz-Kältemischung abgekühlt, abgesaugt und durch einstündiges Ueberleiten von trockner Luft vom überschüssigen Bromwasserstoff befreit. Zur Reinigung wurde das Hydrobromid bei Zimmertemperatur geschmolzen und durch Abkühlung von neuem theilweise zum Krystallisiren gebracht. Man erhält es so in nahezu weissen Tafeln; Schmp. 19°. Es verliert beim Aufbewahren Bromwasserstoff; beim Schütteln mit Wasser wird es langsam zersetzt.

1.2024 g Bromid: 1.5218 g AgBr. — 3.0222 g Bromid: 232.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Barytwasser⁴⁾, zum Zurücktitriren 32.7 ccm 0.1017-n.-Salzsäure.

$C_{19}H_{14}O \cdot 2HBr$. Ber. HBr 54.0. Gef. HBr 54.5, 53.6.

Bishydrochlorid 2 B.

Das unter Kühlung durch Eis und Salz mit Chlorwasserstoff gesättigte Phoron ergab bisher kein krystallinisches Product. Das erhaltene bräunliche Oel, welches in der Kältemischung zähflüssig wird, wurde bei Zimmertemperatur durch 1—2-stündiges Durchleiten von trockner Luft vom Chlorwasserstoff möglichst befreit und analysirt.

0.5166 g Chlorid: 0.6980 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O \cdot 2HCl$. Ber. HCl 34.6. Gef. HCl 34.4.

Beim Schütteln mit kaltem Wasser verliert das Chlorid nur sehr langsam Chlorwasserstoff, etwas rascher mit warmem Wasser; doch

¹⁾ Kane, Pogg. Ann. 44, 477 [1838]; Baeyer, Ann. d. Chem. 140, 301 [1866]; Claisen, Ann. d. Chem. 180, 4 [1876].

²⁾ Pawlow, Ann. d. Chem. 188, 138 [1877].

³⁾ In analoger Weise verbindet sich Phoron mit 2 Mol. Malonester, Ann. d. Chem. 304, 1 [1899]. Auch Dibenzalacetone nimmt Malonester auf, doch liess sich ein Product aus 2 Mol. Ester mit Sicherheit nicht nachweisen.

⁴⁾ Mit Barytwasser 16 Stunden auf 60—70° unter Umschütteln erwärmt.

enthielt das Chlorid nach 20-stündigem Erwärmen mit Wasser auf 50–60° noch immer $\frac{6}{7}$ der theoretischen Menge Chlorwasserstoff; sehr leicht erfolgt die Zersetzung mit warmem Barytwasser.

3.453 g Chlorid: 377 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Barytwasser, 51.9 ccm 0.1017-n.-Salzsäure.

Gef. HCl 34.3.

Eine Probe des Oels wurde 6 Tage im evacuirten Exsiccator über Natronkalk aufbewahrt und ergab dann 31.7 pCt. HCl (ber. 34.6).

Beim Destilliren zersetzt sich das Bishydrochlorid, und in der Vorlage vereinigt sich das gebildete Phoron theilweise wieder mit dem entweichenden Chlorwasserstoff. Nach 4-maligem Destilliren unter gewöhnlichem Druck erstarrte das Phoron beim Abkühlen mit Eiswasser; Schmp. 29°.

Dibenzalaceton¹⁾.

Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine mit Eis gekühlte Lösung des Ketons beobachtet man verschiedene Farbänderungen und Niederschläge, je nach der Art des Lösungsmittels. Bei Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und wasserfreiem Aether erhält man zunächst an den Stellen, wo der Bromwasserstoff im Ueberschuss ist, besonders am Gasleitungsrohr, einen rothen Niederschlag oder rothe Färbungen, die von Bishydrobromid 2 A herrühren und beim Umschütteln sogleich verschwinden, wenn sie mit der Lösung des noch unveränderten Ketons zusammenkommen. Dann entsteht ein orangefarbener, krystallinischer Niederschlag von Monohydrobromid A, der sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff und Petroläther allmählich dunkelroth färbt (Bishydrobromid 2 A), während er bei Aether, Essigester oder Chloroform und bei fortgesetztem Einleiten von Bromwasserstoff mit Orangefarbe in Lösung geht. Schliesslich löst sich auch der aus Benzol und Schwefelkohlenstoff entstandene, orangefarbene bezw. rothe Niederschlag mit Orangefarbe auf; doch bei Petroläther bleibt ein Theil ungelöst, und die Lösung des Petroläthers ist vollständig farblos (Bishydrobromid 2 B). Die orangefarbenen Lösungen einerseits und die farblose Petrolätherlösung andererseits ändern sich bei weiterem Einleiten von Bromwasserstoffgas nicht mehr.

Monohydrobromid A.

Das beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung von 3 g Keton in 30 ccm trockenem Benzol nach wenigen Minuten entstehende orangefarbene Monohydrobromid (kleine nadelförmige

¹⁾ Das zu den Versuchen dienende Präparat war 2 oder 3 Mal aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Krystalle) wurde abgesaugt, 3—4 Stunden im Vacuumexsiccator aufbewahrt und analysirt; erhalten 1.39 g.

0.5447 g Bromid; mit Wasser zerlegt: 19.1 ccm 0.0780 n.-Barytwasser; Keton daraus mit Natronlauge gespalten: 0.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung. — 0.4989 g Bromid; 25.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung und 10.95 ccm 0.0990-n.-Rhodanlösung.

$C_{17}H_{14}O \cdot HBr$. Ber. HBr 25.7.

Gef. HBr_A 22.2, HBr_B 1.0, HBr 23.0.

Das Hydrobromid färbt sich bei etwa 95° orangeroth, und bei 100° entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit; starke Gasentwicklung beobachtet man bei etwa 115°.

Das Filtrat von dem orangefarbenen Hydrobromid enthält gleichfalls Monohydrobromid A, welches beim Eindunsten der Benzollösung in orangefarbenen tafelförmigen Prismen auskrystallisirt; 1.45 g.

0.1316 g des wie oben getrockneten Bromids; mit Wasser zerlegt: 4.55 ccm, 0.0780-n.-Barytwasser; Keton daraus mit Natronlauge zersetzt: 0.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung. — 0.2380 g desselben Bromids; 15.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung und 8.15 ccm 0.0990-n.-Rhodanlösung.

Gef. HBr_A 21.9, HBr_B 2.1, HBr 23.6.

Der Versuch wurde wiederholt, und das orangefarbene Monohydrobromid durch Schütteln mit Wasser zerlegt.

0.5611 g Bromid; 21.2 ccm, 0.0780-n.-Barytwasser.

Gef.: HBr_A 23.9.

Das dabei abgeschiedene, noch bromhaltige Keton ergab nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff reines Dibenzalacetone. Auch beim Auflösen des Monohydrobromids in kochendem Alkohol gewinnt man nach dem Erkalten bromfreies Keton.

Die Benzol-Mutterlaugen, welche von der Krystallisation des orangefarbenen Hydrobromids abfallen, hinterlassen beim Eintrocknen eine Mischung von Dibenzalacetone und den Hydrobromiden A und B (gefunden 0.3 pCt. HBr_B ; 7.6 bez. 2.9 pCt. HBr_A je nach der Dauer des Trocknens im Exsiccator).

Sehr leicht erhält man das orangefarbene Monohydrobromid, wenn man trocknen Bromwasserstoff in eine Lösung von Dibenzalacetone in trockenem Petroläther (Sdp. 22—55°) einleitet. Das Bromid fällt sogleich aus, wird abgesaugt, abgepresst, vom Petroläther im Exsiccator über Paraffin und Wachs befreit und nach 30 Minuten analysirt.

0.2981 g Bromid; 11.5 ccm 0.0780-n.-Barytwasser; 0.2190 g Dibenzalacetone (enthält Spuren von Brom).

$C_{17}H_{14}O \cdot HBr$. Ber. HBr 25.7. Gef. HBr 24.4.

Das Petroläther-Filtrat vom orangefarbenen Monohydrobromid hinterlässt beim Abdunsten eine sehr kleine Menge eines festen, farblosen Rückstandes (0.1 g aus 200 ccm Ketonlösung).

Bishydrobromid 2A.

Setzt man das Zuleiten von trockenem Bromwasserstoff zu dem in trockenem Petroläther (Sdp. 22—55°) suspendirten, orangefarbenen Monohydrobromid fort, so färbt sich der Niederschlag allmählich roth, nach dem Sättigen mit Bromwasserstoff und nach 2—3-stündigem Stehen bei 0° dunkelroth. Der Niederschlag liess sich wegen seiner Unbeständigkeit nicht in der üblichen Weise abfiltriren und von der Mutterlauge befreien. Er wurde daher in einem Scheidetrichter dargestellt, aus diesem unter Ausschluss von feuchter Luft in einem besonderen Apparat filtrirt, 3 Minuten im trocknen Bromwasserstoffstrom möglichst vom Petroläther befreit und sofort im verschlossenen Gläschen abgewogen.

Man öffnet das Gläschen unter Wasser, bestimmt den Bromwasserstoff durch Titriren und das abgeschiedene Keton auf gewogenem Filter. Die Differenz der Summe dieser Bestandtheile und der angewandten Substanz ergibt die Menge des Petroläthers.

Da wegen der Löslichkeit von Bromwasserstoff in Petroläther eine Correctur erforderlich war, so wurde die Löslichkeit unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Hydrobromids bestimmt: 1.09 g Petroläther-Lösung¹⁾ enthielten 0.0224 g Bromwasserstoffgas. (8.591 g Lösung; 30.6 ccm 0.078-n. Barytwasser. 8.646 g Lösung; 30.65 ccm desselben Barytwassers.)

0.4704 g Sbst. (rother Niederschlag): 0.1298 g Bromwasserstoff, 0.1851 g Keton; 0.1555 g Petroläther. — 0.8137 g Sbst.: 0.1662 g Bromwasserstoff 0.2300 g Keton; 0.4175 g Petroläther. — 1.6022 g Sbst.: 0.2875 g Bromwasserstoff, 0.3804 g Keton; 0.9343 g Petroläther.

$C_{17}H_{14}O \cdot 2 HBr$. Ber. HBr 40.9. Gef. HBr_A 40.5, 39.9, 41.1.

Das bei der Zerlegung des rothen Bishydrobromids mit Wasser gewonnene Dibenzalacetone enthielt eine kleine Menge Brom.

0.1775 g Keton, zersetzt mit Natronlauge; 3.0 ccm ¹/₁₀-n.-Silberlösung, 2.85 ccm 0.0990-n.-Rhodanlösung.

Gef.: HBr_A 0.08.

Ueberführung des Bishydrobromids 2A in das Monohydrobromid A.

Das rothe Bishydrobromid verliert die Hälfte seines Bromwasserstoffs bei Zimmertemperatur sofort an feuchter Luft, etwas langsamer beim Stehen im Exsiccator über Natronkalk. Dabei bildet sich das orangefarbene Monohydrobromid.

0.2308 g nach einstündigem Stehen im Exsiccator; 9.5 ccm 0.0780-n.-Barytwasser; 0.1665 g Dibenzalacetone.

Ber. HBr 25.7. Gef. HBr_A 26.0.

¹⁾ 1.0 g Petroläther demnach 0.023 g Bromwasserstoff.

Das in Petroläther suspendirte Hydrobromid färbt sich während des Durchleitens von Bromwasserstoff abwechselnd gelb-orange und roth, je nachdem der Petroläther erwärmt oder in Eiswasser abgekühlt wird.

Bishydrobromid 2B.

Das weisse Bishydrobromid bildet sich entweder aus dem rothen bei Gegenwart von Petroläther oder aus trockenem Dibenzalacetone beim Ueberleiten von Bromwasserstoff in Abwesenheit von Lösungsmitteln als Endproduct. Im letzteren Falle kann man das orangefarbene und das rothe Hydrobromid als Zwischenproducte leicht erkennen; ausserdem aber muss sich noch ein anderes Zwischenproduct bilden (Monohydrobromid B?), welches eine theilweise Verflüssigung des Reactionsgemisches veranlasst. Diese Erscheinung tritt beim Ueberleiten von Bromwasserstoff über das orangefarbene Monohydrobromid nicht auf.

Petroläther als Lösungsmittel.

Durch Schütteln von 6 g pulverisirtem Dibenzalacetone mit 2.5 L über Chlorcalcium getrocknetem Petroläther und durch Abgiessen vom ungelösten Keton wurde eine Ketonlösung bereitet. Die Lösung sättigt man bei Zimmertemperatur durch etwa 4-stündiges Einleiten mit trockenem Bromwasserstoff. Ein grosser Theil der ausgeschiedenen Hydrobromide wird dabei aufgelöst. Durch zweitägiges Stehenlassen und häufiges Umschütteln konnte keine vollständige Auflösung erreicht werden, welche bei Anwendung von wenig Dibenzalacetone zu erhalten ist. Man hebt die farblose Petroläther-Lösung vom ungelösten Hydrobromid ab und entfernt durch Einleiten von trockner Luft den überschüssigen Bromwasserstoff mit einem Theil des Petroläthers. Der Rest des Petroläthers wird in Schalen abgedunstet. Es hinterbleiben nach dem Trocknen im Exsiccator und auf Thontellern 4.9 g eines weissen, krystallinischen Rückstandes von Bishydrobromid 2 B, welches kleine Mengen von aus den Kohlenwasserstoffen des Petroläthers gebildeten Hydrobromiden enthält. Das Rohproduct schmolz unter Zersetzung zwischen 80° und 90° und ergab bei der Analyse 44 pCt. Bromwasserstoff.

Um es zu reinigen, löst man das Hydrobromid in wasserfreiem Aether auf und unterschichtet die Lösung mit Wasser. An der Berührungsfäche der beiden Lösungsmittel krystallisirt das Bishydrobromid in weissen kleinen Tafeln oder Blättchen aus. Auch aus warmem Eisessig lässt es sich umkrystallisiren. Das aus Aether krystallisirte Präparat wurde erst an der Luft, dann einige Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet und analysirt. Beim Aufbewahren färbt es sich schwach bräunlich. Beim Erhitzen wird es bei etwa 65—73°

orangefarben, bei 96—98° rothorange und schmilzt bei 124—126° unter Gasentwicklung zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit.

0.3373 g Bromid: 0.6339 g CO₂, 0.1266 g H₂O. — 0.6522 g Bromid: 40.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung, 8.02 ccm 0.0990-n.-Rhodanlösung. — 0.2734 g Bromid: 49.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung, 36.5 ccm 0.0990-n.-Rhodanlösung.

C₁₇H₁₄O. 2 HBr. Ber. C 51.5, H 4.0, HBr 40.9,
Gef. » 51.3, » 4.2, » 39.8, 40.5.

Das weisse Hydrobromid giebt beim Schütteln mit kaltem Wasser höchstens Spuren von Bromwasserstoff ab, und sogar mit warmem Wasser wird es nur langsam zersetzt. Mit kalter, concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelb unter Abspaltung von Bromwasserstoff; rauchende, wässrige Salzsäure giebt dagegen keine Färbung. In Petroläther und wasserhaltigem Aether ist es wenig löslich; in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Aceton leicht löslich; in Chloroform sehr leicht löslich.

Brom in Chloroform wird von der Chloroformlösung des Hydrobromids nach 3—4-stündigem Stehen kaum aufgenommen.

Benzol als Lösungsmittel.

Die orangefarbenen Lösungen, welche entstehen, wenn zu dem in Benzol suspendirten Monohydrobromid A Bromwasserstoff zugeleitet wird, lassen sich durch Sättigen mit Bromwasserstoff und durch mehrtägiges Stehen nicht wie beim Petroläther entfärben. Beim Abdunsten im Exsiccator hinterbleiben Mischungen, welche in überwiegender Menge Hydrobromid A, daneben Hydrobromid der Art B und Dibenzalacetone enthalten.

Es wurden z. B. gefunden: HBr_A 23.8; HBr_B 2.0; im Ganzen 25.8; 23.9; 26.1 pCt. Beim Abdunsten der Lösung an der Luft und bei nachfolgendem Trocknen im Exsiccator scheint mehr Bromwasserstoff von der Art B aufgenommen zu werden. Gefunden: HBr_A 6.0; HBr_B 29.0; im Ganzen 34.9 pCt.

Die Producte ergaben nach der Zerlegung mit Natriumacetat und Eisessig reines Dibenzalacetone.

Aether als Lösungsmittel.

Aether verhält sich ähnlich wie Benzol. Auch hier wird das Keton aus der orangefarbenen, mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung, die bei guter Kühlung die rothe Farbe des Bishydrobromids 2 A annimmt, beim Abdunsten als Monohydrobromid A abgeschieden. Nachdem das orangefarbene Product mit Wasser zersetzt ist, gewinnt man Dibenzalacetone, das nur 2.4 pCt. HBr_B enthält.

In Abwesenheit von Lösungsmitteln.

Mit Eis gekühltes, pulverisirtes Dibenzalacetone (4 g) färbt sich beim Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoff orange bis roth und

sintert zusammen zu einer harzigen, gelblichen Masse. Das Product erstarrt dann, wird von neuem gepulvert und weiter, im ganzen 8 Stunden, mit Bromwasserstoff behandelt. Es blieb vor der Analyse 12 Stunden im verschlossenen Gefäss stehen. Die Zusammensetzung ist je nach der Behandlung des Dibenzalacetons etwas verschieden; im günstigsten Falle wurden 2 pCt. Bromwasserstoff A gefunden, der auch am Verhalten des Productes gegen Wasser zu erkennen ist, indem die Orangefärbung beim Schütteln mit Wasser sogleich verschwindet. Hauptsächlich besteht das Product jedoch aus dem Bishydrobromid 2 B, welches so leichter darzustellen ist, als mit einer Lösung des Dibenzalacetons in Petroläther.

	Gefunden pCt.		
	H Br _A	H Br _B	H Br im Ganzen
2 Stunden Bromwasserstoff-Gas über Mischung von Dibenzalaceton und Hydrobromid A	19.3	(19.2)	38.5
3 Stunden Bromwasserstoff-Gas über Hydrobromid A	11.5; 10.6	27.2; 27.6	38.2
7—8 Stunden abwechselnd Bromwasserstoff-Gas und Luft über Dibenzalaceton	6.8; 8.5	33.2; 30.3	40.1; 38.7
8 Stunden Bromwasserstoff-Gas über Dibenzalaceton	1.9; 2.0	39.2	40.0

Man erkennt, wie mit der Einwirkungsdauer des Bromwasserstoffs das Hydrobromid A abnimmt und das Hydrobromid B in der Mischung zunimmt, während die Gesamtmenge des Bromwasserstoffs der Grenze nahekommt, die durch Bildung von Bishydrobromid mit 40,9 pCt. gegeben ist.

Das rohe Bishydrobromid (mit etwa 2 pCt. H Br_A) wurde mit Wasser verrieben und gewaschen, getrocknet und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Es ist identisch mit dem oben beschriebenen Bishydrobromid 2 B; Schmp. 125—126° nach vorhergehender Zersetzung unter Gasentwicklung.

0.3620 g Bromid: 0.6837 g CO₂, 0.1352 g H₂O. — 0.1856 g Bromid: 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

C₁₇H₁₄O.2HBr. Ber. C 51.5, H 4.0, HBr 40.9.
Gef. » 51.5, » 4.2, » 41.8.

2.0 g Bishydrobromid wurden durch 5-stündiges Erhitzen mit 4 g Natriumacetat und 30 ccm Eisessig in Dibenzalaceton übergeführt: erhalten 1.13 g Keton (Theorie 1.18 g); Schmp. 112° nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff (und Petroläther); bromfrei.

Bishydrochlorid 2 A.

Das Verhalten des Bromwasserstoffes gegen Dibenzalaceton weicht so sehr ab von dem des Chlorwasserstoffes, dass wir es für nothwendig hielten, die früher beschriebenen Versuche zur Darstellung des Bishydrochlorids 2 A durch etwa 8-stündiges Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über trocknes Dibenzalaceton zu wiederholen¹⁾. Das Resultat war jedoch das gleiche: es bildet sich bei Zimmertemperatur²⁾ als Endproduct das orange Bishydrochlorid 2 A, das nur geringe Mengen Hydrochlorid B enthält.

0.6856 g Chlorid: 55.4 ccm 0.0780 *n.*-Barytwasser und 0.5148 g Keton. — 0.7940 g Chlorid: 63.9 ccm desselben Barytwassers; aus dem Keton mit Natronlauge 0.0168 g AgCl. — 0.6790 g Chlorid: 49.8 ccm desselben Barytwassers; 0.5182 g Keton. — 0.3996 g Chlorid: 30.9 ccm Barytwasser; aus dem Keton 0.0180 g AgCl.

$C_{17}H_{14}O \cdot 2HCl$. Ber. HCl 23.8.

Gef. HCl_A 23.0, 22.9, 20.9, 22.0, HCl_B 0.5, 1.1.

Dianisalaceton.

Monohydrobromid A

fällt aus der Lösung von 2 g Dianisalaceton in 100 ccm Benzol beim Einleiten von Bromwasserstoff sogleich als voluminöser, brauner Niederschlag aus. Es wurde nach 1—2-stündigem Stehen im Vacuum-exsiccator analysirt; erhalten 2.62 g. Schmelzpunkt etwa 165° unter Zersetzung zu braunschwarzer Flüssigkeit.

0.2437 g Bromid: 8.05 ccm 0.0780-*n.*-Barytwasser. — 1.0620 g Bromid: 39.65 ccm desselben Barytwassers; 0.7136 g Dianisalaceton; bromfrei. — 0.5622 g Bromid nach 12-stündigem Stehen im Exsiccator: 18.6 ccm desselben Barytwassers; 0.4170 g Dianisalaceton.

$C_{19}H_{18}O_3 \cdot HBr$. Ber. HBr 21.6. Gef. HBr_A 20.9, 23.5, 20.9.

Bishydrobromid 2 A.

Der rothbraune, in Benzol³⁾ suspendirte Niederschlag von Monohydrobromid färbt sich mit Bromwasserstoff violett und verwandelt sich allmählich in das Bishydrobromid; auch das trockne Monohydrobromid nimmt Bromwasserstoff auf zu schwarzviolettem Bishydrobromid.

1.3944 g Bromid: 75.25 ccm 0.0780-*n.*-Barytwasser; 0.9241 g Dianisalaceton (bromfrei). — 1.0608 g Bromid: 56.7 ccm desselben Barytwassers; 0.7060 g Dianisalaceton. — 0.2750 g Bromid: 15.2 ccm desselben Barytwassers; 0.1657 g Keton.

$C_{19}H_{18}O_3 \cdot 2HBr$. Ber. HBr 35.5. Gef. HBr_A 34.2, 33.9, 34.9.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1473 [1903].

²⁾ Anfangs unter Eiskühlung.

³⁾ Oder Essigester.

Das Bishydrobromid verliert beim Stehen im Vacuumexsiccator Bromwasserstoff und geht unter Farbänderung in Monohydrobromid über.

0.5854 g Bromid nach 5 Stunden im Vacuumexsiccator: 23.4 ccm desselben Barytwassers; 0.4340 g Keton. — 0.6089 g Bromid nach 14 Stunden im Exsiccator: 24.0 ccm desselben Barytwassers; 0.4550 g Keton.

Gef. HBr_A 25.2, 24.9.

Hydrosulfat.

Durch die folgenden beiden Versuchsreihen sollte ermittelt werden, wieviel Moleküle Schwefelsäure der Art A an einem Molekül Dianisalaceton im Maximum bei Zimmertemperatur haften bleiben.

Bei der I. Reihe wurde die Lösung von 3 g Keton in 110 g Essigester zu der mit Eis gekühlten concentrirten Schwefelsäure tropfenweise unter Umschütteln zugegeben, bei der II. Reihe umgekehrt die concentrirte Schwefelsäure zu der Ketonlösung. Das Hydrosulfat scheidet sich voluminös in kleinen Nadeln aus, von rother bis dunkel rothvioletter Farbe. Je mehr Schwefelsäure vorhanden ist, umso dunkler färbt sich das Hydrosulfat. Man lässt den Niederschlag mit der Flüssigkeit etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugt ihn, ohne auszuwaschen, auf Hartfilter ab, presst ihn auf Thonteller (4 Stunden) und trocknet schliesslich im Vacuumexsiccator (5—22 Tage)

Mol. H_2SO_4 angewendet	pCt. H_2SO_4 gefunden:			
	14 Tage	22 Tage	5 Tage	19 Tage
	I.		II.	
5	31.8	31.6	32.4	32.6
10	34.1	34.0	36.5	37.0
20	37.1	37.0	39.2	39.5
50	39.8	39.7	41.1	41.4
100 ¹⁾	37.6	37.6	—	—

pCt. H_2SO_4 berechnet für 1 Mol. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$: 25.0; für 2 Mol. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$: 40.0.

Man ersieht aus der Tabelle, dass schon bei Gegenwart von 5 Molekülen Schwefelsäure mehr als 1 Mol. addirt wird, und dass mit einem grossen Ueberschuss von Säure kaum ein schwefelsäure-reicheres Sulfat als das Bishydrosulfat gebildet wird.

¹⁾ Hier war der Niederschlag so voluminös, dass er mit dem gleichen Volumen Essigester verdünnt werden musste.

Dicinnamyliden-cyclopentanon.

Das Keton färbt sich beim Ueberleiten des Halogenwasserstoffes (6—7 Stunden) anfangs rothbraun, dann schwarz mit grüner Oberflächenfarbe. Es enthält dann 2 Mol. Halogenwasserstoff.

Bishydrobromid 2 A.

1.2540 g Bromid: 65.9 ccm 0.0780-*n*-Barytwasser; 0.8392 g Keton.
0.9230 g: 48.55 ccm desselben Barytwassers; 0.6157 g Keton.

$C_{23}H_{20}O.2HBr$. Ber. HBr 34.2. Gef. HBr_A 33.2, 33.2.

Brom und Dicuminal-aceton¹⁾.

Brom verbindet sich ebenso wie Bromwasserstoff stufenweise mit Dibenzalaceton. Zunächst wird 1 Molekül addirt und dann das zweite²⁾. Da die stufenweise Bromaufnahme beim Dianisalaceton sich nicht nachweisen liess, so haben wir andere Ketone geprüft. Aus Dicuminalaceton konnten leicht die zu erwartenden Bromide erhalten werden.

Dibromid.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 2.5 g Dicuminalaceton in 5 ccm Chloroform giebt man tropfenweise die berechnete Menge Brom in Chloroformlösung (1 ccm enthielt 0.252 g Brom). Das Brom wird leicht aufgenommen; gegen Ende der Reaction färbt sich die Lösung orange³⁾, und es entweicht etwas Bromwasserstoff. Das Bromid, welches beim Abdunsten der Lösung im Exsiccator zurückbleibt, wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt; weisse Krystalle erhalten 3.0 g; Schmp. etwa 110°; gegen 115° wird es bräunlich gefärbt, bei 138° unter Gasentwicklung zersetzt; in concentrirter Schwefelsäure ist es mit röthlich-gelber Farbe löslich.

0.1992 g Bromid, 0.4228 g CO₂. 0.1008 g H₂O. — 0.2485 g Bromid, 0.1916 g AgBr.

$C_{23}H_{26}O.Br_2$. Ber. C 57.7, H 5.4, Br 33.5.

Gef. » 57.9, » 5.6, » 32.5.

Tetrabromid.

Während des Eintropfens der Bromlösung zu einer Lösung von 1.87 g Dibromid in 4 ccm Chloroform, krystallisirt ein Theil des gebildeten Tetrabromids aus. Man verdunstet die Flüssigkeit bis zur

¹⁾ Claisen und Ponder, Ann. d. Chem. 223, 148.

²⁾ Diese Berichte 36, 1497 [1903].

³⁾ Beim Dicinnamylidenaceton wurde nachgewiesen, dass die Färbungen, welche bei Beginn der Bromanlagerung auftreten, nicht herrühren von freiem Brom, sondern von Hydrobromiden ungesättigter Ketone.

Hälfte des Volumens im Exsiccator und erhält 2.0 g, beim weiteren Abdunsten den Rest des gebildeten Tetrabromids. Es wurde aus warmem Aether umkrystallisirt; weisse Nadeln; nicht leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; Schmp. 189^o nach vorhergehender Rothfärbung bei etwa 170^o. Das Tetrabromid giebt mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure keine Färbung.

0.2140 g Bromid, 0.3374 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.2142 g Bromid, 0.2502 g AgBr.

C₂₃H₂₆OBr₄. Ber. C 43.3, H 4.1, Br 50.1.

Gef. » 43.0, » 4.4, » 49.7.

Dasselbe Tetrabromid gewinnt man bei directer Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf Dicuminalaceton in Chloroformlösung; Schmelzpunkt 188^o.

0.2076 g Bromid, 0.3302 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.2088 g Bromid, 0.2450 g AgBr.

Gef. C 43.4, H 4.6, Br 49.9.

590. Gustaf Hellsing: Ueber das Chrysean.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen 1. October 1903.)

In zwei vorhergehenden Mittheilungen¹⁾ habe ich bereits die Resultate dargelegt, zu welchen mich meine damaligen Untersuchungen über die Constitution des Chryseans geführt hatten.

Indessen haben mich meine inzwischen auf diesem Gebiete fortgesetzten Arbeiten veranlasst, einige Fehler meiner früheren Untersuchung zu verbessern, und besonders meine bisherige Auffassung der Constitution des Chryseans ganz und gar aufzugeben.

Ehe ich jedoch auf eine Discussion der in dieser Weise geänderten Constitutionsformel des Chryseans eingehe, will ich zunächst über die zugehörigen experimentellen Untersuchungen, welche seit dieser Zeit von mir ausgeführt worden sind, wie auch über die neuen Derivate des Chryseans, die in diesem Zusammenhang dargestellt wurden, berichten.

Das

Additionsproduct von Jodmethyl und Chrysean,
C₄H₅N₃S₂.CH₃J,

wurde durch Kochen von Chrysean mit überschüssigem Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhalten. Das Product, welches aus Alkohol in

¹⁾ Diese Berichte 32, 1497 [1899] und 33, 1774 [1900].