

nachgewiesen werden, dessen Trennung von Äthylenbromid keine Schwierigkeiten machte: Die mit Chlorcalcium getrockneten Bromide wurden unter gewöhnlichem Druck überdestilliert. Die Destillation begann bei 85°; dann stieg das Thermometer sehr schnell auf 136°, und der größere Teil der Bromide ging bei 136—146° über.

Der in dem Destillationskolben zurückgebliebene kleine Teil der Bromide war vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aus der das Tetrabromid des Divinyls vom Schmp. 116—118° erhalten wurde.

Das Destillat wurde noch einmal überdestilliert und daraus die Fraktion 139—142° abgetrennt.

Die Analyse aller dieser Fraktionen ergab:

Fraktionen	131—136°	136—146°	139—142°	Berechnet für	
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>
Br %	83.1	82.08	80.40	85.1	79.2
	82.97	82.24	80.51		
Spez. Gew. <sup>16</sup> / <sub>4</sub>	—	2.0610	2.0401	2.19	1.94

Die Analyse des Bromids vom Sdp. 139—142° und seine Eigenschaften lassen keinen Zweifel, daß dieses Bromid Propylenbromid darstellt, und damit ist auch die Bildung bedeutender Mengen von Aceton und Isopropylalkohol bei der Zersetzung des Äthylalkohols unter der Einwirkung des Aluminiumoxyds in Gegenwart von metallischem Eisen endgültig bewiesen.

Auf Grund der bisher erhaltenen Resultate lassen sich die Mengen der einzelnen Reaktionsprodukte nicht ohne weiteres quantitativ bestimmen und berechnen; wir dürfen jedoch schon jetzt behaupten, daß bei der gemeinsamen katalytischen Wirkung des Aluminiumoxyds und metallischen Eisens Polymerisationsprozesse in bedeutendem Maßstabe vor sich gehen. Es kann, wenn auch bisher nur in annähernder Schätzung, angenommen werden, daß die untere Schicht gegen 20% Isopropylalkohol und Aceton enthält.

Die weiteren Versuche, die von uns zwecks Klärung verschiedener, auf Grund der bisher erhaltenen Ergebnisse aufgetauchter Fragen unternommen werden sollen, dürften zweifellos die Möglichkeit ergeben, das Studium dieser interessanten Reaktion noch weiter zu vertiefen und die Polymerisationsprozesse, die hier Platz greifen, endgültig klarzustellen.

### 3. Hans Reihlen, Richard Illig und Rudolf Wittig: Über die Reaktionsfähigkeit komplex gebundener organischer Verbindungen.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Greifswald u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Es ist eigentümlicher Weise noch nie systematisch untersucht worden, in welcher Weise das Reaktionsvermögen eines Moleküls dadurch beeinflusst wird, daß es mit einem anderen eine komplexe Verbindung eingeht.

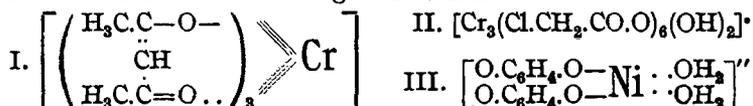
Daß kleine Moleküle bzw. Reste und Elementar-Ionen durch den Eintritt in einen Komplex mehr oder weniger reaktionsunfähig werden, weiß man schon lange, und diese Erscheinung ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß jeder Umsetzung eine Anlagerung vorausgehen muß. Die Nebenvalenzen, die die Anlagerung bewirken, sind hier eben

durch die Komplex-Bildung abgesättigt. Weitere Anlagerungen sind nicht möglich und damit die Voraussetzung für das Zustandekommen einer Reaktion nicht mehr gegeben.

So ist das Cyan im Quecksilbercyanid nicht verseifbar<sup>1)</sup>, das Acetyl-aceton im Chrom-acetylacetonat indifferent gegen Phenyl-hydrazin<sup>2)</sup>, das Ammoniak in den Kobaltianen, das Stickstoffoxyd im Nitroprussid-natrium, der Formiat-Rest im grünen Chromiformiat sind gegen Oxydationsmittel sehr viel beständiger als im freien Zustand. Offenbar läßt sich aber aus dem Verhalten solcher kleinen Moleküle mit nur einer reaktionsfähigen Stelle nicht auf das größerer Moleküle schließen, die mehrere Angriffspunkte für Umsetzungen bieten und doch nur eine Koordinationsstelle besetzen.

Wir haben nun eine Reihe derartiger Fälle untersucht. Langsamer Verlauf der Reaktion wurde bei der Kernsubstitution komplexer Brenzcatechin-Verbindungen beobachtet. In den zunächst abzuhandelnden Fällen trat aber zum mindesten keine Hemmung, in anderen, über die wir später berichten werden, eine außerordentliche Reaktionserleichterung ein.

Selbstverständlich waren für diese Untersuchung nur hervorragend beständige Komplexsalze brauchbar, weil sonst die Möglichkeit bestand, daß zunächst eine teilweise Zersetzung des Komplexes eintrat, die freien Spaltstücke zur Reaktion kamen und dann erst der neue Komplex gebildet wurde, ein Reaktionsverlauf, der unsere Beweisführung hinfällig gemacht hätte. Indessen sind die beiden ersten der drei zunächst untersuchten Komplexe, das Tri-acetylacetonato-chrom (I) und das Hexa-monochloraceta-to-dihydroxo-trichromi-Kation (II) gegen Wasserstoff-Ionen, das Di-brenzcatechinato-diaquo-nickelo-Anion (III) gegen Hydroxyl-Ionen so beständig, daß ein Reaktionsverlauf in dem ange-deuteten unerwünschten Sinn ausgeschlossen ist.



Läßt man auf das Chromi-acetylacetonat in alkohol. Lösung Brom in berechneter Menge oder im Überschuß einwirken, so fällt augenblicklich das in Alkohol unlösliche Chromi- $\gamma$ -monobrom-acetylacetonat (IV) aus. Fraglos hat sich das Brom zunächst in normaler Weise an die Doppelbindung angelagert, um sofort zur Hälfte wieder als Bromwasserstoff abgespalten zu werden. Zwar gelang es uns auch hier leider nicht, das hypothetische Zwischenprodukt vor der Bromwasserstoff-Abspaltung zu fassen, aber die Reaktion ist auch so noch bemerkenswert genug. Kurt H. Meyer<sup>3)</sup> hat bekanntlich den Reaktionsmechanismus der Keto-Enole mit den Worten auf den Ausdruck gebracht: Es reagiert das Enol, und es entsteht das Keton. Hier haben wir den ersten Fall einer solchen Bromierung, in dem es gelungen ist, die Reaktion vor der Umlagerung in die Keto-Form aufzuhalten und damit einen besonders handgreiflichen Beweis für die Meyersche Theorie.

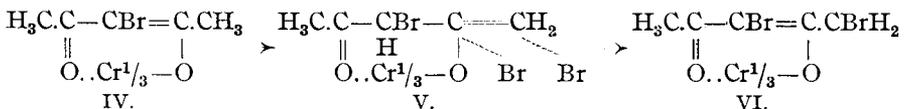
<sup>1)</sup> J. Meisenheimer, Privatmitteilung.

<sup>2)</sup> eigens festgestellt; Ferri-Acetylacetonat wird reduziert und reagiert in komplizierter Weise weiter.

<sup>3)</sup> A. 398, 57 [1913].

Man sieht daraus aber auch, daß die Verwendung von Schwermetallsalzen als Indicatoren bei der Titration von Keto-Enol-Gemischen mit Brom nicht ganz unbedenklich ist. Wenn, wie in diesem Fall, auch das bromierte Enol sich nicht ins Keton umlagert, sondern als Enol weiter komplexbildend wirkt, so kann natürlich kein Farbumschlag eintreten. Häufig wird dieser Fall freilich nicht sein; denn die Bromierung solcher Komplexsalze ist schon oft versucht worden und bisher nie ohne Zerstörung des Komplexes gelungen. So hat z. B. Schönbrodt<sup>4)</sup> Chlor und Brom auf eine Suspension von Kupferacetessigester in Chloroform einwirken lassen und glatt Kupferhalogenid und  $\alpha$ -Halogenacetessigester erhalten. Man muß, wenn man Komplexsalze vor Zersetzung schützen will, in möglichst konz. Lösungen arbeiten, weil sonst schon die einfache Dissoziation des Komplexes in seine Komponenten störend wirkt, und ferner tunlichst Zentralatome von möglichst hoher (elektrischer) Wertigkeit wählen, weil solche Komplexe fast immer beständig sind als die einer niedrigeren Oxydationsstufe. (Man vergleiche Kobalto- und Kobalti-, Chromo- und Chromisalze.)

Arbeitet man bei der Bromierung des Acetylaceton-chroms in Chloroform statt in Alkohol als Lösungsmittel, so werden in ziemlich glatt verlaufender Reaktion sofort sechs Atome Brom aufgenommen, wobei Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Die Reaktion kann wohl kaum anders gedeutet werden, als daß in dem zunächst gebildeten  $\gamma$ -Brom-acetylacetonat



(IV) die Doppelbindung wandert (V), nochmals Brom angelagert und mit dem  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatom Bromwasserstoff abgespalten wird, wodurch die Doppelbindung wieder an die alte Stelle rückt (VI). Die beiden Verbindungen sind im Versuchsteil näher beschrieben, hervorgehoben soll außer ihrer verblüffenden Indifferenz gegen kochenden Alkohol, Säuren und Laugen nur noch werden, daß sie ohne Krystall-Alkohol bzw. -Chloroform krystallisieren. Es scheint mir deshalb berechtigt, diese zwei Moleküle Lösungsmittel im gewöhnlichen Chrom-acetylacetonat, die der Koordinationslehre Schwierigkeiten machen, mit den Doppelbindungen in Zusammenhang zu bringen. Daß eine  $-\text{BrC}:\text{CH}$ -Bindung weit weniger additionsfähig ist, als eine  $\text{HC}:\text{CH}$ -Bindung, ist ja längst bekannt.

Wir sehen aus diesen Versuchen: Die Zugehörigkeit einer Doppelbindung zu einem innerkomplexen Ringsystem beeinträchtigt sie weder in der Anlagerungs- noch Wanderungsfähigkeit.

Die zweite Versuchsreihe wird zeigen, daß auch der Phenyl-Rest des komplex gebundenen Brenzcatechins im Kern substituiert werden kann. Untersucht wurde die Bildung von Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin und Chloroform in alkalischer Lösung, die einen schon von Tiemann untersuchten Spezialfall der sog. Reimer-Tiemannschen Reaktion darstellt. Für die Wahl gerade dieser Reaktion waren zwei ganz verschiedene Gesichtspunkte maßgebend. Einerseits sind die Komplexsalze des Brenzcatechins und des Protocatechualdehyds mit zweiwertigen Metallen sehr genau bekannt und in alkalischer Lösung hervorragend be-

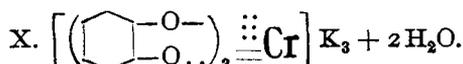
<sup>4)</sup> A. 253, 171 [1889].



Es zeigte sich, daß es nicht notwendig ist, das Komplexsalz vorher zu isolieren, sondern daß es genügt, zu dem Reaktionsgemisch die berechnete Menge Nickelsulfat<sup>7)</sup> zuzusetzen.

Die Ausbeutesteigerung beträgt dann bei nicht zu kurzer Reaktionszeit rund 30%. Freilich ist dann noch die absolute Ausbeute so schlecht ( $\frac{1}{6}$  d. Th.), daß den daraus gezogenen Schlüssen eine gewisse Unsicherheit anhängen muß. Kalilauge<sup>8)</sup> gibt an sich erheblich bessere Ausbeuten, das Kaliumsalz der Nickel-brenzcatechinsäure ist aber offenbar weniger beständig als das Natriumsalz, denn es konnte nicht isoliert werden. Wir messen deshalb diesem Fall weniger Bedeutung zu. Eine erhebliche Ausbeuteverbesserung wurde in KOH nur bei einer Reaktionszeit von 1 Stde. erzielt. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. und  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer waren die Ausbeuten mit und ohne Nickelsulfat ziemlich gleich.

Ein ganz anderes Bild erhält man, wenn man statt des Diaquo-brenzcatechin-nickeloats das Tribrenzcatechin-chromiat verwendet. Letzteres ist, wie Weinland und Walter<sup>8)</sup> gezeigt haben, ein echtes inneres Komplexsalz, in dem beide Hydroxylgruppen Nebervalenzen zum Chrom äußern, und hat die Formel X.



Das innerkomplex gebundene Brenzcatechin in der Chromverbindung reagiert sehr viel schwieriger mit Chloroform, als das freie oder nur einfach komplex gebundene in der Nickelverbindung und gibt nur etwa 60% der normalen Ausbeute an Aldehyd.

Nicht weniger merkwürdig ist, daß dabei überhaupt keine Verschmierung eintritt. Es scheint, daß der Zustand der komplexen Ringbildung oder das Fehlen freier Hydroxylgruppen hier für die Reaktionshemmung verantwortlich ist, doch bedarf dieser Fall vor der Verallgemeinerung noch weiterer Untersuchung. Bei allen drei Komplexsalzen ist jedoch eine Hemmung insofern zu beobachten, als bei sehr kurzer Reaktionsdauer die Ausbeuten hinter denen des freien Brenzcatechins erheblich zurückbleiben. Der Ausbeutegewinn von bis zu 40% ist hier also nicht einer Erleichterung der Kernsubstitution, sondern einer Erschwerung der nachträglichen Verschmierung zuzuschreiben. Die Tabelle gibt die absoluten und relativen Ausbeuten wieder.

11 g Brenzcatechin ergeben:

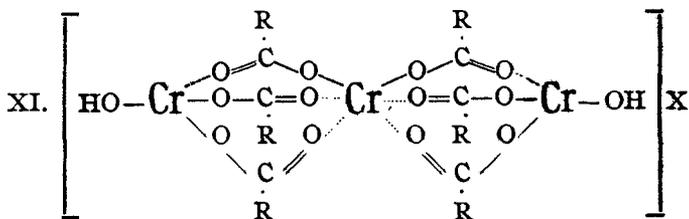
Stdn.	NaOH				KOH							
	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	1	$1\frac{1}{2}$	2	
g Ausb. ohne Metall	1.8	1.9	1.6	1.4	2.5	2.2	2.3		2.2	2.3	2.4	
g Ausb. mit Nickel	1.3	2.4	2.2	1.9	2.5	3.1	2.4		mit Cr	1.3	1.5	1.3
$100 \times \frac{\text{Ausb. komplex}}{\text{Ausb. normal}}$	73	127	138	136	100	141	104		59	65	54	

Glatt und eindeutig verliefen ferner Umsetzungen mit komplex gebundener Monochlor-essigsäure. Alle Fettsäuren, die Benzoesäure und viele substituierte Monocarbonsäuren bilden mit dem dreiwertigen Chrom

<sup>7)</sup> Kobaltsulfat wirkt fast ebenso.

<sup>8)</sup> Z. a. Ch. 126, 141 [1923].

komplexe Kationen von teilweise geradezu ungläublicher Säure-Beständigkeit. Gegen Hydroxyl-Ionen sind sie nicht so widerstandsfähig, immerhin werden sie von Ammoniak meist erst nach einigem Kochen unter Bildung von Chromhydroxyd zersetzt. Ihre Konstitution ist vor allem von Weinland<sup>9)</sup> und seinen Schülern aufs genaueste erforscht worden. Es liegt ihnen allen ein Hexaacido-dihydroxo-trichromi-Kation zugrunde, das A. Werner folgendermaßen (XI) schreibt. Die Carboxylgruppen beteiligen sich also mit beiden Sauerstoffatomen an der Komplexbildung, während der Rest R gewissermaßen aus dem Komplex heraushängt.



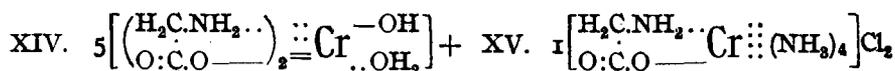
Dieser Formel entspricht auch das Verhalten der Körper durchaus. Die brückenbildenden Carboxylgruppen nehmen an weiteren Umsetzungen nicht teil, wohl aber die Gruppe R. Die Details dieser Untersuchung sollen, weil sie im Zusammenhang dieser Arbeit nicht interessieren, an anderem Ort wiedergegeben werden. Hier sei nur angeführt, daß das monochlor-essigsäure Chrom<sup>10)</sup> (XI, R = .CH<sub>2</sub>Cl, X ein beliebiger Säure-Rest) mit Jodkalium in neutraler oder schwach saurer Lösung bei 50° in 1 Stde. glatt in das sehr schwerlösliche monojod-essigsäure Chrom (XII) übergeht.



Mit Anilin erhält man in verdünnt alkohol. Lösung Verbindungen des Phenyl-glycins. Genauer untersucht wurden diese Verhältnisse an monochlor-essigsäurem Eisen (3), das dabei unter teilweiser Hydrolyse das schwerlösliche Tetra-phenylglycino-diol-dihydroxo-triferri-chlorid (XIII) bildet.



Mit methylalkoholischem Ammoniak setzt sich XI ebenfalls um, die Reaktion bleibt aber nicht bei der Glycin-Bildung stehen, sondern führt unter Umlagerung des dreikernigen Komplexes zu einem Gemisch der schon bekannten einkernigen Verbindungen XIV und XV im Verhältnis 5:1. Sie heißen Diglycino-hydroxo-aquo-Chrom und Glycino-tetrammin-chromi-dichlorid.

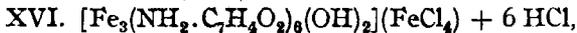


Bei all diesen Umsetzungen nehmen wir an, daß die der Reaktion vorausgehende Anlagerung nicht am Zentralatom, sondern an der Gruppe R stattfindet. Eine vorzügliche Stütze dieser Auffassung, die man als Komplexbildung im Komplex bezeichnen könnte, sehen wir in den von Weinland und Herget<sup>11)</sup> dargestellten Additionsprodukten von Säuren an

<sup>9)</sup> Vollständige Literaturzusammenstellung siehe Weinland, Komplexe Verbindungen, 2. Aufl., bei Enke, Stuttgart, S. 391.

<sup>10)</sup> A. Werner, B. 41, 3540 [1908]. <sup>11)</sup> Ar. 261, 169 [1924].

*o*-amino-benzoesaures Eisen (XVI), z. B.



die wohl kaum anders als als Aniliniumchloride (XVII)



aufgefaßt werden können.

### Beschreibung der Versuche.

Tri- $\gamma$ -bromacetylacetonato-chrom (IV).

Man löst 1.75 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) Tri-acetylacetonato-chrom in 80 ccm Alkohol und 2.4 (4.8) g ( $\frac{6}{200}$  bzw.  $\frac{12}{200}$  Mol.) Brom in 20 ccm Alkohol und vereinigt beide Lösungen. Die Mischung ist tief rot, und es fallen sofort mikroskopische, mehr grün als rot scheinende Nadelchen von starkem Metallglanz aus. Man saugt nach 10 Min. ab und erhält 2.2 g des obigen Körpers. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform. Daraus umkrystallisiert, erhält man rotviolette Krystalle. Unter dem Mikroskop möchte man Oktaederchen vermuten, doch gehören die Krystalle sicher nicht dem regulären System an.

Zur Bestimmung von Br und Cr wurde im Bombenrohr mit viel  $\text{HNO}_3$  bei höchstens  $200^\circ$  aufgeschlossen, doch ist auch dann noch die Reinigung des AgBr von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  schwierig.

0.2884 g Sbst.: 0.2742 g AgBr. — 0.6680 g Sbst.: 0.0866 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_3\text{Cr}$  (586.0). Ber. Br 40.92, Cr 8.87. Gef. Br 40.47, Cr 8.87.

Tri- $\alpha, \gamma$ -dibromacetylacetonato-chrom (VI).

Man löst wie oben 1.75 g Tri-acetylacetonato-chrom in 50 ccm Chloroform, setzt 2.4—3<sup>12)</sup> g Brom in 20 ccm Chloroform zu und engt im Kali-Exsiccator ein (HBr-Entwicklung). Ausbeute (Rohprodukt) 2.5 bzw. 2 g tiefrote Pseudo-oktaeder. Der Körper ist gegen kochenden Alkohol, Salzsäure und Natronlauge beständig, nicht in Wasser und Alkohol, wenig in Äther und Eisessig, leichter in Chloroform löslich. Die Lösungen in Äther und Eisessig sehen grün aus, wie die von *o*-Chinon, ergeben aber rote Krystalle. Sehr kleine Krystalle erschienen grün. Man krystallisiert zur Trennung von etwas Monobromprodukt aus Chloroform um. Von Brom und naszierendem Bromwasserstoff wird die Verbindung in Lösung zerstört; man erhält deshalb, wenn man die berechnete Menge Brom (4.8 g) anwendet, bedeutend schlechtere Ausbeuten. Auch bei großem Mangel an Brom erhält man nicht reine Monobromverbindung, sondern bromreichere Gemische (mit 1.2 g Br etwa 50% Br).

0.3038 g Sbst.: 0.4224 g AgBr. — 0.8244 g Sbst.: 0.0788 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}_4\text{Cr}$  (822.7). Ber. Br 58.18, Cr 6.31. Gef. Br 59.16, Cr 6.54.

Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin und Chloroform in alkalischer Lösung<sup>13)</sup>.

Die Reaktion wurde in einem Rundkolben mit gasdicht eingepaßtem Rührwerk in Wasserstoff-Atmosphäre bei  $65-70^\circ$  unter peinlichster Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen ausgeführt. Durch zwei Versuchsreihen wurde zunächst die günstigste Konzentration und Einwirkungszeit ermittelt: 11 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Brenzcatechin, 48 bzw. 67 g NaOH bzw. KOH, 100-proz. ( $\frac{12}{10}$  Mol.), 22 ccm  $\text{CHCl}_3$  (etwa  $\frac{3}{10}$  Mol.), 400 bzw. bei KOH 300 ccm Wasser, 60 Min., ergaben  $\frac{1}{7}$ , bzw. in KOH  $\frac{1}{6}$  d. Th. an Aldehyd.

<sup>12)</sup> Je mehr Brom, desto reiner der Körper.

<sup>13)</sup> Einzelheiten s. d. Dissertation R. Illig, Greifswald 1923.

Bei den Versuchen mit Komplexsalzen wurde noch  $\frac{1}{20}$  Mol. des betreffenden Sulfats zugegeben, z. B. 14 g  $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und bis zur völligen Lösung des zuerst ausfallenden Hydroxyds durch die Komplex-Bildung einige Stunden gewartet.

Zur Aufarbeitung wurde mit 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Kühlung angesäuert, von der Schmiere abfiltriert, ausgeäthert, der Äther bis auf 40 ccm abgedampft und 12 Stdn. mit 75 ccm konz. Bisulfit-Lösung versetzt. Die Bisulfit-Lauge nimmt so allen Aldehyd auf, Verunreinigungen bleiben im Äther. Nach Trennung vom Äther wird wieder angesäuert und ausgeäthert, der Äther ganz verdampft und der Rückstand in 120 ccm 5-proz. Essigsäure gelöst und mit Phenyl-hydrazin gefällt. Natürlich haben wir diese Methode zur Trennung von Brenzcatechin und Protocatechualdehyd an Gemischen bekannter Zusammensetzung geprüft: 3 g Aldehyd + 3 g Brenzcatechin: 4.8 g Phenyl-hydrazon, ber. 4.95 g.

Die Schmieren wurden mit Wasser ausgekocht und der darin enthaltene Aldehyd nach dem Erkalten und Abfiltrieren ausgeäthert. Dabei zeigte sich, daß man beim Arbeiten mit Ni- und Co-Zusatz nach Formaldehyd stinkende, leicht wasserdampf-flüchtige Nebenprodukte erhält, während sonst diese Schmieren geruchlos und nichtflüchtig sind.

#### 4. Georg Wittig: Über die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Oxyphenyl-1,3 diketone. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 23. Oktober 1924.)

Da in letzter Zeit verschiedene Arbeiten über Chromanone erschienen sind, die meine Untersuchungen streifen, die ich im Anschluß an meine erste Veröffentlichung über Chromon-Derivate<sup>1)</sup> ausgeführt habe, berichte ich im Folgenden kurz über die vorläufigen Ergebnisse, um den ungestörten Fortgang der Arbeit zu ermöglichen.

In der Absicht, Keton-Derivate von Chromonen darzustellen, die aus diesen bekanntlich nicht oder nur schwer zugänglich sind, untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak und Keton-Reagenzien auf die *o*-Oxyphenyl-diketone, die sich leicht zu Chromonen kondensieren lassen.

Aus dem 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol kann man durch Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Versuchsbedingungen drei Körper herstellen: Alkohol. Ammoniak liefert ein Gemisch von etwa 9 Tln. eines Körpers A vom Schmp. 100.5–101° und 1 Tl. eines Körpers B vom Schmp. 119–120°, wäßriges Ammoniak ausschließlich eine Substanz C vom Schmp. 98.5–99°. Körper A hat die Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , ist also aus 1 Mol. des Diketons und 1 Mol. Ammoniak unter Wasserabspaltung entstanden; B ist ihm wahrscheinlich isomer. Körper A bildet sich ohne Nebenprodukt, wenn man das 2,8-Dimethyl-3-aceto-chromon<sup>2)</sup> mit alkohol.

<sup>1)</sup> B. 57, 88 [1924].

<sup>2)</sup> Nach einer Arbeit mit Hrn. Bangert, die demnächst erscheint, erhält man 3-Aceto-chromone leicht durch Aufkochen von Oxyphenyl-diketonen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat:

