

intensive Bläuung. Nitrit titriert mit  $\text{KMnO}_4$ . Belichtetes Nitrat: 24 mg  $\text{N}_2\text{O}_2$  berechnet auf 100 ccm.

## 12. Belichtung von Luft und Methylalkohol.

Versuchsordnung wie bei 5. Kontraktion 2.3 %.

Die mitgeteilten Ergebnisse können zum Teil durch kleine, schwer vermeidbare Messungsfehler infolge Diffusion der Gase durch Gummiverbindungen, Absorption usw. etwas beeinflusst sein. Die Versuche sollen fortgesetzt und Einzelheiten an anderem Orte mitgeteilt werden. Bis jetzt steht außer Frage die Bildung kleiner Mengen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die rasche Zerlegung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die von  $\text{H.COOH}$ , die Beschleunigung der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ , von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$ , des Deacon-Prozesses und die Bildung von Nitrit aus Nitrat. Wahrscheinlich ist die Oxydation des Methylalkohols.

Dresden, den 2. Dezember 1907.

## 718. Arthur Michael und Harold Hibbert: Die »Ammoniak-Reaktion« zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keton-derivaten.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1907.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> wurde nachgewiesen, daß in der »Ammoniakreaktion« kein sicheres Mittel zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten vorliegt. Um unseren Ansichten eine weitere Stütze zu liefern, haben wir das Verhalten des *Enol*-Diacetbernsteinsäureesters, des *Enol*-Tribenzoylmethans und des *Keto*-Dibenzoylacetylmethans gegen Ammoniak näher untersucht, und zwar mit folgenden Resultaten:

Der erste wird nach ganz kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus Ligroin als Keton, das zweite aus Chloroform als Gemisch von *Enol*-Salz und Keton, und das dritte aus Äthylbromid als *Enol*-Ammoniumsalz ausgefällt. Bezüglich der »Ammoniakreaktion« bietet das Verhalten dieser, in beiden Formen auftretenden Tautomeren ein Interesse; denn erstens wird durch Einwirkung von Ammoniak ein Enol als Keton ausgefällt; zweitens ein Enol teilweise als *Enol*-Salz, teilweise als Keton ausgeschieden, und drittens ein Keton als *Enol*-Salz niedergeschlagen. Während nach den letzten Äußerungen von Hautzsch<sup>2)</sup> »durch Ammoniakreaktion nur noch im Falle der Existenz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4380 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 3804 [1907].

zweier gesonderter Formen die Konstitution des betreffenden isomerisierbaren Stoffes festgestellt werden kann, folgt aus obigen Resultaten und aus den in der ersten Mitteilung enthaltenen, daß auch bei diesen die »Ammoniakreaktion« zur Untersuchung von Enol- und Ketonderivaten unzuverlässige Resultate liefert. Übrigens lassen sich die beiden Desmotropen in den Fällen, wo sie in Wasser schwer löslich sind, im Gegensatz zu der »Ammoniakreaktion«, durch wäßriges Ammoniak sehr leicht unterscheiden, und bisweilen sogar fast quantitativ trennen; denn während die Enole sofort unter Bildung der *Enol*-Salze aufgelöst werden, bleiben die Ketone längere Zeit unverändert, So z. B. unterscheiden sich in dieser Weise die beiden Formen des Tribenzoylmethans und Dibenzoylacetylmethans.

### Experimenteller Teil.

*Enol*-Diacetbernsteinsäureester (Gemisch der 2 Enolformen):

1. Ein ziemlich schneller Strom von trockenem Ammoniakgas wurde bei gewöhnlicher Temperatur in eine gesättigte, trockne Ligroinlösung der Enole eingeleitet. Nach mehreren Sekunden wurde die Lösung getrübt, und gleich danach fing eine krystallinische Substanz an, sich in Form von Nadelchen (Schmp. 80—84°) auszuschcheiden.

2) Wie oben, aber es wurden nur 3 Bläschen Ammoniakgas angewendet. Es fielen nach mehreren Minuten weiße Krystalle (Nadeln) vom Schmp. 76—78° aus der Lösung aus<sup>1)</sup>.

Hantzsch und Dollfus<sup>2)</sup> bekamen mit dem *Enol*-Gemisch und Ammoniak in Äther- und Benzollösung eine kräftige, jedoch vorübergehende Fällung. Knorr<sup>3)</sup> konnte beim späteren Wiederholen des Versuchs zwar eine geringe Fällung bemerken, die aber durch ein mit kleinen Mengen eines sauren Derivats verunreinigtes Produkt verursacht war. Daß keine Ausfällung der Ketone in Äther stattfindet, hängt wohl von ihrer viel größeren Löslichkeit in Äther als in Ligroin ab. Nach den letzten Angaben von Hantzsch<sup>4)</sup> soll vom *Enol*-Gemisch in indifferenten Lösungsmitteln durch Ammoniak keine Ausscheidung stattfinden; es wird aber von den betreffenden indifferenten Solvenzien nichts Näheres angegeben.

*Enol*-Tribenzoylmethan. Das zur Verwendung kommende, nach der Claisenschen Vorschrift<sup>5)</sup> dargestellte Enol zeigte sich

<sup>1)</sup> Nach Knorr (Ann. d. Chem. 306, 380) schmelzen die  $\gamma$ - und  $\beta$ -Keto-derivate bei 74° resp. 89—90°. Gemische von beiden schmelzen zwischen 68° und 88°.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 243 [1902].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3490 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 40, 3801 [1907].    <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 291, 92.

nach dem Umkrystallisieren aus Aceton als eine in 10-proz. Carbonatlösung vollständig lösliche Verbindung <sup>1)</sup>).

1. In eine gesättigte Chloroformlösung des Enols wurde bei  $-5^{\circ}$  ein langsamer Strom Ammoniakgas eingeleitet. Es fiel fast sofort ein schwach gelber Niederschlag aus.

2. Wie oben, nur mit Benzol als Lösungsmittel und unter Eiskühlung. Die Fällung des schwachgelben Körpers fand sofort statt. Nach Abfiltrieren und Waschen wurde das Produkt bei  $0^{\circ}$  mit Essigsäure versetzt. Es blieb ein weißer Rückstand, der nur teilweise in Natriumcarbonatlösung löslich war.

3. In eine Chloroformlösung wurden 3 Bläschen Ammoniakgas eingeleitet und stehen gelassen. Die am Anfang ganz klare Lösung wurde nach mehreren Minuten getrübt, und nach 2—3 Stunden hatte sich eine bedeutende, in Natriumcarbonat unlösliche Fällung ausgeschieden. Eine ähnliche Chloroformlösung, aber ohne Ammoniakzusatz, blieb 12 Stunden klar.

*Keto-Dibenzoylacetylmethan*: Beim Einleiten von einem ziemlich schnellen Ammoniakstrom in eine frisch bereitete Äthylbromidlösung des Ketons bei  $-5^{\circ}$  wurde die Lösung nach mehreren Sekunden getrübt, und gleich danach schied sich ein Öl an den Gefäßwänden aus. Durch Reiben wurde das Öl fest; es stellte das Ammoniumsalz des Enols dar, da durch Behandlung mit Kalilauge reichliche Ammoniakdämpfe entwickelt wurden und der durch Zersetzung mit Essigsäure gewonnene Rückstand sich in Natriumcarbonat sofort und vollständig auflöste.

#### 714. Ossian Aschan: Zur Kenntnis des Santens.

(Eingegangen am 10. Dezember 1907.)

Bei der Untersuchung eines sibirischen Fichtennadelöls wurde ein nicht unbeträchtlicher, unter  $145^{\circ}$  siedender Vorlauf beobachtet, den ich zunächst in der Vermutung untersuchte, daß hier ein von mir neulich<sup>2)</sup> aufgefundenes neues Terpen, das Pinolen (Sdp.  $144-146^{\circ}$ ), vorläge. Bei der Einwirkung von Eisessig und verdünnter Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum wurde indeß über das Acetat ein fester Alkohol und daraus durch Oxydation ein Keton erhalten, die mit den entsprechenden Verbindungen aus Pinolen in ihren Eigen-

<sup>1)</sup> Der frühere Versuch (vgl. erste Mitteilung S. 4388) wurde mit einem wohl nicht völlig reinen Produkt ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 2750 [1907].