

Ich benutze die Gelegenheit einen Versuch mitzuthellen, den ich mit dem reinen Salz angestellt habe.

Man versetzt eine Lösung von 8 g Aminoaceton-chlorhydrat in 40 ccm absolutem Alkohol mit 3 ccm absoluter Blausäure und lässt das Ganze in einer verschlossenen Flasche etwa 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Im Verlauf dieser Zeit haben sich krystallinische Warzen (ca. 1.5 g) an der Gefässwand abgesetzt. Nach dem Abwaschen mit Alkohol werden sie schnell in etwa 25 ccm siedendem Wasser gelöst, wobei der Geruch nach Blausäure auftritt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die neue Substanz als ein aus dünnen Rhomben bestehendes Pulver ab (0.3 g).

Die neue Substanz verflüchtigt sich beim langsamen Erhitzen auf dem Uhrglase ohne vorher zu schmelzen, und schmilzt im Capillarrohr unter Aufschäumen bei 190—192°, nachdem sie von etwa 180° ab unter Gelbfärbung zusammengesintert ist. Der Schmelzpunkt wechselt mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

0.1409 g Sbst. : 0.3038 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1283 g Sbst.: 37.4 ccm (20.5°, 771 mm).

C₄H₆N₂. Ber. C 58.53, H 7.32, N 34.14.

Gef. » 58.80, » 7.39, » 33.91.

Der Körper ist also nach der Gleichung:



entstanden.

Möglicherweise liegt ein Polymeres (C₄H₆N₂)_n vor. — Dass die Substanz noch in nächster Beziehung zu ihren Generatoren steht, zeigt die Beobachtung, dass beim Umkrystallisiren aus Wasser (s. o.) Blausäure auftritt und in der wässrigen Mutterlauge Aminoaceton vorhanden ist, welches durch Ueberführung in Dimethylpyrazin beim Kochen mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen wurde.

118. Th. Zincke und G. Mühlhausen: Ueber die Anlagerung von Bromwasserstoff an aromatische Carbonylverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. Februar 1905; mitgeth. in d. Sitz. von Hrn. C. Neuberg.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ haben wir, gelegentlich einer anderen Untersuchung, verschiedene Beobachtungen über die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf *p*-Dioxy-dibenzalaceton, HO.C₆H₄.CH:CH.CO.CH:CH.C₆H₄.OH, mitgetheilt. Wir erhielten tief blauschwarze Additionsproducte, welche sich den von Baeyer und Villiger ²⁾ aus Dianisalaceton dargestellten an die Seite stellen; auf 1 Mol. Di-

¹⁾ Diese Berichte 36, 129 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1192, 3013 [1902].

oxy-dibenzalaceton enthielten sie 1 Mol. Halogenwasserstoff. Die Bromderivate des *p*-Dioxydibenzalacetons erwiesen sich im Gegensatz hierzu als völlig indifferent. Auf Grund dieser Beobachtungen sprachen wir die Ansicht aus, dass die Carbonylgruppe nicht die alleinige Ursache der Säureaddition sein könne, dass diese vielmehr in der Gruppe



zu suchen sei. und dass möglicher Weise auch die Hydroxylgruppe die Addition beeinflusse.

Ueber das *p*-Dioxy-dibenzalaceton ist von anderer Seite bis jetzt nicht gearbeitet worden, wohl aber über das Dibenzalaceton, in erster Linie von Vorländer. Im Verein mit verschiedenen Schülern ¹⁾ hat dieser die Einwirkung von Chlor- und von Brom-Wasserstoff auf Dibenzalaceton eingehend untersucht und dabei gefunden, dass es unter normalen Verhältnissen 2 Mol. Halogenwasserstoff zu addiren vermag.

Vorländer giebt bei dieser Gelegenheit weitläufige theoretische Auseinandersetzungen, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Wir verstehen sie dahin, dass es seiner Meinung nach die Doppelbindungen im Dibenzalaceton sind, welche die Addition bedingen, vermögen aber mit den gegebenen Formeln:



keine rechte Vorstellung zu verbinden. Jedenfalls ist die Frage nach der Constitution der gefärbten Additionsproducte trotz des reichhaltigen experimentellen Materials, welches Vorländer beibringt. noch nicht erledigt.

Wir sind zu ganz anderen Resultaten gekommen; nach unseren, mit sehr verschiedenen Körpern angestellten Versuchen sind es nicht die doppelten Bindungen, welche die Addition hervorrufen; auch die Carbonylgruppe allein vermag unter normalen Verhältnissen keine Addition zu veranlassen und ebenso wenig die Hydroxylgruppe oder eine Oxalkylgruppe. Die Addition tritt erst dann ein, wenn ausser der Carbonylgruppe doppelte Bindung oder die Hydroxylgruppe resp. eine Oxalkylgruppe vorhanden ist; in verstärktem Maasse macht sie sich geltend, wenn das Molekül Carbonyl, doppelte Bindung und Hydroxyl (Oxalkyl) enthält. Ob auch das Vorhandensein von Hydroxyl (Oxalkyl) neben doppelter Bindung genügt, um Säureadditionen veranlassen zu können, erscheint uns noch unsicher.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1470 u. 3528 [1903]; 37, 1644 u. 3364 [1904].

Auch Straus¹⁾ wendet sich in einer bemerkenswerthen Arbeit, in welcher er Metallsalzverbindungen des Dibenzalaceton beschreibt, gegen Vorländer's Ansicht. Nach ihm handelt es sich beim Dibenzalaceton »um eine spezifische Wirkung der Gruppe $C_6H_5 \cdot CH:CH$ in ihrem zweifachen Einfluss auf die Ketogruppe«. Das stimmt im wesentlichen mit den von uns vor etwa 2 Jahren geäußerten Ansichten überein (vergl. oben). Straus hält es weiter für möglich, dass die centrale Gruppe im Dibenzalaceton auch sonst unerwartete Reactionen zeigen könne, wenn der Sauerstoff durch andere Gruppen ersetzt werde. Auch uns erscheint das möglich; wir haben versucht, die Carbonylgruppe des Dibenzalacetons in $CH \cdot OH$ resp. $C_2H_5 - C \cdot OH$ überzuführen, sind dabei aber auf Schwierigkeiten gestossen und vorläufig noch zu keinen Resultaten gekommen.

Ähnliche Versuche wie Straus haben Rosenheim und Levy²⁾ angestellt; sie folgern aus ihnen, dass »die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen bei ungesättigten, sauerstoffhaltigen, organischen Stoffen durch ihren Sauerstoffgehalt bedingt ist, und dass die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs durch die Anwesenheit von Kohlenstoffdoppelbindungen im Molekül gesteigert wird«.

Gegen Vorländer's Schlussfolgerungen erklären sich auch Hoogewerff und van Dorp³⁾; sie betonen, dass nicht nur die doppelte Kohlenstoffbindung, sondern auch die Carbonylgruppe wirksam sei und Säureaddition bewirken könne. Sie haben eine Anzahl von Verbindungen untersucht und bei einigen eine Addition von 3 Mol. H_3PO_4 beobachtet, so beim Benzalaceton und Dianisalaceton. Auch Schwefelsäure kann sich zu 3 Mol. anlagern z. B. an das Dibenzalaceton, während das Dianisalaceton nur 2 Mol. Schwefelsäure zu addiren vermag. In keinem Fall gelang es aber, mehr als zwei Moleküle Halogenwasserstoff an die untersuchten Verbindungen anzulagern, obwohl die Addition bei -15° vorgenommen wurde.

Unsere Versuche beziehen sich auf die folgenden Verbindungen: Diphenylbutadiën; Benzophenon; *p*-Oxy-benzaldehyd. *p*-Oxy-acetophenon und *p*-Dioxy-benzophenon; Benzalaceton und Dibenzalaceton; *p*-Oxy-benzalaceton und *p*-Dioxy-dibenzalaceton. Die Verbindungen kamen theils im trocknen Zustande, theils in Lösung zur Verwendung.

Bei diesen Versuchen hat sich nun ergeben, dass das Diphenylbutadiën keinen Bromwasserstoff aufnimmt; ebenso verhält sich

¹⁾ Diese Berichte 37, 3277 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 3662 [1904].

³⁾ Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam 1903.

Benzophenon, während *p*-Dioxy-benzophenon sowohl im trocknen wie auch im gelösten Zustand ein Molekül Bromwasserstoff addirt. Die entstehende Verbindung ist intensiv gefärbt. Auch Oxy-acetophenon nimmt im trocknen und im gelösten Zustand Bromwasserstoff auf, nahezu ein Molekül, während *p*-Oxy-benzaldehyd trocken fast zwei Moleküle bindet. Im Gegensatz zu der Dioxy-benzophenonverbindung sind die beiden letzteren Verbindungen farblos.

Benzalaceton und Dibenzalaceton verharzen im trocknen Bromwasserstoff vollständig. Mit feuchtem Bromwasserstoff entsteht das schon bekannte orangerothe Monohydrobromid.

p-Oxy-benzalaceton addirt im trocknen Zustande 33 pCt. Bromwasserstoff. Das Additionsproduct raucht an der Luft; beim Aufbewahren über Aetzkali verliert es Bromwasserstoff, und es hinterbleibt eine ziemlich beständige Verbindung, welche noch $\frac{1}{2}$ Mol. Säure enthält. Im gelösten Zustand betrug die Aufnahme 27.6 pCt., die Verbindung ging ebenfalls rasch in die mit $\frac{1}{2}$ Mol. Bromwasserstoff über.

p-Dioxy-dibenzalaceton nimmt sowohl im trocknen als auch im gelösten Zustand $1\frac{1}{2}$ Mol. Bromwasserstoff auf. Diese Verbindung ist unbeständig und geht unter Abgabe von $\frac{1}{2}$ Mol. Säure in die verhältnissmässig beständige Verbindung mit 1 Mol. Bromwasserstoff über.

Die Versuche sollten eigentlich noch weiter ausgedehnt werden, sie genügen aber auch in der vorliegenden Form, um zu zeigen, dass weder die Hydroxylgruppe, noch die doppelte Bindung, wenn sie allein vorhanden sind, Addition von Bromwasserstoff herbeiführen können¹⁾. Ein Additionsvermögen macht sich erst dann geltend, wenn die Carbonylgruppe und eine Doppelbindung vorhanden sind; eine zweite Doppelbindung verstärkt dieses Additionsvermögen. Auch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe fördert die Addition, wie sich aus einem Vergleich von Benzal- und Dibenzal-Aceton mit ihren Oxyderivaten ergibt. Am deutlichsten erkennt man den Einfluss der Hydroxylgruppe aber beim Dioxy-benzophenon und dem *p*-Oxy-benzaldehyd.

Das Additionsvermögen ist also eine Function des gesammten Moleküls und nicht einzelner Bestandtheile desselben.

Experimenteller Theil.

Der zu den Versuchen dienende Bromwasserstoff wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf trocknes Brom dargestellt, durch feuchten, rothen Phosphor von Brom befreit und dann durch

¹⁾ Nach den Angaben von Klages (diese Berichte 31, 1298 [1898]) kann sich Acetophenon mit 1 Mol. Phosphorsäure verbinden, nicht aber Benzophenon.

Bromcalcium sorgfältig getrocknet; er war frei von Schwefeldioxyd. Die Verschlüsse am Apparat werden am besten durch Glasschliffe hergestellt, doch können auch Kautschukstopfen benutzt werden, welche längere Zeit der Einwirkung von Bromwasserstoff ausgesetzt waren. Korkstopfen sind zu vermeiden.

Bei den Versuchen ohne Lösungsmittel wurden die Substanzen im Porzellanschiffchen in einem mit Glashahn versehenen Rohr längere Zeit — bis 60 Stunden — der Einwirkung des Gases ausgesetzt. Die Röhre war gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch ein Bromcalciumrohr geschützt. Meistens trat schon nach 40 Stunden Gewichtsconstanz ein, der aufgenommene Bromwasserstoff wurde dann titrimetrisch und gewichtsanalytisch bestimmt. Letztere Methode ist die zuverlässigere, weil häufig Beeinflussung des Indicators durch gelöste Substanz eintritt.

Die durch Adsorption an das Schiffchen und an die Substanz entstehenden Fehler wurden durch Versuche mit geglühter Kieselsäure bestimmt, sie sind gering und können vernachlässigt werden, wenn genügend Substanz angewendet wird.

Ein weiterer, kaum zu vermeidender Fehler beruht auf der Anziehung von Wasser beim Ueberführen des Schiffchens in das Wägoröhrchen. Dieser Fehler kommt da in Betracht, wo man Verbindungen in Händen hat, welche leicht Bromwasserstoff verlieren. Es ist das namentlich bei den Verbindungen der Fall, welche mehr als ein Molekül Bromwasserstoff enthalten: sie rauchen fast immer an der Luft und geben den lose gebundenen Bromwasserstoff schon nach kurzer Zeit beim Aufbewahren über Aetzkali ab.

Zu den Versuchen im gelösten Zustand wurde meistens Chloroform benutzt, seltener Aether oder eine Mischung beider.

Bei allen Versuchen wurden die Additionsproducte wieder mit Wasser zersetzt und die abgeschiedene Substanz mit der ursprünglich angewendeten genau verglichen.

I. Diphenylbutadiën, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot C_6H_5$ ¹⁾.

0.3236 g nahmen in Bromwasserstoffgas nach 4 Stunden um 0.0053 g zu = 1.6 pCt. Als Bromwasserstoff nachzuweisen waren nur 0.8 pCt. ²⁾.

II. Benzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

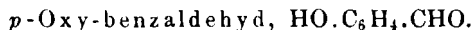
0.5505 g nahmen nach 20-stündigem Behandeln mit BrH um 0.0054 g zu = 0.97 pCt., nach 40-stündiger Einwirkung um 0.0180 g = 3.17 pCt. Ein

¹⁾ Rebuffat, Gazz. chim. **15**, 105 [1885] und **20**, 154 [1890].

²⁾ Zu einem negativen Resultat ist auch Hinrichsen gekommen (Ann. d. Chem. **336**, 189).

Theil der Zunahme beruht auf Adsorption, ein anderer auf geringfügiger Zersetzung.

III. *p*-Oxy-benzaldehyd, *p*-Oxy-acetophenon und *p*-Dioxy-benzophenon.



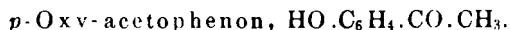
Der Verlauf der Einwirkung von BrH ergibt sich aus folgender Tabelle:

Angewandt: 0.5316 g.

Anzahl der Stunden	3	18	19 ¹ / ₂	22 ¹ / ₂	24 ¹ / ₂	40
Zunahme . . .	0.2320	0.5122	0.5175	0.5242	0.5283	0.5333
Procente . . .	30.38	49.07	49.33	49.65	49.84	50.08

Für 1 Mol. HBr berechnen sich 39.88 HBr , für 2 Mol. 57.02 HBr .

Eine Farbänderung tritt bei der Absorption nicht ein. Der *p*-Oxy-benzaldehyd lässt sich durch Zersetzung der Verbindung wiedergewinnen; erhalten wurden 0.5 g (Schmp. 116—117⁰ und halogenfrei)¹⁾.



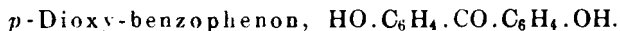
0.3635 g nahmen nach 40 Stunden um 0.1624 g zu = 30.88 pCt., nach 60 Stunden um 0.2239 g = 38.12 pCt. Berechnet für 1 Mol. 37.30.

Die so erhaltene Verbindung zeigt einen Stich in's Röthliche, was jedenfalls auf Spuren von Verunreinigungen beruht.

Auch in Chloroform-Aether-Lösung tritt Addition ein. Beim Einleiten von Bromwasserstoff scheiden sich kleine, fast farblose Krystalle ab, sie wurden mit Chloroform gewaschen und zwei Stunden auf Thon im kleinen Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, verlieren dabei aber schon Bromwasserstoff.

0.3247 g Sbst.: 0.2216 g AgBr .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2.\text{HBr}$. Ber. BrH 37.30. Gef. BrH 29.41.



0.1627 g nahmen nach 3 Stunden um 0.0493 g zu = 23.43 pCt.

0.1111 g nahmen zu nach 20 Stunden um 0.0385 g (25.74 pCt.), nach 40 Stunden um 0.0477 g (30.04 pCt.), nach 60 Stunden um 0.0491 g (30.65 pCt.).

Nach 2-stündigem Trocknen über Chlorcalcium wurde analysirt und 0.1037 g AgBr erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3.\text{HBr}$. Ber. BrH 27.44. Gef. BrH 27.43²⁾.

¹⁾ Zum Vergleich wurde Benzaldehyd mit Bromwasserstoff behandelt; die Zunahme betrug nur 4.7 pCt.; die rothbraune Flüssigkeit rauchte an der Luft.

²⁾ Nach Abzug der durch Adsorption entstandenen Versuchsfehler = 0.0027 g HBr . (Vergleiche oben.)

0.25 g wurden in 10—12 cem wasserfreiem Aether gelöst und Bromwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich sofort gelb, und kleine gelbe Kryställchen schieden sich aus. Die Zuleitung von Gas wurde unterbrochen, ohne dass der Aether vollständig mit Bromwasserstoff gesättigt war, die Krystalle mit Aether abgewaschen und 4 Stunden im Exsiccator neben Chlorcalcium getrocknet.

0.1760 g Sbst.: 0.1099 g AgBr.

$C_{13}H_{10}O_3 \cdot HBr$. Ber. HBr 27.44, Gef. HBr 27.86.

Die Verbindung bildet schöne, gelbe Kryställchen, sie ist ziemlich beständig und kann tagelang über Chlorcalcium aufbewahrt werden, ohne an Gewicht zu verlieren. Beim Behandeln mit Wasser wurde reines *p*-Dioxybenzophenon erhalten.

IV. Benzalacetone und Dibenzalacetone.

Wir haben uns hier mit den schon oben angedeuteten Versuchen begnügt; beide Verbindungen verharzten vollständig unter dem Einfluss von trockenem Bromwasserstoff. Vom Benzalacetone scheint bis jetzt nur die von v. Baeyer dargestellte Platinchlorwasserstoffverbindung bekannt zu sein. Das Dibenzalacetone hat Vorländer eingehend untersucht.

V. *p*-Oxybenzalacetone und *p*-Dioxydibenzalacetone.

Beide Verbindungen sind schon in der früheren Mittheilung¹⁾ beschrieben worden; wir haben sie jetzt nochmals sowohl im trocknen Zustand, als auch in Lösung untersucht und können hier verschiedene neue Beobachtungen anführen.

p-Oxybenzalacetone, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$.

0.3911 g nahmen im Bromwasserstoff zu: nach 20 Stunden 0.1848 g = 32.09 pCt., nach 40 Stunden 0.1932 g = 33.07 pCt.

$C_{10}H_{10}O_2 \cdot HBr$. Ber. HBr 33.31.

Die Verbindung war rothbraun.

Beim Trocknen der Substanz über Aetzkali und Chlorcalcium wurde nach 3 Tagen Gewichtsconstanz erreicht.

0.4771 g Sbst.: 0.2222 g AgBr.

$(C_{10}H_{10}O_2)_2 \cdot HBr$. Ber. HBr 19.98. Gef. HBr 20.07.

Beim Behandeln des *p*-Oxybenzalacetons in Chloroformlösung mit Bromwasserstoff entstand ein feinkrystallinischer, rothbrauner Niederschlag, der nach 3—4 Tagen gesammelt, mit Chloroform gewaschen, kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet und sofort analysirt wurde.

0.2887 g Sbst.: 0.1850 g AgBr = 27.62 pCt.

Beim Aufbewahren gab die Verbindung Bromwasserstoff ab.

¹⁾ Diese Berichte 36, 130 [1903].

In Eisessiglösung wurden mit Bromwasserstoff bräunlich-rothe, blauschillernde Blättchen erhalten, die ein gelbes Pulver gaben. Ueber Aetzkali und Schwefelsäure trat nach 3 Tagen Gewichtskonstanz ein.

0.1496 g Sbst.: 0.0689 g AgBr.

$(C_{10}H_{10}O_2)_2 \cdot HBr$. Ber. HBr 19.98. Gef. HBr 19.85.

Alle hier erwähnten Verbindungen regenerirten mit Wasser *p*-Oxybenzalaceton.

p-Dioxy-dibenzalaceton, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 CO$.

0.2829 g nahmen im Bromwasserstoff zu: nach 20 Stunden 0.1907 g = 27.94 pCt., nach 40 Stunden 0.1216 g = 30.06 pCt., nach 60 Stunden 0.1231 g = 30.32 pCt.

Für 1 HBr berechnen sich 23.32 pCt., für 2 H Br 37.83 pCt.

Die Substanz spaltet aber sehr rasch Bromwasserstoff ab und geht in das schon früher beschriebene Monohydrobromid über; nach 3 Tagen war über Aetzkali Gewichtskonstanz eingetreten¹⁾.

0.1413 g Sbst.: 4.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.2260 g Sbst.: 0.1196 g AgBr.

$C_{17}H_{14}O_2 \cdot HBr$. Ber. HBr 23.32. Gef. HBr 23.67, 22.75.

119. J. W. Brühl: Bemerkungen zu der Abhandlung von Hans Rupe und Gunnar Frisell über Cinnamal-campher und seine Reductionsproducte²⁾.

(Eingegangen am 30. Januar 1905.)

In der oben genannten Arbeit (S. 117—118) werden refractometrische Bestimmungen zweier Körper mitgetheilt, denen die Formeln:

(I) $HOOC \cdot C_8H_{14} \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (?)

(II) $C_8H_{15} \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (?)

zugeschrieben werden. Die Zahlenwerthe fielen mir auf und veranlassten mich zu einer Nachprüfung. Hierbei zeigte sich erstens, dass die »berechneten« Werthe unrichtig angegeben sind, zweitens aber, dass auch die Beobachtungen fehlerhaft sein müssen. Im Folgenden stelle ich die richtig »berechneten« Molrefractionen zusammen mit den »gefundenen« (bezogen auf $O = 16$):

¹⁾ Gegen Chlorwasserstoff zeigt das *p*-Dioxydibenzalaceton das gleiche Verhalten (Mühlhausen, Dissert, Marburg 1904).

²⁾ Diese Berichte 38, 104 [1905].