

Vor allem dürfte es sich empfehlen, das rektifizierte Destillat mit Natronlauge zu behandeln und abermals zu destillieren.

Im Rückstande müßte sich dann Ameisensaures Natron, im Destillate aber Methylalkohol befinden. Erst durch den Nachweis dieser beiden Stoffe wäre die Gegenwart des Formaldehyds einwandfrei festgestellt. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgesetzt.

Nachwort: Vor kurzem hat Curtius Formaldehyd in den Blättern des Hornbaumes nachgewiesen<sup>1)</sup>.

Vorliegende Mitteilung könnte daher leicht als eine logische und selbstverständliche Weiterführung der Abhandlung Curtius' erscheinen.

Deswegen betone ich ausdrücklich, daß mir die Abhandlung erst zu Gesichte gekommen ist, als das experimentelle Material bereits erledigt war. Ich bin zuerst im Sommer des vergangenen Jahres, insonderheit durch die oben erwähnte Beobachtung gelegentlich der Baunfärbungen mit Anilinsalzen, zu der Vermutung geführt worden, es müsse im Cambialsafte Formaldehyd vorhanden sein.

### 375. G. Reddellien: Eine Farbenreaktion ungesättigter Ketone.

(Eingegangen am 16. September 1912.)

$\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone geben bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure schon in geringer Menge intensiv farbige Lösungen (Halochromie). Versetzt man solche (verdünnten) Lösungen mit ein wenig Salpetersäure, so entsteht ein charakteristischer Farbumschlag. Gibt man z. B. zu ca. 5 ccm einer  $\frac{1}{1000}$ -n. Lösung von Dibenzal-aceton in Schwefelsäure einen Tropfen Salpetersäure und schüttelt um, so erfolgt eine momentane Farbaufhellung von Rot nach Gelb; die übrigen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone verhalten sich analog. Wasser, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Bromwasser, Wasserstoff-superoxyd, Phosphorsäure bewirken keinen analogen Farbumschlag wie die Salpetersäure. Letztere wirkt aber in den verschiedensten Konzentrationen (Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 bis herunter zu  $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure) in völlig gleicher Weise. Der einmal bewirkte Farbumschlag wird indessen durch weiteren (tropfenweisen) Zusatz von Salpetersäure nicht mehr verändert, falls man Erwärmung der Lösung vermeidet. Die Erscheinung kann daher nicht auf einer Oxydationswirkung der Salpetersäure beruhen, sondern hat vielmehr ihre Ursache erstens in einer momentanen Nitrierung der Ketone, zweitens

<sup>1)</sup> B. 45, 1715 [1912].

in der schwächeren Halochromie der entstandenen Nitroketone gegenüber den nicht substituierten Ketonen.

Die rasche Nitrierung steht wohl im Zusammenhang mit der häufig beobachteten starken Additionsfähigkeit der ungesättigten Ketone. Salpetersäure-Additionsverbindungen derselben lassen sich vielfach leicht durch Eintragen in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 herstellen. So wurden erhalten Dibenzal-aceton-nitrat,  $(C_6H_5.CH:CH)_2CO, HNO_3$ , orangefarbene Krystalle, Benzal-aceton-nitrat,  $(C_6H_5.CH:CH).(CH_2)CO, HNO_3$ , hellgelbes Öl, Benzal-acetophenon-nitrat,  $(C_6H_5.CH:CH).(C_6H_5)CO, HNO_3$ , rötlichgelbes Öl, Cinnamyliden-acetophenon-nitrat,  $(C_6H_5.CH:CH.CH:CH).(C_6H_5)CO, HNO_3$ , kirschrotes Öl. Analoge Nitrate sind schon vom Zimtaldehyd<sup>1)</sup>, Campher<sup>2)</sup>, Dimethylpyron<sup>3)</sup>, Phenanthrenchinon<sup>4)</sup>, Hexanitrotriphenylmethan<sup>5)</sup>, Fluorenon<sup>6)</sup> und Benzophenon<sup>7)</sup> hergestellt. Die Salpetersäure-Additionsverbindungen der ungesättigten Ketone gehen beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure glatt in die entsprechenden Nitroketone über. Die große Geschwindigkeit der Nitrierung wird demnach durch die Salpetersäure- und Schwefelsäure-Addition vermittelt, vielleicht in ähnlicher Weise, wie ich es vor kurzem bei einigen Kondensationen mit Zinkchlorid für Zinkchlorid-Additionsverbindungen nachgewiesen habe<sup>8)</sup>.

Nitroketone und verwandte Verbindungen zeigen gegen Schwefelsäure geringere Holochromie als die entsprechenden nicht substituierten Verbindungen, wie folgende kleine Übersicht illustriert: Es lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure:

Benzaldehyd:	schwachgelb,	<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd:	farblos.
Fluorenon:	purpurrot,	2-Nitro-fluorenon <sup>9)</sup> :	rötlichgelb.
		2.7-Dinitro-fluorenon <sup>9)</sup> :	gelb.
Benzal-aceton:	rötlichgelb,	<i>p</i> -Nitro-benzal-aceton <sup>10)</sup> :	hellgelb.
Anisal-aceton:	rötlichgelb,	<i>m</i> -Nitro-anisal-aceton <sup>11)</sup> :	hellgelb.
Dibenzal-aceton:	rot,	Nitro-dibenzal-aceton (Schmp. 185°):	gelb.

<sup>1)</sup> Dumas und Peligot, A. **14**, 65 [1835]; vergl. Mulder, A. **34**, 167 [1840].

<sup>2)</sup> Kachler, A. **159**, 283 [1871].

<sup>3)</sup> Collie und Tickle, Soc. **75**, 710 [1899].

<sup>4)</sup> Kehrman und Mattisson, B. **35**, 343 [1902].

<sup>5)</sup> v. Baeyer und Villiger, B. **36**, 2775, 2780 [1903].

<sup>6)</sup> Schmidt und Bauer, B. **38**, 3759 [1905].

<sup>7)</sup> K. H. Meyer, B. **48**, 157 [1910].

<sup>8)</sup> A. **388**, 165 [1912]; vergl. Pfeiffer, A. **376**, 295 [1910].

<sup>9)</sup> Schultz, A. **203**, 104, 105 [1880].

<sup>10)</sup> Baeyer und Becker, B. **16**, 1969 [1883].

<sup>11)</sup> Einhorn und Grabfield, A. **243**, 244 [1888].

Die Nitrogruppe setzt demnach den ungesättigten Zustand des Carbonylkohlenstoffatoms, welcher nach Pfeiffer<sup>1)</sup> die Holochromie hervorruft, etwas herab.

Die oben geschilderte Farbenreaktion geben streng genommen nicht nur die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone, sondern auch die gesättigten. Die schwachgelben schwefelsauren Lösungen von Acetophenon und Benzophenon z. B. zeigen den Umschlag auch. Indessen lösen sich die meisten gesättigten Ketone bekanntlich mit so schwacher Farbe in Schwefelsäure, daß man einen Farbumschlag kaum sehen kann. Erst Fluorenon, welches ja allerdings stark ungesättigten Charakter hat, zeigt deutliche Reaktion. Andere Substanzen dagegen, welche sich in Schwefelsäure mit intensiver Farbe lösen, wie Benzilsäure, Piperonylacrylsäure, Triphenylcarbinol, Anthrachinon, Phenanthrenchinon, Azobenzol, Aminoazobenzol, Benzilanil, Benzophenonanil, Zimtaldehyd, Vanillin, weisen keine Farbaufhellung auf. Eine solche kann jedoch eintreten bei sehr oxydablen Substanzen. Indessen ist dann die entstehende Farbe je nach der Konzentration der angewendeten Salpetersäure verschieden und hellt sich auf erneuten Zusatz von Salpetersäure noch weiter auf, wodurch ein Unterschied gegen die Ketone gegeben ist. Bei leicht oxydablen ungesättigten Ketonen treten allerdings ähnliche Verhältnisse auf, und in diesem Falle versagt freilich die Reaktion, z. B. bei einigen Terpenketonen wie Pulegon, Carvenon, Carvon.

### Experimentelles.

#### Dibenzal-aceton-nitrat, $C_{17}H_{14}O, HNO_3$ .

Man trägt unter Umrühren feingepulvertes Dibenzalaceton ein in reine Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4, welche auf 50—55° erwärmt und möglichst frei von nitrosen Dämpfen ist. Es scheidet sich sogleich ein rotes Öl ab, während sich die Salpetersäure gelb färbt. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu orangefarbenen Krystallen, welche über Glaswolle abgesaugt und auf Tonscherben über Schwefelsäure getrocknet werden. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt (frisch hergestellt) 48—49°. Bei längerem Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde die Verbindung mit Wasser zersetzt und die freigewordene Säure titriert. Da die Zersetzung nur langsam vor sich geht, läßt man am besten 24 Stunden stehen und sorgt für möglichst feine Verteilung des sich ausscheidenden Dibenzalacetons, weil dieses sonst erhebliche Mengen der Salpetersäureverbindung einschließt, oder setzt einige ccm Chloroform hinzu.

0.5087 g Sbst.: 16.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.8529 g Sbst.: 27.19 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 1.1461 g Sbst.: 38.36 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.4600 g Sbst. (5 Tage im Exsiccator aufgehoben): 4.02 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{17}H_{14}O, HNO_3$ . Ber.  $HNO_3$  21.21. Gef.  $HNO_3$  20.44, 20.09, 21.09, 5.5.

<sup>1)</sup> Pfeiffer, A. 376, 285 [1910]. und A. 383, 92 [1911].

Das Dibenzal-aceton-nitrat ist ziemlich beständig, verliert jedoch bei längerem Liegen an der Luft oder im Exsiccator, ferner beim Schmelzen allmählich Salpetersäure. (Ein dreimal geschmolzenes Präparat ergab bei der Titration 15.8 %  $\text{HNO}_3$ ). Durch Wasser und Alkohol wird es allmählich in die Komponenten gespalten (Schmelzpunkt des ausgeschiedenen Dibenzalacetons ohne Umkrystallisieren 115—116°).

Beim schnellen Erhitzen auf dem Platiublech tritt schwaches Verpuffen ein. — Verwendet man bei der Darstellung nitrose Dämpfe enthaltende Salpetersäure, so tritt meistens bald nach der Bildung des Ketonnitrates eine plötzliche und heftige Oxydation unter Abscheidung von gelben Nitrierungsprodukten ein.

Benzal-acetophenon-(Chalkon-)nitrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , wird erhalten durch Eintragen des Ketons in Salpetersäure (1.4) bei Zimmertemperatur. Das gebildete klare rötlichgelbe Öl wird abgehoben und ist fast völlig rein.

0.4832 g Subst.: 15.27 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.5012 g Subst.: 18.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Ber.  $\text{HNO}_3$  23.25. Gef.  $\text{HNO}_3$  21.97, 22.63.

Das Chalkon-nitrat hat dieselben Eigenschaften wie das Nitrat des Dibenzalacetons, nur ist es etwas leichter zersetzlich. Beim längeren Stehen färbt sich das Öl nach und nach dunkler.

Benzal-aceton-nitrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , wird wie das Chalkonnitrat hergestellt und ist ein hellgelbes Öl, das sich sehr bald dunkel färbt.

0.9064 g Subst.: 43.97 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.7444 g Subst.: 35.67 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Ber.  $\text{HNO}_3$  30.15. Gef.  $\text{HNO}_3$  30.57, 30.20.

Das Benzal-aceton-nitrat zeigt gleiches Verhalten wie das Chalkon-nitrat; es ist nur noch leichter zersetzlich. Beim längeren Stehen (24 Stunden) über Salpetersäure nimmt es unter Dunkelfärbung noch mehr von dieser Säure auf, bis fast 2 Mol. (Ber.  $\text{HNO}_3$  46.3, Gef.  $\text{HNO}_3$  41.1). Schließlich tritt gewöhnlich eine plötzliche und heftige Oxydation ein, weshalb Vorsicht geboten ist.

Cinnamyliden-acetophenon-nitrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Herstellung wie beim Dibenzal-aceton-nitrat. Dunkelkirschrotes, sehr zähes Öl, schwer zersetzlich.

0.846 g Subst.: 27.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Ber.  $\text{HNO}_3$  21.2. Gef.  $\text{HNO}_3$  20.2.

Ausführung der Farbenreaktion. Zur Prüfung der Ketonreaktion wurden 5 ccm einer  $\frac{1}{200}$ - und  $\frac{1}{1000}$ -n. Ketonlösung in konzentrierter Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 versetzt. Zur praktischen Ausführung löst man am besten winzige Partikelchen des Ketons (Stecknadelkopf-Größe) in ca. 10 ccm Schwefelsäure, teilt die Lösung in zwei Hälften und fügt zu der einen

Portion einen Tropfen starker Salpetersäure (ca. 1.4). Eventuell kann man dann noch zur anderen Portion einen Tropfen verdünnter Salpetersäure (ca. 10%) hinzufügen; die Farben müssen dann gleich sein. Es wurden folgende Farbumschläge erhalten:

1. Benzal-aceton	von rötlichgelb	nach hellgelb
2. Anisal-aceton <sup>1)</sup>	» rötlichgelb	» hellgelb
3. Benzal-acetophenon	» orange	» gelb
4. Anisal-acetophenon <sup>2)</sup>	» orangerot	» gelb
5. Cinnamyliden-acetophenon <sup>3)</sup>	» kirschrot	» dunkelgelb
6. Dibenzal-aceton	» rot	» gelb
7. Benzal-anisal-aceton <sup>4)</sup>	» kirschrot	» dunkelgelb
8. Benzal-piperonal-aceton <sup>5)</sup>	» kirschrot	» orangegelb
9. Dicinnamenyl-aceton <sup>6)</sup>	» violett	» orange
10. 4.4-Dimethyl-divanillal-aceton <sup>7)</sup>	» blauviolett	» braun
11. 2.2-Diäthyl-disalicylal-aceton <sup>7)</sup>	» kirschrot	» orangegelb
12. Dibenzal-cyklohexanon <sup>8)</sup>	» rot	» gelb
13. Dibenzal-cyklopentanon <sup>8)</sup>	» orangerot	» gelb
14. Dipiperonal-cyklopentanon <sup>9)</sup>	» blau	» braun
15. Difural-cyklopentanon <sup>8)</sup>	» dunkelblau	» violett
16. Mesityloxyd	» gelb	» hellgelb
17. Phoron	» orange	» gelb
18. Dypnon (Sdp. <sub>15</sub> 206°—207°)	» orange	» gelb
19. Fluorenon	» purpurrot	» rötlichgelb.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, Phys.-chem. Institut, August 1912.

<sup>1)</sup> Einhorn und Grabfield, A. **243**, 363 [1888].

<sup>2)</sup> Pond, Maxwell und Normann, Am. Soc. **21**, 955 [1899].

<sup>3)</sup> Schultz, B. **28**, 1730 [1895].

<sup>4)</sup> v. Baeyer und Villiger, B. **35**, 3022 [1902].

<sup>5)</sup> Kostanecki und Maron, B. **31**, 728 [1898].

<sup>6)</sup> Diehl und Einhorn, B. **18**, 2324 [1885].

<sup>7)</sup> Stobbe und Härtel, A. **370**, 104 [1909]. Hr. Prof. Stobbe, der mir in liebenswürdigster Weise eine Reihe der hier aufgeführten Präparate (Nr. 7—11 und 12—14) zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausdrücken.

<sup>8)</sup> Vorländer und Hobohm, B. **29**, 1836—1840 [1896].

<sup>9)</sup> Mentzel, B. **36**, 1504 [1903].