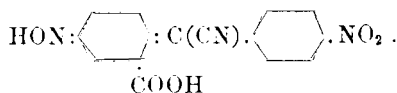


densation vielleicht in anderer Weise verläuft und zu Verbindungen analog der folgenden führt:



1 g Chinonoximcarbonsäure werden in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, dazu eine Lösung von 1 g *p*-Nitrobenzylcyanid in 10 ccm Alkohol gegeben und bis zum Sieden erhitzt. Man entfernt vom Feuer, gibt etwas Natriummethylatlösung zu und kocht kurz auf. Anfangs scheidet sich ein grünlicher Niederschlag aus, der bald dunkelblau wird. Man läßt in Eis erkalten, gibt etwas Wasser zu und sodann eiskalte, verdünnte Schwefelsäure. Es fällt ein dicker, dunkelgelber Niederschlag aus, der sofort abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Dann krystallisiert man ihn aus Benzol um, wodurch man die Verbindung in mattgelben Krystallen erhält. Auch trocknes Toluol kann als Krystallisationsmittel dienen. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei 231—236°.

0.1435 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°; 33-proz. KOH; 758 mm Hg).

C₁₅H₉N₃O₅. Ber. C 57.84, H 2.91, N 13.53.

Geft. » 57.99, » 3.17, » 13.40.

Die Substanz löst sich in Alkohol mit grüner, in Eisessig mit dunkler Farbe. Petroläther und Ligroin lösen sie nicht.

409. M. G. Kutscheroff: Über die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe durch Cadmium-, Zink- und Magnesiumsalze.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. Juli 1909).

Vor Jahren (diese Berichte **14**, 1540 [1881] und **17**, 13 [1884]) wurde von mir die Möglichkeit der Hydratation von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe mit Hilfe von Quecksilbersalzen nachgewiesen.

Beim Erhitzen von Kohlenwasserstoffen mit Halogenverbindungen des Quecksilbers (mit Ausnahme der Jodverbindung) und desgleichen mit essigsäurem Quecksilber auf 100° entstehen Aldehyde oder Ketone, je nach der Konstitution des Kohlenwasserstoffs. Die Reaktion hat den Charakter einer Katalyse, wobei indessen die Zwischenphase leicht festzustellen ist: schon in der Kälte entsteht unter Abscheidung

freier Säure eine komplexe Verbindung von Kohlenwasserstoff mit den Restelementen des Salzes, welche darauf in ein Produkt der Hydratation und das ursprüngliche Salz zerfällt.

Wenden wir nun unsere Aufmerksamkeit dem Umstande zu, daß Magnesium ein Metall ist, welches in noch höherem Grade als Quecksilber die Eigenschaft besitzt, mit organischen Stoffen Verbindungen einzugehen, die ein ausgezeichnetes Mittel zu den verschiedenartigsten Synthesen bieten, und daß das Magnesium sich in derselben Vertikalreihe der zweiten Gruppe des periodischen Systems der Elemente findet, so regt sich naturgemäß das Interesse, die zwischen dem Quecksilber und Magnesium befindlichen Elemente Cadmium und Zink in dieser Richtung zu untersuchen und speziell hinsichtlich der Hydratationsfähigkeit das Magnesium einer Prüfung zu unterziehen.

Da es mir nicht gelungen ist, in der Literatur irgend welche auf diesen Gegenstand bezügliche Daten zu finden, so habe ich beschlossen, diese Lücke auszufüllen und hierauf meine Untersuchungen auch auf die metallischen Elemente der anderen Gruppen auszudehnen.

Es wurden Versuche mit Acetylen und Isopropylacetylen unter Mitarbeit des Studenten Wukolow angestellt.

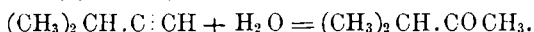
Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid erhalten und sorgfältig mit Natronlauge, Salpetersäure und $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ gereinigt. Reines Isopropylacetylen vom Sdp. 28—29° wurde uns in liebenswürdiger Weise vom Universitätslaboratorium zur Verfügung gestellt. Die Reaktion mit Acetylen wurde in Selterwasserflaschen auf dem Wasserbade vorgenommen. Die Lösungen von Acetaten, Chloriden und Bromiden des Cd, Zn und Mg wurden in Konzentrationen von ca. 10% angewandt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° wurden die Flaschen geöffnet, wobei sich kein starker Druck, aber ein deutlicher Acetylengeruch bemerkbar machte. Offenbar war die Reaktion bei weitem nicht beendet. Beim Entfernen des Acetylens mittels Durchblasen von Luft machte der Acetylengeruch in allen Fällen mit Ausnahme von solchen, wo Magnesiumsalze angewandt worden waren, dem Geruch von Acetaldehyd Platz, zu welchem noch in einigen Fällen (ZnCl_2 , ZnBr_2) ein stark die Nasenschleimhaut reizender Geruch hinzukam, aller Wahrscheinlichkeit nach von Crotonaldehyd. Die bei der Destillation des Flascheninhalts erhaltenen Destillate gaben mit ammoniakalischer Silberlösung charakteristische Spiegel, wiederum mit Ausnahme der Fälle mit Magnesiumsalzen. Hier wurden Spuren von Aldehyd nur mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen.

Ein Kontrollversuch mit Acetylen und reinem Wasser bewies klar, daß das Auftreten von Aldehyd keinem anderen Umstande zugeschrieben werden kann, als der Wirkung der Salze.

Das unbefriedigende Resultat, welches uns zeigte, daß die Salze von Mg, Zn und Cd viel schwerer als die Quecksilbersalze eine Hydratation bewirken, ließ es wünschenswert erscheinen, die Versuche unter allmählicher Steigerung der Temperatur zu wiederholen.

Die Ausführung der weiteren Versuche mußte bis zur Anschaffung eines besonderen Kompressors aufgeschoben werden, welcher eine Wiederholung der Versuche mit größeren Substanzmengen und bei mehr oder weniger hohen Drucken gestattet, was bei dem primitiven Verfahren, das gegenwärtig notwendigerweise eingeschlagen werden mußte, nicht möglich war.

Zu vollständigeren und deutlicheren Resultaten führten Versuche mit Isopropylacetylen, welches dank seiner flüssigen Konsistenz der Reaktion im zugeschmolzenen Glasrohr bei jeder beliebigen Temperatur unterworfen werden konnte. Wegen Mangel an Material konnten die Versuche einstweilen nur mit Cadmium- und Zinkchlorid vorgenommen werden. Es stellte sich heraus, daß diese beiden Salze mit Isopropylacetylen (wie mit Acetylen) bei 100° sehr wenig reagieren. Erhitzen auf 130° beschleunigt die Reaktion bedeutend, aber bei 150° etwa verläuft sie quantitativ bis zu Ende; die ganze Menge von je 3 g Kohlenwasserstoff war bei jedem Versuch nach Verlauf einiger Stunden in Propylmethylketon umgewandelt:



Der charakteristische angenehme Geruch, der Sdp. 94°, die Fähigkeit, mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen Masse zu erstarren — alles spricht für die Identität des gewonnenen Produkts mit dem Keton von der angegebenen Konstitution.

Die beschriebenen Reaktionen bieten nicht nur als Verallgemeinerung der Reaktion der Quecksilbersalze Interesse, sondern auch in folgender Hinsicht.

1. Sie verlaufen anscheinend ohne Mitwirkung metallorganischer Zwischenprodukte. Wenigstens ist es in keinem Falle gelungen, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen, die Bildung von Niederschlägen, enthaltend Metall und Kohlenstoff, zu beobachten. Eine unbedeutende Trübung der Lösungen in einigen Fällen (bei ZnCl_2 und anderen) kann durch die Bildung basischer Salze erklärt werden. Wenn das aber der Fall ist, so gestattet der Mechanismus der Reaktion nicht nur, sondern fordert geradezu eine besondere Definition, unabhängig von einem metallorganischen Zwischenprodukt, welcher Art es auch sei. Möglicherweise spielt hier die Hauptrolle die allereinfachste von den im gegebenen Falle zulässigen Annahmen — die Hydrolyse der Salze. Diese Annahme hat um so mehr Wahrscheinlichkeit, als gerade die bedeutende Temperaturerhö-

hung erwiesenermaßen eine der wichtigsten Versuchsbedingungen bildet.

2. Obwohl alle Versuche mit geringen Substanzmengen vorgenommen wurden und vorzugsweise den Charakter von qualitativen Untersuchungen hatten, konnte man sich doch annähernd eine Vorstellung vom quantitativen Verlauf der Reaktion machen und einen Schluß ziehen, dessen Möglichkeit a priori vorauszusehen ist, daß nämlich die Leichtigkeit, mit welcher die Hydratation der Acetylenkohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Elementen der ungeraden Horizontalreihen der zweiten Gruppe des natürlichen Systems verläuft, direkt abhängig vom Atomgewicht des betreffenden Elements ist. Bei den Reaktionen mit Acetylen äußerte sich das darin, daß unter gleichen Versuchsbedingungen der beste Silberspiegel bei Anwendung von Cd-Salzen erhalten wurde. Die Zn-Salze nahmen eine Zwischenstellung ein.

Bei den Versuchen mit Isopropylacetylen zeigte sich dieselbe Abhängigkeit in Folgendem: Bei 100° verläuft die Reaktion gut nur bei Hg-Salzen, bei 130° mit Cd- und Zn-Salzen nur zum Teil, wobei sie am schwächsten mit Zn erfolgt (in Keton wurde nur $\frac{1}{5}$ des angewandten Volumens Kohlenwasserstoff umgewandelt); bei 150° war für Cd-Salze die Umwandlung vollständig.

Die Untersuchung wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt; es werden Versuche unter solchen Bedingungen angestellt werden, welche durch genauere Daten die Abhängigkeit der Reaktion vom Atomgewicht zu zeigen gestatten. Die Versuche sollen ausgedehnt werden auf Kohlenwasserstoffe verschiedener Konstitution; ähnliche Versuche mit Metallen der III., IV., VI. und VIII. Gruppe wurden schon angestellt. Die Untersuchung in der letztgenannten Richtung bietet ein doppeltes Interesse, sowohl zur Entscheidung der Frage, wie der Charakter des Metalls auf die Reaktion wirkt, als auch zur allseitigen Beleuchtung der Natur des Prozesses der Hydratation, desjenigen Mechanismus, mit Hilfe dessen die Acetylenkohlenwasserstoffe verschiedener Konstitution in Carbonylverbindungen umgewandelt werden.

St. Petersburg, Juni 1909. Chem. Labor. d. Kais. Forstinstituts.