

der Untersuchung dar. Wir haben hier nämlich eine neue Klasse von wunderbar reactionsfähigen Körpern, deren volle Erkenntnis uns vielleicht nähere Auskunft über das Räthsel der Farbentheorie bringen wird.

Ann Arbor, Mich., März 1904.

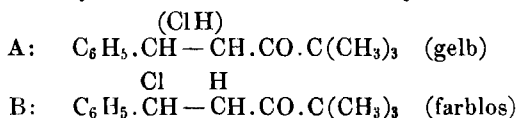
252. D. Vorländer und C. Tubandt:
Anlagerung von Säuren an Azoverbindungen und α,β -ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur.

[Mitth. aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

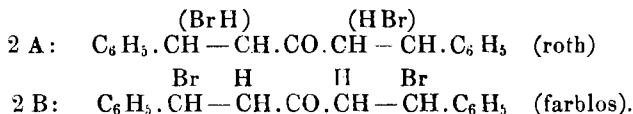
(Eingegangen am 14. April 1904.)

In den früheren Mittheilungen¹⁾ wurde nachgewiesen, dass ein und dasselbe ungesättigte Keton sich mit der gleichen Säure in verschiedenartiger Weise so verbinden kann, dass isomere Additionsproducte entstehen, welche sich durch Bildungsgeschwindigkeit, Neigung zur Dissociation, Farbe, Verhalten bei Temperaturänderungen und gegen Lösungsmittel von einander unterscheiden. Wir haben ferner gezeigt, dass die Ursache der Isomerie hauptsächlich im Additionsvorgang zu suchen ist und bezeichnen daher die Erscheinung als Additionsisomerie:

Hydrochloride des Benzalpinakolins.



Hydrobromide des Dibenzalacetons.



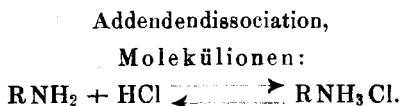
Die Isomerie ist nicht auf starke Säuren und organische ungesättigte Körper beschränkt. In jüngster Zeit beschrieben Jackson und Porter²⁾ isomere Hydrate und Alkoholadditionsproducte des Tetrabrom-*o*-benzochinons, die unseren A- und B-Hydrohalogeniden in einigen Punkten zu entsprechen scheinen. Sehr interessante additionsisomere Substanzen hat J. Sand³⁾ aus Stickoxyd und ammoni-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1470 [1903]; 36, 3528 [1903].

²⁾ Chem. Centralblatt 1904 I, 801. ³⁾ Ann. d. Chem. 329, 135 [1903].

alkalischen Cobaltosalzen, ferner aus Aethylen und Quecksilbersalzen dargestellt. Verschiedene Arten von Additionsproducten sind auch die Halogenalkylate und Säureverbindungen der Ammoniakderivate.

Um eine Theorie der Addition zu schaffen, wurde von der altbekannten Annahme ausgegangen¹⁾, dass zwischen den Molekülen der ungesättigten Substanz²⁾ und der Säure ähnliche Verhältnisse bestehen, wie zwischen zwei entgegengesetzt elektrisch geladenen Körpern oder zwischen Atomionen, z. B.:



Dass auch die Addendendissociation, wie demnach zu erwarten, eine »elektrolytische« Dissociation sein kann, hat Walden durch Leitfähigkeitsbestimmungen von Anilin und anderen Substanzen in flüssigem Schwefeldioxyd, ferner von Dimethylpyron in Hydrazinhydrat wahrscheinlich gemacht. Allerdings erklärt Walden die beobachteten Abweichungen von der Leitfähigkeit des Lösungsmittels durch Salzbildung³⁾, indem er Anilin für eine Base, Dimethylpyron⁴⁾ für eine Base und Säure hält. Da nun das Anilin in Wirklichkeit keine Base⁵⁾ und das Dimethylpyron nachweislich weder Base noch in nennenswerthem Maasse Säure ist⁶⁾, so beruhen die Leitfähigkeitszunahmen wahrscheinlich auf Bildung von Molekülionen. Und es ist möglich, dass auch die elektrolytische Leitfähigkeit von Salzen, Säuren und Basen in wässriger Lösung wenigstens zum kleinen Theil durch Bildung und Zersetzung lockerer Hydrate und Doppelsalze bezw. durch

1) Diese Berichte 36, 1488 [1903].

2) Diese werden für neutral oder basisch gehalten und sollen dabei eine negative Natur haben.

3) Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 466 [1902]; 43, 445 [1903].

4) Diese Berichte 35, 1771 [1902].

5) Vergl. diese Berichte 34, 1637 [1901]; Ann. d. Chem. 320, 99 [1902].

6) Vergl. C. Tubandt, Dissert., Halle a. S. 1904. Nach Versuchen von P. Weissheimer entsteht aus 1 Mol. Dimethylpyron und 1 Mol. Natriummalonester ein Additionsproduct, welches als Natriumsalz (Nadeln aus Benzol) existenzfähig ist, aber mit Säuren in die Componenten zerfällt. Der Pyronring wird bei der Addition nicht geöffnet (Nachweis mit Eisenchlorid). Auch Amine scheinen solche Additionsproducte zu liefern.

Molekülionen veranlasst wird; Atom- und Molekül-Ionen können neben einander existiren und auch mit einander reagiren.

Durch die Annahme von Molekülionen wird wenigstens erreicht, dass Addition und Dissociation in Uebereinstimmung mit der Erfahrung und dem Liebig'schen Grundsatz¹⁾ abhängig gemacht werden von sämtlichen Bestandteilen der ungesättigten Verbindung und der hinzutretenden Säure. Sodann wird die Reaction beeinflusst von den zwischenliegenden Medien, Lösungs- und Condensations-Mitteln, sowie von Temperatur, Druck, Licht u. a., welche zur Bildung des elektrischen Feldes und der Additionsspannung beitragen. Die üblichen Valenz- oder Bindestrich-Theorien können hier nichts leisten. Immerhin führen die begrenzt oder unbegrenzt theilbaren Valenzen, wie auch die Molekülionen zu isomeren Additionsproducten, deren Componenten locker oder fest zusammenhalten. Hier zeigt sich jedoch ein grosser Gegensatz. Während die Bindestrichtheorien aussagen, dass die locker sitzenden Addenden durch schwache Bindungen bezw. durch Valenztheile, die fester sitzenden Addenden durch starke, ganze Valenzen gehalten werden, folgt aus der Annahme von Molekülionen das Gegenteil: In den zersetzlichen Additionsproducten (A) sind alle nur irgend verfügbaren Valenzkräfte — ausser den Valenzen des ungesättigten Kohlenstoffs oder Stickstoffs auch die der übrigen Gruppen, Phenyl, Carbonyl u. a. — der gegenüberstehenden Säure zugewendet; es erfolgt eine enorme Energiezunahme²⁾, in der Additionsstelle eine Verdichtung der vom Molekül aufgenommenen Activität, und dadurch ist bei Gegenwart anderer Körper die Möglichkeit zur Zersetzung des Additionsproductes (A) gegeben³⁾. In den beständigen Producten (B) hat umgekehrt die Energie des Systems abgenommen, welches deshalb chemisch und physikalisch wenig activ ist.

Um nun zwischen diesen beiden, einander widersprechenden Betrachtungsweisen experimentell zu entscheiden, haben wir das Addi-

¹⁾ Wenn zwei bezw. mehrere Substanzen mit einander reagiren, so ist das Ergebniss von den beiden, bezw. von den vorhandenen Substanzen abhängig. Die »Eigenschaften sind demnach nichts Absolutes, sie gehören dem Körper nicht an«. Ann. d. Chem. 26, 177 [1838]; diese Berichte 36, 3529 [1903]; Richter-Klinger, Lehrbuch der anorgan. Chem. 11. Aufl., S. 192. [1902].

²⁾ In dieser Hinsicht ist bemerkenswerth, dass nach Beobachtungen von E. Rimbach (diese Berichte 37, 486 [1904]) die Uranyldoppelsalze stark radioactiv sind, während die reinen Uranylsalze selbst kaum auf die photographische Platte einwirken. Auf die mit dem Additionsvorgang verknüpften elektrischen Erscheinungen hat kürzlich R. Schenck aufmerksam gemacht (Sitz.-Ber. d. Preuss. Akad. 1904, 41). Uhrig, Dissert., Marburg 1903.

³⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1488 [1903].

tionsvermögen von α -ungesättigten Ketonen und von Azoverbindungen durch

Einwirkung von Halogenwasserstoff bei tiefen Temperaturen

geprüft, wo die Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen klein werden. Sind die Valenzkräfte, welche den locker sitzenden Addenden bei mittlerer Temperatur hinzuführen, schwach¹⁾, so könnte bei tiefer Temperatur die Additions geschwindigkeit abnehmen, bezw. ganz aufhören; sind dieselben dagegen sehr stark, so würde sich das Additionsvermögen der ungesättigten Substanzen durch Abkühlung kaum vermindern. Unsere Versuche sprechen zu Gunsten der letzteren Auffassung.

Die ungesättigten Ketone werden durch schmelzenden Bromwasserstoff bei -87° bezw. durch Chlorwasserstoff bei -112° intensiv und ebenso plötzlich gefärbt, wie bei mittleren Temperaturen; es ist nur eine geringe Abnahme in der Intensität der Färbung zu beobachten, wie denn auch die gelblichen Ketone bei tiefen Temperaturen weiss erscheinen. Die Zahl der aufgenommenen Halogenwasserstoff-Moleküle A hat sich aber stark vergrössert, woraus auf das Anwachsen und auf andere Vertheilung der Valenz am Molekül bei sinkender Temperatur zu schliessen ist.

Wir fanden nach 7-stündiger Einwirkungsdauer pCt. HCl_A vom Gewicht des Additionsproductes

	-76°	-20°	$+18^{\circ}$
Dibenzalaceton	42 pCt.	23 pCt.	22 pCt.
Dianisalaceton	38 »	—	19 »
Cinnamylidenacetophenon	41 »	30 »	0 »
Dibenzalicyclopentanon	39 »	—	0 »

Fester Halogenwasserstoff wirkt bei -185° auf die ungesättigten Ketone natürlich nicht ein; doch entsteht sofort eine Färbung beim Reiben oder beim Aufschütten von gepulvertem, nicht abgekühltem Keton auf den Halogenwasserstoff-Schnee. Die gefärbten Ketone halten den Halogenwasserstoff dann auch bei der tiefen Temperatur fest. Bemerkenswerth ist, dass das Dibenzalaceton bei -20° wie bei Zimmertemperatur und bei $+40^{\circ}$ 2 Mol. Salzsäure addirt. Die Polyhydrohaloide des Dibenzalacetons sind bei Gegenwart oder in Lösung von flüssigem Halogenwasserstoff orange gefärbt.

Nach dem Abdunsten des Halogenwasserstoffs überwiegt die rothe Farbe des Bishydrohaloids. Das rothe Hydrobromid färbt sich nach Entfernung aus der Kältemischung an der feuchten Luft gelborange, dann roth und endlich nochmals gelb.

¹⁾ Der sogenannte »letzte Rest basischer Eigenschaften«.

Die Additions geschwindigkeit für Halogenwasserstoff B nimmt mit sinkender Temperatur ab:

Das Additionsproduct aus Dibenzalacetone enthielt nach 7—8-stündiger Berührung mit gasförmigem Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur 33 pCt. HBr_B , nach derselben Zeit bei -77° in Lösung von überschüssigem, flüssigem Bromwasserstoff nur 2 pCt. HBr_B . Vergl. auch die Tabelle auf S. 1651.

Noch augenfälliger als bei den Ketonen sind die Erscheinungen bei den Azokörpern, welche gleichfalls momentan auch bei tiefen Temperaturen mit Säuren reagiren. Die Polyhydrohalogenide aus Azobenzol, Amidoazobenzol, Dimethylamidoazobenzol, Acetyl- und Benzoyl-Amidoazobenzol und aus Azobenzol-trimethylammonium-Chlorid(-Bromid) sind hell gelb gefärbt. Die orange, roth oder violethroth gefärbten Monohydrochloride verwandeln sich bei -75° bis -77° mit gasförmigem Chlorwasserstoff in die hellgelben Polyhydrochloride; die Versuche eignen sich vortrefflich zur Demonstration dafür, dass die Valenz eines Körpers sich durch Temperaturenniedrigung ändert. Aus Lösungen in flüssigem Halogenwasserstoff krystallisiren die hellgelben Hydrohalogenide aus, oder sie hinterbleiben beim Abdunsten des Lösungsmittels als krystallinische, gelbe Rückstände. Beim Erwärmen bis auf etwa 0° verlieren sie unter Farbänderung einen grossen Theil des Halogenwasserstoffs; es entstehen schliesslich bei Zimmertemperatur verschieden gefärbte Bis- und Mono-Hydrohalogenide¹⁾.

Die Farbänderungen, welche dabei beobachtet wurden, sind hier verzeichnet:

	HCl	HBr	auf Zusatz von wenig Wasser
Azobenzol	orange	rothorange	—
Amidoazobenzol	bräunlich gelb, braun, braunroth	bräunlich orange	bräunlich gelb, dann roth
Dimethylamidoazobenzol	roth bis violethroth	rothbraun	rothviolet
Acetylamidoazobenzol	rothorange	orange	dunkelroth
Benzoylamidoazobenzol	rothorange	orange	dunkel braunviolet
Azobenzoltrimethylammoniumchlorid	bräunlich orange	—	—
Azobenzoltrimethylammoniumbromid	—	bräunlich gelb	röthlich braun

¹⁾ Vergl. J. Thiele, diese Berichte 36, 3965 [1903]; Logothetis. Dissertation, Halle 1904.

Bei Amido- und Dimethylamido-Azobenzol verläuft der Uebergang von Hellgelb über Braun nach Roth ohne bestimmte Farbgenze; bei der Acetyl- und Benzoyl-Verbindung entsteht eine solche Grenze zwischen dem gelben und dem orangen Hydrohaloid, von denen das Letztere schliesslich allein übrig bleibt. Sehr charakteristisch ist dann die Umwandlung durch wenig Wasser, besonders bei den Hydrobromiden; die entsprechenden Beobachtungen bei den Chloriden sind in die Tabelle, der Kürze wegen, nicht aufgenommen.

Amido- und Dimethylamido-Azobenzol verhalten sich sehr verschieden: Ersteres löst sich sogleich mit gelber Farbe in flüssigem Halogenwasserstoff; Letzteres färbt sich zunächst dunkel rothviolett.

Die Hydrobromide der Azoverbindungen sind ebenso wie die der ungesättigten Ketone mehr roth oder violett gefärbt als die Hydrochloride. Bei Acetyl- und Benzoyl-Amidoazobenzol zeigen sich die Hydrochloride als die tiefer gefärbten Producte, so lange Wasser abwesend ist.

Bei gleicher Temperatur nehmen die Verbindungen eher Bromwasserstoff als Chlorwasserstoff auf, sodass die Amidoazokörper bei 0° oder bei -20° bereits in Polyhydrobromide überzugehen beginnen, wo Chlorwasserstoff noch kaum einwirkt. Von den ungesättigten Ketonen verbinden sich Cinnamylidenacetophenon und Dibenzalcylopentanon bei Zimmertemperatur nicht mit Chlorwasserstoff, wohl aber mit Bromwasserstoff. Die Werthigkeit ist demnach gegen HBr bei gleicher Temperatur grösser als gegen HCl.

Die Lösung des *p*-Azoanisols und des azofreien *p*-Azoxyanisols in flüssigem Chlorwasserstoff ist dunkel roth gefärbt; beim Abdunsten hinterbleiben rothviolette bzw. rothorange gefärbte Hydrochloride¹⁾.

Ueber die Zusammensetzung der Hydrochloride der Azoverbindungen bei verschiedenen Temperaturen giebt die folgende Tabelle Auskunft; wir bemerken jedoch ausdrücklich dass wir für die Polyhydrochloride keine bestimmten Formeln aufstellen, weil wir die analytischen Resultate vorläufig nicht für hinreichend genau halten, und weil über die Adsorption von Gasen an festen Körpern bei tiefen Temperaturen noch nichts bekannt ist²⁾.

Die Versuche wurden mit gasförmigem Chlorwasserstoff ausgeführt welcher sich in einer Kältemischung von Kohlensäure-Aether bei etwa -76° nicht verdichtet, während Bromwasserstoff sich bereits verflüssigt.

¹⁾ Vergl. R. Schenck und Eichwald, diese Berichte 36, 3874 [1903]; P. Jacobson, diese Berichte 36, 4108, 4122 [1903]. Mit Bromwasserstoff giebt Azoxyanisol ebenso wie Azoanisol schon bei 0° gefärbte Hydrobromide.

²⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung der bei mittleren Temperaturen gefundenen Zahlen und der beobachteten Farbänderungen befindet sich in der Dissertation von A. Logothetis, Halle 1904.

pCt. HCl vom Gewicht des Additionsproductes:

	— 76°	— 20°	+ 18°
Azobenzol	41 pCt.	26 pCt.	22 pCt.
Amidoazobenzol	53–55 pCt.	17 »	15 »
Dimethylamidoazobenzol	56–62 »	—	23 »
Acetylamidoazobenzol	51 pCt.	22.5 »	21 »
Benzoylamidoazobenzol	50 »	18 »	13 »

Da die Substanzen sich zur Analyse nicht direct abwiegen lassen, so wurden sie in ein mit 1–4 ccm Wasser gewogenes, verschliessbares, weites Wäggläschen geschüttet; aus der Gewichtszunahme von Glas und Wasser ergibt sich dann die Menge der angewandten Substanz. Dieses Verfahren ist zwar fehlerhaft, doch bisher das einfachste, welches annehmbare Zahlen lieferte. Die gefundenen Werthe dürften bei — 76° um 1–8 pCt., bei — 20° um 1–3 pCt. zu hoch sein. Bei Zimmertemperatur findet man im Bishydrobromid des Dibenzalcylopentanons durch Umfüllen und directes Abwiegen der Substanz 37.6 pCt. HBr; durch Einschütten in gewogenes Wasser 42.3 pCt. HBr; berechnet 38.4 pCt. HBr für $C_{19}H_{10}O \cdot 2HBr$.

Fehler, die durch Wassergehalt des getrockneten Chlorwasserstoffs entstehen mussten, wurden durch Hintereinanderschaltung von zwei gekühlten Rohren möglichst vermieden. Genauere Bestimmungen¹⁾ sollen in der nächsten Abhandlung mitgetheilt werden.

Dibenzalaceton und Bromwasserstoff.

Bei der Anlagerung von Säuren an ungesättigte Ketone bilden sich zwar gewöhnlich zunächst die gefärbten Producte A, diese sind aber als Zwischenproducte zur Bildung der farblosen Säureverbindungen B nicht durchaus nothwendig. Wir haben festgestellt, dass durch directe Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dibenzalaceton eine grössere Menge der B-Producte entsteht als durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Monohydrobromid A desselben Ketons unter den gleichen Bedingungen. Das macht den Eindruck, als ob die Säuremoleküle leichter an den Platz B im Keton gelangen könnten, wenn dieser Platz noch nicht nach der Art A besetzt ist.

¹⁾ Mustergültig ist die schöne Untersuchung von Walden und Centner-
szwer über die Additionsproducte aus Jodkalium und Schwefeldioxyd $KJ \cdot 4$
 SO_2 und $KJ \cdot 14SO_2$. Z. phys. Chem. 42, 432 [1903].

	Dibenzalaceton und Bromwasserstoff		Dibenzalaceton-mono- hydrobromid A und Bromwasserstoff	
	pCt. HBr _A	pCt. HBr _B	pCt. HBr _A	pCt. HBr _B
bei +18° 8 Stdn.	7.2	32.9	18.1	21.6
» 0° 8 »	13.6	27.0	29.5	14.9
» -20° 7-8 »	25.0	15.7	42.2	2.0
» -76° 7 »	—	(2.4)	—	(2.1)
» -185° 7 »	—	(1.5)	—	—

Die Tabelle veranschaulicht zugleich die Abnahme von HBr_B mit sinkender Temperatur und die entsprechende Zunahme von HBr_A.

Der Einfluss der Einwirkungsdauer bei gleicher Temperatur ergibt sich aus den folgenden Zahlen:

	Dibenzalaceton und Bromwasserstoff bei 0°	
	pCt. HBr _A	pCt. HBr _B
nach 5 Minuten	21.6	10.8
nach 15 Minuten (12 Stunden aufbewahrt)	11.1	26.9
nach 60 Minuten (12 Stunden aufbewahrt)	4.2	34.9

	Monohydrobromid A und Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur	
	pCt. HBr _A	pCt. HBr _B
nach 4 Stunden	35.3	5.9
nach 8 Stunden	(35.1)	9.8
nach 26 Stunden	25.8	20.9

Das Monohydrobromid A wurde durch kurzes Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung von 4 g Dibenzalaceton in 40 ccm Benzol dargestellt, durch Zusatz von 40 ccm Petroläther möglichst vollständig ausgefällt und über concentrirter Schwefelsäure und Paraffin getrocknet; Ausbeute 5 g; es enthielt nach 2-3-tägigem Stehen im Exsiccator 22.2 pCt. HBr_A und 1.1 pCt. HBr_B. Berechnet 25.7 pCt. Beim Ueberleiten von Bromwasserstoff färbt es sich dunkel braunroth, wird dann nach einigen Stunden heller und

schliesslich orange¹⁾ gefärbt. Es bleibt während dessen ein trocknes, feines Pulver.

Das Dibenzalacetone dagegen giebt mit Bromwasserstoff eine klebrige Masse, erstarrt dann wieder bei Zimmertemperatur nach 2-stündiger Einwirkungsdauer und lässt sich nach etwa 4 Stunden pulverisieren. Bei 0° und -20° bleiben die Producte auch nach längerer Einwirkungsdauer harzig.

Benzalacetophenon-hydrohaloide B.

Auch bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Benzalacetophenon scheinen die B-Hydrohaloide Producte der directen Einwirkung zu sein. Hier bleibt der Halogenwasserstoff B bei Zimmertemperatur langsam, doch fester am Keton haften als der Halogenwasserstoff A, und die Folge davon ist, dass die Mischung hauptsächlich aus Hydrohaloid B und unverändertem Keton besteht, während das Haloid A fast ganz fehlt. Doch färbt sich das Keton beim Ueberleiten von trockenem Halogenwasserstoff bei Zimmertemperatur vorübergehend gelb bis orange, und es ist möglich, dass diese A-Hydrohalogenide, da sie nicht an ihrem Platze bleiben, den Eintritt des B-Halogenwasserstoffs vorbereiten.

	pCt. HBr _A	pCt. HBr _B
nach 4 Stunden	0.06	7.3
nach 6 Stunden	0.2	8.5
	pCt. HCl _A	pCt. HCl _B
nach 4 Stunden	0.3	6.1
nach 10—12 Stunden	0.1	11.0

Berechnet für Monohydrobromid, C₁₅H₁₂O.HBr, 28.0; für Monohydrochlorid, C₁₅H₁₂O.HCl, 14.9.

Das bisher nicht beschriebene Hydrobromid B krystallisiert beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 3 g Benzalacetophenon in 30 ccm Eisessig in weissen Blättchen aus (gelbe Lösung); Schmelzpunkt etwa 110°. Gefunden HBr 27.9 pCt. Beim Umkrystallisieren aus warmem Eisessig zerfällt es unter Rückbildung von Benzalacetophenon.

Anisalacetophenon-hydrohaloide A.

Im Gegensatz zu der Benzalverbindung fehlen bei dem Anisalacetophenon grössere Mengen der B-Hydrohaloide, während die A-Verbindungen bei Zimmertemperatur leicht darzustellen sind²⁾.

¹⁾ Ein neues Bishydrobromid?

²⁾ Aehnlich bei Dibenzalacetone und Dianisalacetone; diese Berichte 36, 3543 [1903]. Dem Einfluss der Substituenten auf die Bildung von A- und B-Producten wird eine besondere Untersuchung gewidmet.

Das Anisalacetophenon färbt sich mit Bromwasserstoffgas roth, dann violett und wird vorübergehend klebrig; mit Chlorwasserstoff färbt es sich ebenso, bleibt jedoch mehrere Stunden fest und pulverisierbar.

	pCt. HBr _A	pCt. HBr _B
nach 2—3 Stunden	25.3	1.2
	pCt. HCl _A	pCt. HCl _B
nach 4 Stunden	14.2	0.7

Berechnet für Monohydrobromid, $C_{16}H_{14}O_2 \cdot HBr$ 25.4 pCt.; für Monohydrochlorid, $C_{16}H_{14}O_2 \cdot HCl$, 13.3 pCt. Die kleine Menge B-Halogenwasserstoff besteht theilweise aus der am Keton (trotz des Auswaschens mit Wasser) noch anhaftenden Säure.

Dibenzal-cyclopentanon und Bromwasserstoff.

Das Keton wird durch Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur nicht verändert; mit Bromwasserstoff entstehen unter den gleichen Reaktionsbedingungen sofort Hydrobromide A.

Das Keton färbt sich mit HBr blutroth; dann violett. Gef. HBr_A: 42.3, 37.6, 40.6, 37.4. HBr_B: 0.7, 1.1, 1.2, 1.1. Berechnet für $C_{19}H_{10}O \cdot 2HBr$: 38.4 pCt. HBr.

Dibenzalaceton und Chlorwasserstoff.

Da die Bildung der B-Hydrobromide bis zu einem gewissen Grade durch Temperaturerhöhung begünstigt wird, so wurde versucht, das noch unbekanntes Bishydrochlorid 2 B des Dibenzalacetons durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in der Wärme darzustellen. Dabei hat sich gezeigt, dass das rothorange Bishydrochlorid 2 A bei 40° während 6-stündigen Ueberleitens von Chlorwasserstoff fast unverändert bleibt (Gef. HCl_A 25.1 pCt., HCl_B 0.4 pCt.). Bei weiterem Erwärmen auf 60° verschwindet der Chlorwasserstoff A, doch tritt der Chlorwasserstoff B nicht an seine Stelle. Bei 80° und 100° färbt sich das Keton allmählich braun und zerfließt, ohne dass grössere Mengen Chlorwasserstoff festgehalten werden.

Zusammenfassung.

Um die Richtung zu kennzeichnen, in welcher wir unsere Arbeiten begonnen haben und auch fortsetzen werden, seien einige Resultate der seit 1898 veröffentlichten Untersuchungen zusammengestellt:

1. Der Additionsvorgang zwischen Säuren und ungesättigten Verbindungen (Amine, Ketone, Säureester, Salze u. a.) ist zu unterscheiden von den basischen Eigenschaften oder dem Vorgange der Salz-

dung aus Base und Säure unter Wasseraustritt. Ammoniak, Anilin, Piperidin, Harnstoff, Dimethylpyron, Dibenzalaceton, Amidoazobenzol u. s. w. sind demnach ebenso wie Aethylen, Aethylenoxyd und Terpeninöl keine Basen und haben auch keine basischen Eigenschaften, sondern sie sind, soweit die genannte Reaction in Frage kommt, nichts anderes als ungesättigte bezw. additionsfähige, besonders säurebindende Substanzen.

2. Der Addition entgegengerichtet ist der Vorgang der Spaltung oder Dissociation der Additionsproducte in Säuren und ungesättigte Verbindungen. Diese Dissociation wird gewöhnlich, wenn Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel zugegen sind, verwechselt mit dem Vorgang der Hydrolyse oder Alkoholyse der Salze ¹⁾.

3. Addition und Dissociation sind abhängig von der Zusammensetzung beider Addenden, von sämtlichen Bestandtheilen der ungesättigten Verbindung und der Säure. Ferner wird die Reaction beeinflusst von jeder weiteren anwesenden Substanz, sowie von Temperatur, Druck, Licht u. a.

4. Ein Addend vermag den anderen aus seiner Stelle zu verdrängen, doch verläuft die directe Addition leichter bezw. rascher als die indirecte durch Verdrängung.

5. Es giebt verschiedene Arten von Additionsproducten, die sich durch Bildungsgeschwindigkeit, Neigung zur Dissociation, Farbe, Verhalten bei Temperaturänderungen und gegen Lösungsmittel von einander unterscheiden.

6. Ein und dieselbe ungesättigte Substanz kann sich mit dem gleichen Addenden in verschiedenartiger Weise so verbinden, dass isomere Additionsproducte entstehen. Da Ortsisomerie und Stereoisomerie wahrscheinlich ausgeschlossen sind, so betrachten wir diese Erscheinung als Additionsisomerie.

7. Weder die Lehren von der Verkettung der Atome und die daraus abgeleiteten Bindestrichtheorien noch die Ionentheorie in der seither benutzten Form bieten Hülfe bei den hier gestellten Aufgaben. Es wurde deshalb versucht, die alten Anschauungen über positive, negative, gesättigte und ungesättigte Radicale zu erweitern. Dabei handelt es sich zunächst um die Anfänge einer Systematik, heterogene Begriffe von einander zu unterscheiden: einerseits positive, negative, salzartige oder basische Eigenschaften und anderseits ungesättigte Eigenschaften bezw. Aenderungen in der Werthigkeit.

¹⁾ Beispiele für wirkliche Alkoholyse vergl. W. Wislicenus und Stoeber, diese Berichte 35, 539 [1902]; Vorländer, diese Berichte 36, 268 [1903]; C. Tubandt, Diss., Halle 1904.