

getragen und die Lösung 5 Stdn. stehen gelassen. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Amino-methoxy-pyridins ging allmählich die Farbe von gelb in dunkelblau über. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und solange mit starker Alkalilauge behandelt, bis der Zinn-Niederschlag sich wieder gelöst hatte; sodann wurde mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das erhaltene dunkelbraune Öl wegen der leichten Oxydierbarkeit sofort weiter verarbeitet.

β' -Jod- α -methoxy-pyridin (IV).

Das erhaltene Amin (1.2 g) wurde in 6 g konz. Salzsäure und 18 ccm Wasser gelöst, die Lösung unter Eiskühlung und ständigem Umschwenken mit einer Lösung von 0.8 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser versetzt und nach 1-stdg. Stehen der Diazoniumlösung 3 g Kaliumjodid, in 6 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt, wobei sich stürmisch Stickstoff entwickelt und freies Jod ausscheidet. Das Gemisch blieb über Nacht stehen, wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit konz. Alkalilauge übersättigt. Es schied sich ein Öl mit dem charakteristischen Jod-methoxy-pyridin-Geruch aus, das nach dem Aufnehmen in Äther und nach dessen Verjagen in Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von Pikrinsäure gefällt wurde. Das Pikrat (2.5 g) wurde mehrfach mit Kohle aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. bei 143°. Das Pikrat des Jod-methoxy-pyridins wurde mittels wäßrigen Alkalis unter Erwärmen am Rückflußkühler zerlegt, das ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf übergetrieben und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₂₂ 85°. Ausbeute 0.8 g.

Das erneut dargestellte Pikrat wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz nun bei 147°. Eine Mischprobe mit dem Pikrat des aus Jod-chlor-pyridin dargestellten Jod-methoxy-pyridins ergab keine Depression.

0.075 mg Sbst.: 0.476 ccm N (21°, 755 mm).

$C_8H_8NJ(OCH_3)$. Ber. N 5.96. Gef. N 6.05.

Moskau, Oktober 1924.

24. D. Vorländer: Säure, Salz, Ester und Addukt.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 22. November 1924.)

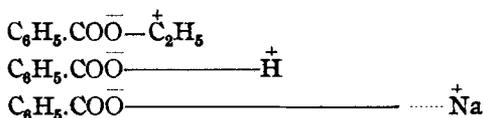
Auf zwei verschiedenen Wegen gelangt man zu einer räumlichen Auffassung der zwischen Säure, Salz und Ester bestehenden Verhältnisse. Der eine Weg führt über die krystallinisch-flüssigen¹⁾ Eigenschaften der Carbonsäuren, ihrer Salze und Ester. Daß die kr.-fl. Eigenschaften der organischen Verbindungen abhängig sind von der „linearen“ Gestalt der Moleküle, habe ich an zahlreichen organischen Substanzen jeglicher Art nachgewiesen²⁾. Zuweilen jedoch glaubt man zu erkennen, wie andere Einflüsse hinzukommen, für welche zunächst eine Erklärung fehlt. Geradezu übermächtig erscheinen diese Einflüsse bei den vielen kr.-fl. wasserfreien Alkalisalzen der aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren,

¹⁾ Im Folgenden abgekürzt: kr.-fl. (ebenso kr.-fest).

²⁾ Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart, Enke 1908; Ph. Ch. 105, 211 [1923].

wenn man sieht, wie gewöhnliches benzoesaures Natrium (ohne *para*-Substituenten), *m*-brom-benzoesaures oder *m*-toluylsaures Alkali (trotz der *meta*-Substituenten) und isobuttersaures Kalium (trotz der verzweigten Kette) in der Hitze enantiotrop kr.-fl. aufschmelzen, während die betreffenden Carbonsäuren selbst nicht kr.-fl. sind³⁾. Andererseits wirkt die Esterifizierung der Carbonsäuren außerordentlich schwächend auf den kr.-fl. Zustand ein, sodaß die stark kr.-fl. Äußerungen bei *para*-substituierten Zimtsäuren und Benzoensäuren regelmäßig durch Esterifizierung vermindert oder ganz vernichtet werden.

Man könnte sich nun vorstellen, daß das Molekül der Alkalisalze bzw. der Säuren durch den Gegensatz oder durch die Bindungsspannung zwischen dem Alkalimetall (bzw. Wasserstoff) und dem Säurerest — gleichgiltig ob „frei“ ionisiert oder nicht ionisiert — zum Dipol besonders stark entwickelt wird, und daß die polare Beschaffenheit überhaupt die Entstehung kristalliner Flüssigkeiten verursacht. Ich habe diese Vorstellung früher zu begründen und experimentell zu erfassen versucht⁴⁾. Jedoch läßt sich eine Beziehung zur polaren Beschaffenheit der Moleküle in diesem Sinne nicht nachweisen. Zu einer tiefergehenden Anschauung gelangt man aber bei Anwendung der Lehre von den innermolekularen Gegensätzen⁵⁾; jene polaren Gegensätze behalten ihre Bedeutung, doch man muß sie überdies räumlich betrachten. Nimmt man an, daß zwischen Kation und Anion eine veränderliche Bindungsspannung herrscht, die etwa der verschiedenen elektrolytischen Leitfähigkeit entspricht, so kann man den wesentlichen Unterschied zwischen Carbonsäure, ihrem Salz und Ester in folgende Form bringen: Zwischen Alkyl und Säure-Anion im Ester besteht eine äußerst kleine Spannung, zwischen Wasserstoff und Anion der Carbonsäure eine bedeutend größere, und zwischen Metall und Anion im Alkalimetallsalz derselben Carbonsäure eine relativ sehr große Spannung. Die Verhältnisse lassen sich bei Einzeichnung von Linien verschiedener Länge an Stelle der vermutlich höchst verwickelten Kraftlinienfelder übersichtlich veranschaulichen, z. B. durch die Formeln⁶⁾:



Nun haben aber die Linien verschiedener Längen nicht nur energetische, sondern auch geometrische Bedeutung. Das Molekül des Esters ist verhältnismäßig kurz in seiner Gestalt, das der Säure länger und das der Alkalisalze ist am längsten. Die Formeln bringen somit zum Ausdruck, daß die Kationen in diesem Falle nicht in beliebiger Anordnung um das Anion irgendwie herumkreisen, sondern gerichtet in bestimmter Beziehung zum Anion stehen, und daß das Carbonsäure-Anion selbst kurz ist z. B. im Vergleich mit dem langen Abstand zwischen Metall und Anion bzw. mit der Gesamtlänge des Salz-Moleküls. Hiermit erhält man

³⁾ B. 43, 3120 [1910].

⁴⁾ B. 43, 3133 [1910]; Zusammenstellung der Ergebnisse in „Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten“, Leipzig, Akad. Verl.-Ges. [1924], S. 26 f.

⁵⁾ B. 52, 263 f. [1919].

⁶⁾ Die feinere Struktur des Carboxyls und die Winkelbildung am Sauerstoff sind dabei außer Betracht geblieben.

das bei den kr.-fl. Erscheinungen an einem umfangreichen Material experimentell erwiesene Verhältnis: den überragenden Salzfaktor bei den kr.-fl. Alkalisalzen der Carbonsäuren, die Abschwächung bei den freien Carbonsäuren und stärker noch bei den Carbonsäure-estern.

Die Theorie bietet der weiteren physikalischen Begründung keine Schwierigkeiten (astatische Verknüpfung der Kraftlinienfelder bei der Assoziation der Moleküle) und gestattet die unmittelbare Einordnung in die übrigen chemisch konstitutiven und kristallographischen Ergebnisse. Ich meine, daß nach dem Röntgen-Diagramm fester kristalliner Salze an den innerlich „komplex“ gebauten Salzen der Abstand zwischen Metall und Anion kleiner gefunden wurde als bei den stark ionisierbaren Salzen⁷⁾. Zwischen Mercurinitrat und Mercuricyanid z. B. müßte ein ähnlicher, wenn auch vielleicht nicht ganz so großer Unterschied bestehen, wie zwischen Salz und Ester, das NO₂-Ion würde vom Quecksilber räumlich weiter entfernt sein als das CN. Ich weiß nicht, ob bei den physikalischen Ausmessungen der Krystalle auf solche Beziehungen bisher hinlänglich geachtet worden ist. Der geringeren Bindungsspannung und Ionisationsfähigkeit entspricht der kleinere, der größeren Spannung und Ionisationsfähigkeit der größere Abstand. Die Unterschiede zwischen den gelben und weißen Salzen des Triphenyl-carbinols habe ich bereits früher in diesem Sinne zu deuten versucht⁸⁾.

Der andere Weg, der zu den gleichen raum-energetischen Ergebnissen führt, geht von den molekularen Addukten verschiedener Art aus, die bei den aromatischen α -ungesättigten Ketonen und auch bei Aminen auftreten. Ich habe vor vielen Jahren gezeigt, daß ein und dasselbe α -ungesättigte Keton das gleiche Säuremolekül sowohl in lockerer Bindung (A) als auch in fester Bindung (B) zu addieren vermag. Aus dem Verhalten dieser Verbindungen wurde gefolgert, daß der wesentliche Unterschied zwischen den verschiedenartigen Addukten durch den Additionsvorgang (nicht durch Salzbildung) gegeben ist⁹⁾. Was aber allgemein als Bindungsspannung definiert wurde, tritt nun bei den Addukten im besonderen als Additions-spannung zwischen den ganzen Molekülen in die Erscheinung¹⁰⁾: Man erkennt ohne weiteres die Parallele zwischen diesen Addukten verschiedener Art und den zuvor abgeleiteten Verhältnissen bei Elektrolyten und Estern: Bei den gefärbten, lockeren Säure- oder Halogen-Addukten der Art A stehen die Addenden in größerem Abstand voneinander, bewahren also ihre Eigenart, und die Kraftlinien laufen von allen Teilen der Addenden aus, doch wohl so, daß an einzelnen Stellen eine größere Dichte der Kraftlinien herrscht. Bei den farblosen, beständigeren Addukten der Art B ist dagegen der Abstand zwischen den Addenden sehr klein, und das Kraftlinienfeld liegt eng begrenzt nur über einigen wenigen Stellen des α -ungesättigten Ketons.

Die in diesen „Berichten“¹¹⁾ gegebenen schematischen Darstellungen kann ich auch heute noch gelten lassen.

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf die α -ungesättigten Phenol-ketone. Ich habe diese allen anderen vorgezogen, weil sie die Aussicht eröffnen, jene eigenartigen Beziehungen chemisch experimentell zu prüfen.

Alkalisalze der α -ungesättigten Phenol-ketone sind mehr oder weniger farbig, gelb bis rot. Früher ist für die Salze eine chinoide Struktur-

⁷⁾ Fajans, Naturwissenschaften **11**, 167 [1923]; E. Weitz, Vortrag über Komplexverbindungen, Naturforscher-Vers., Leipzig 1922.

⁸⁾ B. **37**, 2397 [1904]. ⁹⁾ B. **36**, 1470 [1903], **37**, 3364 [1904].

¹⁰⁾ „Molekül-Ionen“, B. **37**, 1646 [1904]. ¹¹⁾ B. **36**, 1488 [1903].

formel aufgestellt worden, und noch immer findet diese Formulierung Beachtung, obgleich experimentelle Beweise ebensowenig vorliegen, wie für die chinoiden Formeln bei den Säure-Addukten der α -ungesättigten Ketone und der Aminoazokörper¹²⁾. Wenn z. B. das ziegelrote Natriumsalz des *p*-Oxybenzal-acetophenons die Struktur als Chinon hätte, so sollten Abkömmlinge dieser Form



darstellbar sein. Ich erhielt bei allen Versuchen der Methylierung, Acetylierung und Benzolylierung nur die gewöhnlichen *p*-Oxybenzalderivate. Beweiskräftiger sind die gemeinsam mit H. Hiemesch¹³⁾ und K. Schönemann¹⁴⁾ durchgeführten Versuche über die Einwirkung von Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin auf das Natriumsalz und zum Vergleich auf das freie Oxy-keton. Beim Natriumsalz hätte in absol. alkohol. Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumalkoholat (um der Alkoholyse zu begegnen) das Chinon mit seinem Chinon-Carbonyl reagieren können. In Wirklichkeit treten aber Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin an die Gruppe C:C:C:O unter Bildung von Pyrazolin- bzw. Isoxazol-Derivaten. Das fragile Chinon-Carbonyl läßt sich nicht nachweisen.

Das mit dem *p*-Oxybenzal-acetophenon isomere Benzal-*p*-oxyacetophenon gibt ein orange-farbiges Natriumsalz; dieses ist auch in Lösungen weniger rot als das der Oxybenzalverbindung. Im allgemeinen ist die Farbe nach Rot hin lebhafter bei Salzen derjenigen Oxyverbindungen, welche das Hydroxyl im Benzalrest enthalten. Auch das Natriumsalz des *p*-Oxy-zimtsäure-methylesters ist gelb, während die Alkalisalze des *p*-Oxy-benzoesäure-esters und des *p*-Oxy-acetophenons weiß aussehen. Von diesen farblosen Alkalisalzen geht die Reihe kontinuierlich über zu den gelben Salzen des Oxy-zimtsäure-esters und Benzal-*p*-oxyacetophenons, dann zu den orangen des *p*-Oxybenzal-acetophenons und endlich zu den intensiv-roten Bis-oxybenzal-Verbindungen. Durch Alkylierung und Acylierung geht die Färbung der Phenole nach Weiß hin zurück, so daß gelborange Phenole hellgelbe Ester, und gelbe Phenole nahezu weiße Ester liefern. Wie bei Carbonsäuren die krystallinisch-flüssigen Eigenschaften, so nehmen die Färbungen bei den Phenol-ketonen ab in der Richtung: Alkalisalz \rightarrow Phenol \rightarrow Ester, doch ist der Unterschied zwischen dem Phenol und seinem Ester oft nicht groß¹⁵⁾. Nicht der geringste Grund liegt vor, zwischen den weißen, gelben und roten Phenolen, Salzen oder Estern eine Strukturverschiedenheit in gewöhnlichem Sinne anzunehmen. Wenn z. B. bei den *p,p'*-Dioxyketonen (*p,p'*-Dioxy-dibenzalacetone, -cyclopentanone und -cyclohexanone) eine chinoide Umlagerung durch die Salzbildung zustande käme, so könnte diese nur einseitig erfolgen und müßte die Bildung eines durch seine Farbe besonders auffälligen Mononatriumsalzes begünstigen, z. B.



¹²⁾ B. 56, 1229 [1923]. ¹³⁾ Dissertat., Halle 1907.

¹⁴⁾ Dissertat., Halle 1923.

¹⁵⁾ Die Alkalisalz-Bildung kann bei einigen Carbonsäuren auch entfärbend wirken: die gelbe Cinnamyliden-malonsäure und einige ähnliche Säuren geben mit 2 Äquiv. Alkali farblose Salze. Der Farbumschlag ist so scharf, daß er titrimetrisch sichtbar wird.

Ich fand aber im Widerspruch hiermit, daß die Bildung der carminroten Dinatriumsalze vorherrscht. Das Mononatriumsalz des *p*-Oxybenzal-anisal- β -methylcyclohexanons ist gelb; das Dinatriumsalz des Bis-*p*-oxybenzal- β -methylcyclohexanons ist rot. Die Farbe wird durch die zweifache Alkalisalzbildung und Kohlenstoff-Doppelbildung an den 2 *p*-Oxybenzalresten gesteigert, aber nicht durch eine Chinon-Umlagerung.

Wenn das Wort „Halochromie“ irgendwo am Platze ist, so bei dem Farbumschlag der Phenole durch Alkalien unter Salzbildung. Bei den Säure-Addukten aber existieren jene farbigen, angeblichen Salze aus Ketonen gerade am wenigsten in wäßriger Lösung, wo der angebliche Salzzustand am besten entwickelt sein müßte. Die Existenz farbiger Addukte mit Brom beweist, daß der Wasserstoff der Säure nicht durchaus erforderlich ist für die Färbung¹⁶⁾. Außer der Addukten-Färbung kommt auch eine Addukten-Entfärbung vor bei zahlreichen Amino-nitro-verbindungen, *p*-Nitrobenzyl-benzidin, *p*-Diäthylamino-*p'*-nitro-biphenyl u. a., deren Vereinigung mit Säuren unter Entfärbung verläuft¹⁷⁾.

Die freien Phenole, ihre Alkalisalze und ihre Acyl- und Alkylderivate haben dieselbe Struktur, sind jedoch energetisch verschieden. Es fragt sich nun, ob die bei den Salzen etwa vorhandene große Bindungsspannung zwischen Alkalimetall und Phenol-Sauerstoff weiterhin experimentell bemerkbar wird. Hier ist meiner Ansicht nach von ausschlaggebender Bedeutung, daß die Natriumsalze der α -ungesättigten Phenol-ketone sowohl an der Kohlenstoff-Doppelbindung, als auch am Carbonyl in ihrem Additionsvermögen bedeutend schwächer auftreten als die entsprechenden freien Phenole und deren Alkylderivate. Schon der *p*-Oxy-benzaldehyd selbst ist in alkalischer Lösung (auch in Natriumalkoholat-Lösung) sehr viel reaktionsträger als in Eisessig-Lösung (und Halogenwasserstoff) und steht in alkalischer Lösung bei Kondensationsreaktionen oft weit hinter Benzaldehyd oder Anisaldehyd zurück. Bringt man z. B. β -Methyl-cyclohexanon unter gleichen Bedingungen mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und *p*-Oxy-benzaldehyd in alkalisch-alkoholischer Lösung (bei letzterem unter besonderem Zusatz von 1 Äquivalent Alkali für das HO) zusammen, so ist beim Oxy-aldehyd nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur kaum eine Spur eines α -ungesättigten Ketons nachweisbar, während die beiden anderen Aldehyde 80—95% Ausbeute geben. Andererseits ist das Bis-*p*-oxybenzal-methylcyclohexanon ebenso wie die übrigen ungesättigten Phenol-ketone in salzsaurer Lösung sehr leicht zu gewinnen, und es ist auch, wenn einmal gebildet, in wäßrig- oder alkoholisch-alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur sehr beständig. Durch heiße wäßrige Alkalilauge werden *p*-Oxybenzal-ketone gespalten in *p*-Oxy-benzaldehyd und Keton, *p*-Oxybenzal-acetophenon z. B. in *p*-Oxy-benzaldehyd und Acetophenon.

Als typischen Addenden für die α -C-Doppelbindung erwähne ich den Natrium-Malonester. Sehr gut ließ sich zeigen, wie das Natriumsalz des *p*-Oxybenzal-acetophenons unter den gleichen für Benzal-acetophenon und Anisal-acetophenon erprobten Bedingungen kaum Natrium-Malonester addiert, und wie auch im Natriumsalz des *p*-Oxy-zimtsäure-esters das Additionsvermögen der C-Doppelbindung geschwächt ist¹⁸⁾. Für Carbonyl

¹⁶⁾ A. 341, 43 [1906].

¹⁷⁾ Walter Boehme, Dissertat., Halle 1922; Heinrich Hoffmann, Dissertat., Halle 1923.

¹⁸⁾ A. 341, 56 [1906].

und α -C-Doppelbindung des *p*-Oxybenzal-acetophenons ist ferner charakteristisch, daß Phenyl-hydrazin mit dem Natriumsalz in absol. alkohol. Lösung träger reagiert als in essigsaurer Lösung. Wesentliche Unterschiede zeigen sich auch bei Belichtung der Ketone in Gegenwart von Uranylsalzen; hier, wo sonst die α -C-Doppelbindung in Tätigkeit tritt¹⁹⁾, sind die *p*-Oxybenzal-ketone äußerst beständig.

Die Versuche beweisen, daß das Hydroxyl bzw. Metalloxyd in den Phenol-ketonen bzw. deren Salzen mit der α -C-Doppelbindung und dem Carbonyl in stark reaktivem Zusammenhang steht.

Mit Hilfe der krystallinisch-flüssigen Beziehungen ist ein Einblick in die Verhältnisse kaum möglich, denn die *p*-Oxybenzal-ketone, viel mehr noch ihre Alkalisalze, zersetzen sich beim Erhitzen oder Schmelzen. Immerhin ließen sich in einigen Fällen, wo wenigstens die freien *p*-Phenol-ketone und ihre Ester unzersetzt schmelzen (Bis-oxybenzal- β -methylcyclohexanon, Anisal-*p*-oxybenzal- β -methylcyclohexanon), schwach kr.-fl. Eigenschaften bei den Estern, aber nicht bei den freien Phenol-ketonen nachweisen. Demnach kann der Abstand zwischen Wasserstoff und Sauerstoff des Phenol-Hydroxyls in Übereinstimmung mit den nachweislich schwach sauren Eigenschaften der freien Phenole nur klein sein.

Zwischen den sauren Funktionen der ungesättigten Phenol-ketone und denen der aromatischen Carbonsäuren besteht ein Unterschied, welcher abgesehen von der „Stärke“ der Säuren und der Farbe der Salze u. a. auch durch das Verhalten beim Schmelzen zu kennzeichnen wäre. Die theoretische Betrachtung liefert hier folgende Stützen:

1. Bei der aromatischen Carbonsäure steht der positive Kohlenstoff des Carboxyls, bei dem Phenol der negative Sauerstoff des Hydroxyls mit dem Benzolkern in unmittelbarer Bindung, daher müssen die Benzolkerne in ihrer Art bei beiden verschieden sein; 2. der Wasserstoff des Carboxyls steht vornehmlich mit dessen Sauerstoff mittels eines dichten und langen Kraftlinienfeldes in Beziehung, während der Wasserstoff des Phenol-Hydroxyls seine Kraftlinien über Benzolkern, α -C-Doppelbindung und Keton-Carbonyl zu zerstreuen und weit zu verteilen scheint; 3. bei den Alkalisalzen wird der Gegensatz gesteigert, bleibt aber bei dem Salz der Carbonsäure zwischen Alkalimetall und Sauerstoff des Carboxyls ziemlich begrenzt, während bei den Salzen der Phenole sich vom Metall zum Phenol-Sauerstoff, zu dem Benzolkern und zur Gruppe C:C:O ein umfangreiches Kraftlinienfeld ausbreitet, dessen größte Dichte etwa zwischen Alkalimetall und Phenol-Sauerstoff gelegen ist. Bei den Phenolen ist das Kraftlinienfeld vorwiegend nach der Breite, bei den Carbonsäuren nach der Länge entwickelt. Die Färbung steht vielleicht im Zusammenhang mit dem größeren Umfang des Kraftlinienfeldes bei den Phenolen.

Beinahe die gleichen Verhältnisse wie für die Phenol-ketone gelten für die *p*-Oxyazoverbindungen, deren Struktur mit Rücksicht auf die Chinon-Formulierung zuletzt von P. Jacobson kritisch erläutert wurde²⁰⁾.

Addukte der α -ungesättigten Phenol-ketone mit Halogenwasserstoff.

Die Oxy-ketone geben mit Säuren sehr leicht Addukte der Art A, die gegen Alkohol und zuweilen sogar gegen Wasser ziemlich widerstandsfähig sind. Zumal Hydrobromide des Bis-oxybenzal-cyclohexanons erfordern zur vollständigen Zerlegung Wasser von 40–80°, während die entsprechenden Hydrobromide des Bis-oxybenzal-cyclopentanons mit Wasser von 15° leicht gespalten werden. Da ersteres Keton die schwächere, letzteres Keton die stärkere Säure ist, so entsprechen der schwächeren Säure

¹⁹⁾ P. Prätorius, Dissertat., Halle 1909; Prätorius und Korn, B. 43, 2744 [1910].

²⁰⁾ B. 36, 4093 [1903].

die stärkeren aminischen Eigenschaften. B-Addukte mit Halogenwasserstoff bilden sich hier überhaupt nicht, was mit der Steigerung der Stabilität der A-Addukte offenbar im Zusammenhang steht.

Man darf annehmen, daß jenes umfangreiche, über der Gruppe C:C:C:O und über dem Benzolkern mögliche Kraftlinienfeld sich bei der Addition dem Säuremolekül zuwendet; es erzeugt unter Mitwirkung des Phenol-Hydroxyls einen hohen Spannungszustand von anderer Richtung und Intensität als bei den Alkalisalzen. Der Übergang in den niederen Spannungszustand der B-Addukte wird um so mehr erschwert, je umfangreicher und gewaltiger der Spannungszustand der Art A sich entwickelt hat, oder mit anderen Worten, je größer der räumliche Abstand ist zwischen Säure und Phenol-ke-ton.

Die Addukten-Färbungen sind nicht von derselben Art wie die Färbungen der Alkalisalze, wenn auch bei Monoxy-ke-tonen die Lösungen in konz. Schwefelsäure einen ähnlichen rot-orangen Farbton haben können wie die Alkalisalze. Bei den Bis-oxybenzal-ke-tonen stehen z. B. den roten Dinatriumsalzen schwarz-violette A-Hydrohaloide gegenüber.

Da das *p,p'*-Dioxy-dibenzalaceton in Lösungen nach Zincke²¹⁾ und Mühlhausen²²⁾ vornehmlich 1 Mol. Halogenwasserstoff addiert, so hat man hierin einen Beweis für die sogenannten „basischen“ Eigenschaften des Carbonyls oder dessen Sauerstoff gesucht. Ich ließ gasförmigen Halogenwasserstoff auf das trockene Oxy-ke-ton einwirken und fand, daß es bei 0° ebenso wie andere zweifach α -ungesättigte Ketone 2 Mol. Halogenwasserstoff A aufnehmen kann.

Will man sich von dem energetischen Bau der Säure-Addukte A ein Bild entwerfen, so könnte man den Wasserstoff der Säure in besondere Beziehung zum Keton bringen und das Anion der Säure weit außerhalb dieses Bildes hauptsächlich an den Wasserstoff stellen. Berücksichtigt man indessen, daß der positiv-negative Gegensatz im Keton unzweifelhaft von Bedeutung ist, die Gruppe $\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{C}}:\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{O}}$ nachgewiesenermaßen dem Carboxyl $\overset{+}{\text{H}}:\overset{-}{\text{O}}:\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{O}}$ entspricht²³⁾, und daß der Abstand zwischen Wasserstoff der Säure und Säure-Anion sehr groß sein kann, so kommt man zu einer Formel, bei der der Wasserstoff mit den negativen Atomen und das Halogen in weiterem Abstand davon mit den positiven Atomen oder Angriffsstellen des Moleküls $\overset{+}{\text{H}}:\overset{-}{\text{O}}:\overset{+}{\text{C}}(\overset{-}{\text{C}} = \overset{+}{\text{C}})\overset{-}{\text{Bz}}:\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{C}}(\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{O}})\dots$ in Beziehung getreten sein mag. Das Dichtemaximum der Kraftlinien könnte sich über dem Carbonyl und der α -C-Doppelbindung befinden, ist aber wohl veränderlich. Hiernach wird begreiflich, wie bei tieferen Temperaturen auch 3, 4 und mehr Moleküle Halogenwasserstoff der Art A an α -ungesättigte Ketone (und ebenso an Aminoazoverbindungen) herantreten können²⁴⁾.

Die grünen und gelben Formen der Bis-*p*-oxybenzal-ke-tone.

Zincke und Mühlhausen²⁵⁾ haben zuerst eine grüne und eine gelbe Form des *p,p'*-Dioxy-dibenzalacetons entdeckt. Ich fand grüne und gelbe Formen beim Bis-*p*-oxybenzal-cyclopentanon-, -cyclohexanon und - β -methylcyclohexanon. Die grünen Formen entstehen bei der Zerlegung der farbigen A-Hydrohaloide mit Wasser, die gelben Formen bei der Ausfällung der Oxyketone aus alkalischer Lösung mit Essigsäure oder Kohlensäure. Ihre Stabilitätsverhältnisse sind außerordentlich verschieden: das grüne Dioxy-dibenzalaceton gibt mit Alkohol, Aceton, Eisessig u. a. grüne Lösungen, welche beim Stehen bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen eine gelbbraune Farbe annehmen. Die grünen Dioxy-Ringketone

²¹⁾ B. 36, 129 [1903], 38, 753 [1905]. ²²⁾ Dissertat., Marburg 1904.

²³⁾ A. 320, 66 [1901]. ²⁴⁾ B. 37, 1644 [1904]. ²⁵⁾ B. 36, 129 [1903].

verwandeln sich schon beim Versuch, sie mit indifferenten Medien aufzulösen, in die gelben Formen und geben alsbald gelbe oder gelbbraune Lösungen. Aus solchen Lösungen des Bisoxybenzal-cyclohexanons krystallisiert beim Abdunsten oder Erkalten bald die grüne, bald die gelbe Form; oft erscheinen beide nebeneinander. Auf Zusatz von Wasser zu den Lösungen in Alkohol fallen gewöhnlich die gelben Formen aus. Die trockenen grünen Präparate sind zuweilen wochenlang bei Zimmertemperatur haltbar, gehen aber beim Erwärmen rasch in die gelben Formen über, welche dann beim weiteren Erhitzen (unterhalb des Zersetzungspunktes) und auch beim Erkalten (-65°) stabil sind. Nach wochenlangem Aufbewahren werden einige gelbe Präparate grünlich. Mit Alkalilauge entstehen aus den gelben oder grünen Formen gleich schnell die gleichen rotorangen Lösungen der Salze. Mikroskopisch erscheinen die grünen Krystalle nicht einheitlich, sondern mehr oder weniger von gelben Streifen durchwachsen; das Verschwinden der grünen Färbung in der Wärme sieht nicht aus wie eine Verwandlung dimorpher Modifikationen: die gelbe Form wächst nicht über die grünen Krystalle hin, sondern die grüne Färbung verschwindet allmählich, meist ohne besondere Bewegung der Krystalle und ohne wesentliche Änderung der Doppelbrechung²⁶⁾. Mit der Korngröße läßt sich die verschiedene Färbung nicht in Zusammenhang bringen, denn obgleich die grünen Formen oft in größeren Krystallen erhalten wurden als die gelben, so gelang es doch auch, gelbe Produkte in ebenso entwickelten Blättchen oder Nadeln abzuscheiden wie die grünen Formen. Krystallwasser ist in beiden Präparaten nicht vorhanden, und nach dem Auswaschen der grünen Formen mit Wasser enthielten sie auch nicht einmal Spuren von Halogenwasserstoff, der von dem Hydrohaloid herrührend die grüne Färbung hätte verursachen können.

Es galt nun, die Präparate unter Bewahrung ihrer Eigenart chemisch in Tätigkeit zu setzen. Zunächst versuchten wir die Acetylierung mit einer kleinen, zur Lösung unzureichenden Menge Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur und fanden beträchtliche Unterschiede zwischen den gelben und grünen Präparaten. Die größere oder geringere Reaktionsfähigkeit der Formen ließ sich indessen daraus nicht ableiten, weil das Dioxy-dibenzalaceton sich gerade umgekehrt wie die Dioxydibenzalringketone verhielt. Bei den Oxybenzal-Ringketonen wurden die grünen Formen viel langsamer acetyliert als die gelben, wahrscheinlich, weil nur letztere mit dem Essigsäureanhydrid in Lösung gehen. Andererseits wurde das grüne Dioxy-dibenzalaceton rascher acetyliert, weil es in Essigsäureanhydrid löslicher ist als das gelbe. Beide geben bei der Acetylierung die gleichen Diacetyl-derivate, die bei den Ringketonen monotrop kr.-fl. sind, was mit der Struktur normaler *para*-Disubstitutionsprodukte übereinstimmt. Mit der Acylierung oder Alkylierung verschwindet die Fähigkeit der *p*-Bis-oxybenzal-ketone, in den verschiedenfarbigen Formen aufzutreten; diese fehlen bisher auch bei Mono-*p*-oxybenzal-ketonen, bei Mono- oder Di-salicylal- sowie bei *m*-Oxybenzal-Verbindungen.

Nicht unwesentlich sind vielleicht die Differenzen, die sich beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff (bzw. Bromwasserstoff)

²⁶⁾ Wirkliche Dimorphie habe ich bei festen *p*-Oxybenzalverbindungen mehrfach beobachtet: solche Formen sehen heller oder dunkler gelb aus, und sie gehen in der Wärme wachsend ineinander über.

über die trockenen, gepulverten gelben und grünen Präparate bei 0° bis 20° einstellten. Es gelingt beim Bisoxybenzal-cyclopentanon, durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen über P_2O_5 gelbe Präparate herzustellen, die den Halogenwasserstoff beim Überleiten so gut wie nicht aufnehmen und rein gelb im Halogenwasserstoff-Strom bleiben, während die ebenso getrockneten grünen Präparate unter den gleichen äußeren Bedingungen sich momentan dunkelblau-schwarz färben. Durch Zusatz einer sehr kleinen Menge Eisessig oder Alkohol (Einhängen eines mit diesen benetzten Filtrierpapierstreifens in das Reaktionsgefäß) ließen sich die gelben Formen für den Halogenwasserstoff aktivieren; sie färben sich dann sofort schwarz und nehmen 2 Mol. Halogenwasserstoff auf. Durch solche Aktivierungserscheinungen wurden die vergleichenden Versuche ebenso sehr erschwert als durch den Umstand, daß in vielen Fällen grün-gelbe Mischformen vorlagen.

Auf Grund der Versuche kann man noch nicht sagen, wie der Unterschied zwischen den gelben und grünen Formen eigentlich zustande kommt. Stereoisomerie halte ich für ausgeschlossen. Die Meinung, daß die grünen Formen dimolekulare Addukte seien, konnte nicht aufrecht erhalten werden, weil grüne Addukte sonst in keiner Weise aus den gelben α -ungesättigten *p*-Oxyketonen mit anderen Phenolen, Oxyketonen oder *p*-Oxybenzaldehyd, auch nicht nach der Aktivierung mit etwas Salzsäure darzustellen waren. Das grüne Dioxy-dibenzalacetone hat in Phenol-Lösung das einfache Mol.-Gewicht. Zu Gunsten der von Zincke angeführten Chinon-Formel für das grüne Keton $O:C_6H_4:CH.CH_2.CO$. läßt sich irgend welche Chinon-Reaktion nicht nachweisen. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich für möglich hinstelle, daß die grünen Formen gleichsam die freien Radikale der farbigen Säure-Addukte sind. Die bei der Addition des Halogenwasserstoffs oder bei der Synthese der A-Addukte eintretende Richtungsänderung der Kraftlinien bedingt innerhalb des Oxyketon-Moleküls eine Verschiebung und andersartige Verteilung der Energie, deren Erhaltung bei der Addenden-Dissoziation der Hydrohaloide und bei der Fortnahme des Halogenwasserstoffs durch die Symmetrie des Moleküls der Bisoxybenzalverbindungen begünstigt werden könnte. Die grünen und gelben Verbindungen würden dann nicht strukturisomer, sondern ähnlich wie die Addukte A und B energetisch isomer sein.

Beschreibung der Versuche.

α-Ungesättigte Phenol-ketone, ihre Acyl- und Alkyl-Derivate.

(Bearbeitet mit Heinrich Hiemesch, Karl Schoenemann, Walther Schade und Karl Kunze.)

p-Oxybenzal-acetophenon

wurde nach v. Kostanecki und Bablich²⁷⁾ durch Kondensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit Acetophenon in alkohol. Natronlauge dargestellt; gelbe Schüppchen aus Benzol; Schmp. 182—183°. Die Lösung in wäßriger Alkalilauge ist dunkelgelb, in Natriumalkoholat-Lösung orangerot, in konz. Schwefelsäure orange.

Das Natriumsalz scheidet sich aus konz. Lösung mit Natriumalkoholat als ziegelroter, körnig krystalliner Niederschlag aus; gewaschen mit Mischung gleicher Volume absol. Alkohols und Äthers, zuletzt mit trockenem Äther; Zusammensetzung $C_{15}H_{11}O_2Na$ (vergl. S. 136).

²⁷⁾ B. 29, 233 [1896].

Das rote Ammoniumsalz fällt aus beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzol-Lösung des Ketons; an der Luft unbeständig.

Methylierung: Einwirkung von Jodmethyl auf das trockene Natrium-salz, Schütteln der alkalischen Oxyketonlösung mit Dimethylsulfat ergeben *p*-Anisal-acetophenon, Schmp. 76°, krystallisiert aus Petroläther; Dibromid, Schmp. 140°, krystallisiert aus Essigester; nicht kr.-fl.

Acetylierung durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Essigsäure-anhydrid gibt das fast weiße Acetoxybenzal-acetophenon, identisch mit der durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf festes Oxy-keton erhaltenen Acetylverbindung²⁸⁾; Schmp. 130°; nicht kr.-fl.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.7, H 5.3. Gef. C 76.6, H 5.4.

Benzoylierung in alkalischer Lösung des Oxy-ketons mit Benzoylchlorid; Benzoyloxybenzal-acetophenon, weiße, glänzende Blättchen aus Alkohol; Schmp. 104—105°; nicht kr.-fl.; in konz. Schwefelsäure orangegelbe Lösung.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber. C 80.5, H 4.9. Gef. C 80.4, 79.9, H 5.0, 5.0.

Spaltung durch Kochen von 2 g Oxy-keton mit 28 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1.17) eine Stunde unter Rückfluß; Acetophenon mit Wasserdampf vom Oxy-benzaldehyd getrennt; beide als Phenyl-hydrazone identifiziert.

Verbindung mit Phenyl-hydrazin a) in Lösung von 1 g Natrium, 20 ccm absol. Alkohol, dazu Lösung von 2 g Oxy-keton und 1 g Phenyl-hydrazin in 10 ccm absol. Alkohol; Mischung 8 Stdn. auf 50—60° erwärmt. Abscheidung des Pyrazolins²⁹⁾ mit Wasser und Essigsäure; goldglänzende Blättchen aus Alkohol-Wasser; Schmp. 146°. Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün, färbt sich mit Nitrit oder Chromat blau. Lösung in Alkohol fluoresciert blau, färbt sich mit Eisenchlorid braun.

$C_{21}H_{18}ON_2$. Ber. C 80.3, H 5.7, N 8.9. Gef. C 79.1, H 6.3, N 9.1, 8.9.

b) 3 g Oxyketon, 1.5 g Phenyl-hydrazin in 20 ccm Eisessig 4 Stdn. im Wasserbad erhitzt. 3.5 g Pyrazolin krystallisieren beim Erkalten aus. Schmp. 146°; identisch mit a). Gef. C 79.7, H 6.2.

Reduktion in wäßrig-alkalischer Lösung oder besser in alkohol. Lösung unter Zusatz von Salmiak mit Natrium-amalgam bei 20°, bis orange Farbe in schwach gelb übergegangen ist. Vorübergehend entsteht kirschrote Lösung; flockiger harziger Niederschlag; mit Salzsäure neutralisiertes Filtrat im Vakuum eindampfen; lange, weiße Nadeln; Schmp. 81—83°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Benzol; etwas löslich in Wasser; alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach bräunlich; Krystalle färben sich mit konz. Schwefelsäure purpurrot; Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_2$ oder $C_{15}H_{16}O_2$. Gef. C 78.8, 79.3, H 6.7, 7.2; Mol.-Gew. in Naphtalin-Lösung 217; reagiert nicht mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung. Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid-Natriumacetat gibt Öl, anscheinend Diacetylverbindung; gef. 28.6% CH_3CO .

Benzal-*p*-oxyacetophenon

ist von Kostanecki³⁰⁾ eingehend untersucht worden und diente auch zur Darstellung des orangegelben Mononatriumsalzes. Die hellgelbe Acetylverbindung schmilzt bei 90°; Benzoylverbindung, gelbliche Blättchen aus Alkohol, Schmp. 142°; beide nicht kr.-fl.

²⁸⁾ B. 29, 236 [1896].

²⁹⁾ vergl. Knorr, B. 21, 1210 [1888], 26, 100 [1893].

³⁰⁾ B. 32, 1924 [1899].

p-Oxybenzal-*p*-oxyacetophenon

aus *p*-Oxy-benzaldehyd und *p*-Oxy-acetophenon in alkalisch-alkohol. Lösung oder besser durch Sättigen der absol. alkohol. Lösung mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung. Schwarzblaues A-Hydrochlorid mit wenig Alkohol waschen und mit Wasser zerlegen; gelbe verfilzte Nadeln aus Wasser; Schmp. 197°. Konz. Schwefelsäure gibt rotes Addukt.

$C_{18}H_{12}O_3$. Ber. C 75.0, H 5.0. Gef. C 75.0, 75.2, H 5.3, 5.1.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Natriumacetat; gelbliche kleine Nadeln aus Alkohol; Schmp. 126°; nicht kr.-fl.

Benzoylierung mit Alkalilauge-Benzoylchlorid; gelbliche Nadeln aus Benzol-Alkohol; Schmp. 183°; bildet Sphärokrystalle, 2 feste Formen, von denen eine nur aus stark unterkühlten Tröpfchen entsteht; nicht kr.-fl.

p-Oxybenzal-*p*-methoxyacetophenon,

dargestellt aus *p*-Oxy-benzaldehyd und *p*-Acetyl-anisol in alkalisch-alkohol. Lösung oder besser durch Sättigen der Lösung in der 10-fachen Menge absol. Alkohols mit Chlorwasserstoff; ausgefälltes rotes A-Hydrochlorid mit Wasser zerlegen. Lange gelbe Nadeln aus verd. Alkohol; Schmp. 180°; färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelrot.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.6, H 5.5. Gef. C 75.8, H 5.8.

Acetylverbindung, lange, nahezu weiße Nadeln aus Alkohol; Schmp. 144°. Benzoat, weiße, kleine Nadeln aus Alkohol; Schmp. 141°; beide nicht kr.-fl.

p-Methoxybenzal-*p*-oxyacetophenon,

dargestellt aus 10 g Anisaldehyd, 10 g Oxy-acetophenon in 100 ccm Alkohol und 5 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser. Nach 1—2-tägigem Stehen durch Abdunsten erhaltenes Natriumsalz mit verd. Salzsäure zerlegen; auch durch Kondensation in alkohol. Lösung mit Chlorwasserstoff dargestellt; Oxy-keton aus Alkohol umkrystallisieren; gelbe, kleine Nadeln aus Alkohol; Schmp. 188—190°; nicht kr.-fl.; konz. Schwefelsäure gibt rotes Addukt und gelbrote Lösung; das A-Hydrochlorid sieht hellrot aus.

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 75.6, H 5.5. Gef. C 75.2, H 5.3.

Acetylverbindung, gelbliche Nadelchen aus Alkohol; Schmp. 101°.

Benzoylverbindung, gelbliche Nadelchen aus Alkohol; Schmp. 154°.

p, p'-Dioxy-dibenzalaceton.

Bei der Darstellung der gelben und grünen Form nach Zincke und Mühlhausen ist die Natur des Lösungsmittels nicht ohne Einfluß, auch die Dauer der Einwirkung des Halogenwasserstoffs scheint nicht belanglos zu sein.

a) Gelbe Form in absol. alkohol. Lösung und trocknes HCl-Gas; blauschwarzes Monohydrochlorid sofort filtriert und mit kaltem Wasser zerlegt ergibt gelbgrüne Masse; Mischung beider Formen.

b) Dieselbe alkohol. Lösung und HCl-Gas (wie a) nach 18-stdg. Stehen ergibt dunkelgrünen Niederschlag mit Wasser, der auch bei tagelangem Stehen unter Wasser grün bleibt.

c) Gelbe Form in Eisessig-Lösung und trocknes HCl-Gas; blauschwarzes Monohydrochlorid sofort mit Wasser zerlegt, führt zu rein gelben Krystallen.

d) Dieselbe Lösung in Eisessig und HCl-Gas (wie c) nach 18 Stdn. mit Wasser; rein gelbe Krystalle.

e) Entsprechende Fällungen mit Aceton und rauchende wäßrige Salzsäure ergaben bei der Zerlegung mit Wasser gelbgrüne Mischungen und nach 18-stdg. Stehen grüne Niederschläge.

f) Ähnlich wie c und d in Eisessig-Lösung, doch mit HBr-Gas; blauschwarzes Monohydrobromid sofort mit Wasser gespalten, liefert nur die gelbe Form; nach 18 Stdn. zeigen sich daneben auch grünliche Flocken,

g) Blauschwarzes Hydrochlorid aus alkohol. Lösung wurde 48 Stdn. über konz. Schwefelsäure getrocknet, dann ein Teil mit eiskaltem, anderer Teil mit kochendem Wasser zerlegt; in beiden Versuchen entstand die grüne Form; ebenso nach 14-tägigem Aufbewahren des trocknen schwarzen Hydrochlorids.

Monohydrochlorid $C_{17}H_{14}O_3$, HCl. Ber. HCl 12.07.

Gef. 11.7 (aus Alkohol und HCl-Gas gefällt, 48 Stdn. getrocknet über konz. Schwefelsäure).

Gef. 11.0 (dasselbe nach 14-tägigem Stehen über konz. Schwefelsäure).

Gef. 11.4, 11.2, 10.5 (aus Aceton und wäßrige rauchende Salzsäure).

Monohydrobromid $C_{17}H_{14}O_3$, HBr. Ber. HBr 23.3.

Gef. 24.0, 23.9 (aus Aceton und wäßrige rauchende HBr-Lösung).

Die Lösungen der grünen Form sehen grün, die Lösungen der gelben Form gelb aus (Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; aus den Lösungen fällbar mit Wasser oder Petroläther). Bei 18° waren nach 1/2-stdg. Schütteln in 100 ccm Methylalkohol 4.74 g der grünen und 5.0 g der gelben Form, in 100 ccm Essigester 3.91 g der grünen und 4.67 g der gelben Form gelöst. Präparate der grünen Form, die länger als 2–3 Tage im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt wurden, zeigten in ihrer Löslichkeit wesentliche Änderungen (Löslichkeit in Essigester nimmt ab), obgleich äußerlich die Präparate unverändert grün aussahen. Die gelbe Form ist unbegrenzt haltbar. Die frischen grünen Lösungen verlieren in der Kälte allmählich je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger rasch ihre Farbe, werden dunkel gelb oder gelbbraun unter Bildung der gelben Form: mit Essigester erfolgte die Verwandlung bei Zimmertemperatur nach 20–30 Min., mit Aceton rascher als mit Alkohol; mit Eisessig dauerte die Verwandlung 1–1 1/2 Stdn.; durch Erwärmung der grünen Lösungen wird die Verwandlung stark beschleunigt. Ziemlich beständig erwiesen sich Lösungen der grünen Form in Cyclohexanol und Phenol, sodaß mit letzterem Lösungsmittel Mol.-Gew.-Bestimmungen ausführbar erschienen. Grüne Form, $C_{17}H_{14}O_3$, ber. Mol.-Gew. 266; gef. 236, 240. Die Lösungen der grünen und gelben Form in konz. reiner Schwefelsäure sehen beide gleichmäßig purpurrot aus.

Verhalten des *p, p'*-Dioxy-dibenzalacetons gegen Essigsäureanhydrid.

Je 0.5 g der grünen und gelben Form (fein gepulvert, im Vakuum getrocknet) blieben mit je 4 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid benetzt und verschlossen zehn Tage bei 15–20° stehen; grünelgelbe Mischung der gelben Form war gelbbraun krystallinisch erstarrt; schwarzgrüne Mischung der grünen Form färbte sich dunkel braun und blieb lange breiartig. Am elften Tage wurde jede der Mischungen mit viel kaltem Wasser durchgeschüttelt und nach eintägigem Stehen filtriert. Beim Waschen mit stark verd. Sodalösung lief das Filtrat der grünen Form nur schwach rot gefärbt ab, während das der gelben Form durch unverändertes Dioxy-ke-ton stark rot gefärbt aussah und erst nach langem Waschen mit Sodalösung fast farblos wurde. Von der grünen Form waren nach dem Trocknen und Wägen des Rückstandes der Diacetylverbindung 84%, von der gelben Form nur 29% acetyliert. Eine Wiederholung des Versuchs ergab nach 4-wöchiger Dauer der Acetylierung bei der grünen Form 96% und bei der gelben Form 20% Diacetat. Diese Differenzen stehen wohl hauptsächlich mit der verschiedenen Löslichkeit der beiden

Formen in Essigsäure-anhydrid im Zusammenhang: 100 ccm Essigsäure-anhydrid lösten nämlich bei 18–19° ($\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln) 5.13 g der grünen Form und nur 1.22 g der gelben Form auf. Allerdings waren die Unterschiede in der Acetylierungsgeschwindigkeit auch bei Lösungen bemerkbar.

Sehr überraschend war die Beobachtung, daß die frisch dargestellte grüne Form in überschüssigem Essigsäure-anhydrid (50–100fache Menge) mit dunkel violett-blauer Farbe löslich ist³¹⁾, während die gelbe Form wie gewöhnlich eine rein gelbe Lösung gibt. Wird man in den blauen Lösungen Addukte der Art A mit Essigsäure-anhydrid annehmen dürfen, so zeigt doch der Verlauf der Reaktion ein viel verwickelteres Bild. Die blaue Lösung beginnt nach einigen Minuten ihre Farbe zu ändern, wird mehr und mehr rotstichig-violett und schließlich nach einigen Stunden dauernd hell violett-rot. Demselben Farbton strebt die hell gelbe Lösung der gelben Form zu nach vorübergehender Gelb-Orange-Färbung. Beide Lösungen sind schließlich in der rosa-roten Farbe gleich, welche keinesfalls von der Diacetylverbindung her stammt, die sich in Essigsäure-anhydrid mit beständiger hellgelber Farbe auflöst. Verschiedene Diacetate werden sonst nicht erhalten. Die gelbe und grüne Form des Dioxy-ketons geben ein und dieselbe Diacetylverbindung; Schmp. 166°; nicht kr.-fl.

Durch fraktionierte Fällung mit Wasser (Zusatz von wenig Wasser zur rosaroten Essigsäure-anhydrid-Lösung) gelingt es vor der Fällung der bekannten Diacetylverbindung einen bräunlichen Niederschlag in sehr geringer Menge abzuscheiden (Schmp. unscharf gegen 100°), der als Träger der Färbung gelten muß, der aber leider kaum umkrystallisiert und gereinigt werden konnte (Lösung in Essigester mit Benzol fällen). Er ist in Alkohol, Aceton und Essigester mit orange-roter Farbe löslich. Er gibt mit Essigsäure-anhydrid eine intensiv violett-rote Lösung, deren Farbe bei kurzem Aufkochen bestehen bleibt, dann aber nach einigen Minuten in Gelb übergeht. In kalter Sodaauslösung ist er schwer löslich, und von kochender Sodaauslösung wird er gespalten. Das aus der roten alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd gefällte Produkt hatte einige Ähnlichkeit mit dem ursprünglichen Dioxy-keton, doch lag der Schmelzpunkt tiefer (gegen 200°).

Belichtung des *p, p'*-Dioxy-dibenzalacetons bei Gegenwart von Uranylacetat.

Beide Formen des Dioxy-ketons erwiesen sich als auffallend beständig gegen Belichtung. Je 1.5 g Dioxy-keton wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert, mit einer Lösung von 2.5 g Uranylacetat in 10 ccm Eisessig vermischt dem Tageslicht ausgesetzt. Beide Mischungen waren nach 2–3-wöchiger Belichtung dunkel braun gefärbt. Der ungelöste Teil ergab nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser sowohl die unveränderte gelbe als auch die fast unzersetzte grüne Form; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist gegen 240°. Die beiden Mutterlaugen enthielten unverändertes gelbes Dioxy-keton.

Dibenzoat des *p, p'*-Dioxy-dibenzalacetons, aus alkalischer Lösung des Oxy-ketons mit Benzoylchlorid; gelbliche Blättchen aus Alkohol; Schmp. 208°; nicht kr.-fl.

³¹⁾ Die Lösung in wenig Essigsäure-anhydrid sieht grün aus und färbt sich bei weiterem Zusatz von Essigsäure-anhydrid blau-violett.

p, p'-Dioxydibenzal-cyclopentanon.

Gelbe Form: Die Lösung von 1 Gew.-Tl. Cyclopentanon in 10 Gew.-Tln. Alkohol wird mit einer Lösung von 3 Gew.-Tln. *p*-Oxy-benzaldehyd in 20 Gew.-Tln. 10-proz. Natronlauge vermischt und mit 100 Tln. Wasser verdünnt. Nach 4–5-tägigem Stehen kann man die Oxybenzalverbindung als bräunlich-gelben, flockigen Niederschlag mit Essigsäure oder besser mit Kohlendioxyd ausfällen; Ausbeute 60% der Theorie. Aus heißem Alkohol rein gelbes, feinkrystallines Pulver oder gelbe Nadeln³²⁾, Schmp. nach vorhergehender Zersetzung oberhalb 300°; schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in warmem Alkohol, Aceton und Eisessig; sehr beständig. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig entstehen grünstichig gelbe Präparate.

Grüne Form: Man leitet Chlorwasserstoff- (oder Bromwasserstoff-) Gas in die mit Eis gekühlte Lösung von 1 Gew.-Tl. Cyclopentanon und 3 Gew.-Tln. *p*-Oxy-benzaldehyd in 20–40 Tln. absol. Alkohol oder Eisessig bis zur Sättigung ein. Die Monohydrohaloide A scheiden sich nach 1–2-stdg. Stehen in der Kälte als dunkel blauviolette Krystalle aus; sie lassen sich auf Tonteller abpressen und über CaCl₂ oder P₂O₅ trocknen.

C₁₉H₁₆O₃, HCl. Ber. HCl 11.1. Gef. HCl 10.8, 11.5, 10.9, 11.0.

C₁₉H₁₆O₃, HBr. Ber. HBr 21.7. Gef. HBr 22.2, 20.5, 23.7, 20.4, 21.9, 22.0.

Zur Spaltung erwärmt man die frisch gefällten Monohydrohaloide (nach dem Auswaschen mit Alkohol oder Äther) mit warmem Wasser, das man bis zum Kochen erhitzen kann, um den Halogenwasserstoff vollständig zu entziehen. Oder man zerlegt die Hydrohaloide mit einer kalten, essigsäuren, wäßrigen Natriumacetat-Lösung. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt in den meisten Fällen ein rein grünes Pulver auf dem Filter; zuweilen war es auch gelbgrün. Aus warmem Eisessig krystallisierten kleine Mengen des Präparats in dunkel grünen Nadeln oder Blättchen; bei Zimmertemperatur waren trockene Präparate 1–2 Monate unverändert halbar; nach längerem Aufbewahren färbten sie sich gelbgrün. Schneller verläuft die Umwandlung der grünen in die gelbe Form in der Wärme (3 Stdn. bei 80–120°); bei 120–150° färbten sich die grünen Präparate gelbbraun, beginnen dann oberhalb 250° sich zu zersetzen und schmelzen wie die gelben Präparate oberhalb 300° unter völliger Zersetzung. Ein aus Eisessig krystallisiertes grünes Präparat war wesentlich beständiger als die andern. Leichter verläuft die Umwandlung in die gelben Formen, wenn man die grünen Präparate mit Alkohol oder Aceton im Wasserbad erwärmt; beim Abdunsten krystallisiert aus den gelben Lösungen die gelbe Form aus. Wegen dieser Verwandlung konnten Unterschiede in der Löslichkeit der gelben und grünen Form beim längeren Schütteln mit den Lösungsmitteln nicht festgestellt werden. Bei 20° lösten 100 ccm Benzol 0.009 g grün (0.01 g gelb), Alkohol 0.164 (0.156), Chloroform 0.426 (0.421), Eisessig 0.30 (0.31), Essigsäure-anhydrid 0.15 (0.14). Auch die sauren Funktionen sind bei beiden Formen gleich, weil die grüne Form mit Alkalien sogleich die rotgelbe Lösung der gelben Form ergibt. Die gelbe Lösung in Alkohol-Wasser (0.01%) wird mit einem Puffergemisch von p_H = 8–10 rötlich orange. Die gelbe Form wurde aus ihrer alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure als grünlicher Niederschlag gefällt, doch ging die grüne Färbung nach 2 Tagen an der Luft in Gelb über.

³²⁾ Curt Mentzel, B. 36, 1503 [1903].

Diacetat: Je 0.5 g der beiden Formen wurden mit je 5 ccm Essigsäure-anhydrid vermischt, verschlossen 6 Wochen bei 12—18° aufbewahrt; die gelbe Form war quantitativ acetyliert, während bei der grünen Form mit kalter verd. Natronlauge viel unverändertes Oxy-keton nachzuweisen war. Beide Diacetate waren identisch. Sehr leicht bildet sich das Diacetat beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid; Schmp. 240°; 2 krystallinisch-feste Formen, monotr. kr.-fl.

Dibenzoat: Aus alkalischer wäßriger Lösung oder durch Erhitzen des trocknen Oxy-ketons mit Benzoylchlorid; gelbe Nadeln oder Blättchen aus Alkohol; II. Schmp. 228° (236°, korr.), I. Schmp. 230° (239°, korr.); enantiotrop kr.-fl. mit kleinem Existenzgebiet; 2 krystallinisch-feste Formen³³⁾. Grünes und gelbes Oxy-keton geben das gleiche Dibenzoat.

Bis-äthylcarbonat: Aus der alkalischen wäßrigen Lösung mit Chlorkohlensäure-äthylester; gelbe Blättchen aus Alkohol; II. Schmp. 182—183° (188°, korr.), I. Schmp. 187° (193°, korr.); enantiotrop kr.-fl.; kleines Existenzgebiet.

p, p'-Dioxydibenzal-cyclohexanon.

Zur Darstellung des Cyclohexanons: Man läßt unter lebhaftem Turbinieren innerhalb 3—4 Stdn. eine eiskalte Lösung von 125 g Natriumbichromat in 500 ccm Wasser und 90 g konz. Schwefelsäure bei 20—30° zutropfen zu einer gekühlten Mischung von 120 g Cyclohexanol, 120 ccm Wasser und 50 g konz. Schwefelsäure. Nach weiterem 2—3-stdg. Rühren läßt man absitzen und trennt das oben schwimmende Öl von der sauren Lösung, der man durch Ausäthern die Reste des Öls entzieht. Das Öl gibt nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser und nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ bei der Destillation 84 g Cyclohexanon, Sdp. 153—157°. Für die Aldehyd-Kondensationen unterblieb eine weitere Reinigung, da etwa vorhandenes unverändertes Cyclohexanol nicht mit Aldehyden reagiert.

Gelbe Form: Die Kondensation von *p*-Oxy-benzaldehyd (10 g) und Keton (4.2 g) in alkohol.-wäßriger Lösung (85 g 10-proz. Natronlauge, 50 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser) liefert nach 8 Tagen beim Einleiten von CO₂ bräunliche Flocken des Oxy-ketons in sehr unbefriedigender Ausbeute; aus Alkohol feine, gelb-grünliche Nadeln (Mischung von gelber und grüner Form); Schmp. gegen 282° (293°, korr.) unter Zersetzung. Die reine gelbe Verbindung entsteht aus der grünen, wenn man das frisch dargestellte Monohydrochlorid oder Monohydrobromid A in siedendem Alkohol löst und die heiß gesättigte Lösung langsam in Wasser von 80—90° unter Rühren einlaufen läßt; fein krystallinisches gelbes Pulver, das sich im Vakuum über P₂O₅ trocknen läßt, doch beim Aufbewahren sich nach 4—5 Tagen grünlich färbt unter partieller Verwandlung in die grüne Form. Beim Erwärmen der trockenen, gelben Form auf 100° entstehen schmutzig braun-grüne Mischungen. Umgekehrt nehmen die rein grünen Präparate unter ähnlichen Bedingungen eine gelb-grüne Farbe an. Beide Formen sind also hier weniger beständig als beim Cyclopentanon.

C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 78.4, H 5.9. Gef. C 78.5, H 5.8.

Grüne Form: Kondensation von Aldehyd (2 Mol.) und Keton (1 Mol.) mit Halogenwasserstoff wie beim Cyclopentanon. Die Monohydrohaloide bilden schwarzblaue oder blauviolette glänzende Blättchen oder Nadeln.

C₂₀H₁₈O₃, HBr. Ber. HBr 20.9. Gef. HBr 20.4, 20.8, 23.4.

Spaltung der Hydrohaloide mit Wasser von 20—30° oder besser mit kalter essigsaurer Natriumacetat-Lösung ergibt meist grüngelbe Mischungen,

³³⁾ vergl. B. 36, 1503 [1903].

doch zuweilen rein grüne Präparate; feine grüne Nadeln aus Alkohol oder Eisessig; Schmp. gegen 291° (korr.) unter Zersetzung nach vorhergehender Verwandlung in die gelbe Form. Wesentliche Unterschiede in der Löslichkeit ließen sich nicht feststellen; bei $18-20^{\circ}$ lösten 100 ccm Benzol 0.012 g grün (0.010 g gelb), Alkohol 0.298 g (0.294), Chloroform 0.30 g (0.28), Eisessig 0.35 g (0.32), Essigsäure-anhydrid 0.14 g (0.13). Der Farbumschlag der wäbrig-alkohol. Lösung beider Formen von Gelb zu Orange erfolgt durch Alkalien von pH 9—11. Das Oxy-hexanon ist somit etwas schwächer sauer als das Oxy-pentanon, und dem entspricht auch die schwächere rote Färbung der Alkalisalze beim Oxy-hexanon.

Diacetat: Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid wie beim Oxy-pentanon bei Zimmertemperatur ergab beträchtlich rascheren Verlauf bei der gelben Form. Diacetate der verschiedenen Formen sind identisch; gelbe Nadeln oder prismatische Krystalle aus Eisessig-Wasser oder Chloroform-Alkohol; Schmp. 182° (187° , korr.); monotrop kr.-fl.; rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure.

$C_{24}H_{22}O_8$. Ber. C 73.8, H 5.6. Gef. C 73.8, H 5.7.

Dibenzoat: Aus alkalischer wäßriger Lösung des Oxy-ketons und Benzoylchlorid; gelbe Nadeln aus Chloroform-Alkohol; Schmp. II 215° (222° , korr.), I 252° (261° , korr.), enantiotrop kr.-fl.; 2 kr.-feste Phasen.

$C_{34}H_{26}O_8$. Ber. C 79.3, H 5.1. Gef. C 78.4, H 5.0.

Bis-äthylcarbonat: Gelbe Nadeln oder prismatische Tafeln aus Chloroform-Alkohol. Schmp. II 133° (136° , korr.), I 163° (167° , korr.).

Dianisal-cyclohexanon wurde sowohl aus Anisaldehyd und Cyclohexanon durch alkalische oder saure Kondensations-Mittel, als auch aus der Bisoxylbenzalverbindung durch Methylierung mit Dimethylsulfat dargestellt. Zerlegung des blauviolettten Mono-hydrochlorids mit Wasser gibt keine grüne Form. Gelbe glänzende Nadeln aus Methylalkohol-Chloroform. Schmp. II 162° (166° , korr.), I 173° (178° , korr.); enantiotrop kr.-fl.

$C_{21}H_{22}O_3$. Ber. C 79.0, H 6.6. Gef. C 79.2, H 6.8.

Monohydrochlorid (aus alkohol. Lösung + HCl). Gef. HCl 9.8. Ber. HCl 9.9.

Reduktion des Dioxydibenzal-cyclohexanons (10 g) in alkohol. Suspension (100 ccm) mit Natriumamalgam und festem Chlorammonium bei Zimmertemperatur (bis Natronlauge fast keine Rötung mehr hervorrief) führt zu *p*-Dioxydibenzyl-cyclohexanol, das sich aus der alkalischen Flüssigkeit mit verd. Salzsäure in bräunlichen Flocken ausfällen läßt; farblose, feine, glänzende Nadeln aus 40-proz. Alkohol (mit Tierkohle); leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Wasser und Petroläther; Schmp. 185° (korr.); keine Zersetzung; erstarrt nach dem Schmelzen zu sprödem Lack; nicht kr.-fl. Konz. Schwefelsäure gibt kaum merkliche Gelbfärbung; löslich in Alkalilauge ohne Farbänderung; reagiert nicht mit Hydroxylamin in heißer soda-alkalischer Lösung.

$C_{26}H_{24}O_8$. Ber. C 76.9, H 7.7. Gef. C 76.5, 76.8, H 7.3, 7.8.

Durch 4-stdg. Erhitzen dieses Phenol-alkohols mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid (+ 1 Tl. Natriumacetat) auf $90-100^{\circ}$ bildet sich ein Triacetat; farblose Nadelchen aus Essigsäure; Schmp. 133° (korr.); Lack (nach dem Schmelzen) erstarrt kr.-fest beim Wiederanwärmen; nicht kr.-fl.

$C_{36}H_{30}O_9$. Ber. C 71.2, H 6.8, Mol.-Gew. 438.

Gef. „ 71.0, „ 7.2, „ 381, 413 (in Benzol-Lösung).

Das Tribenzoat entsteht aus der alkalischen Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid; farblose Nadeln aus Benzol-Alkohol (1:2); Schmp. 168° (korr.); nicht kr.-fl.

$C_{41}H_{80}O_6$. Ber. C 78.8, H 5.8. Gef. C 78.3, 78.5, H 6.0, 5.9.

p, p'-Dioxydibenzal- β -methylcyclohexanon.

Das β -Methyl-cyclohexanon war aus Pulegon dargestellt worden³⁴⁾. In alkalischer alkohol. Lösung läßt sich *p*-Oxy-benzaldehyd mit dem Keton so gut wie nicht kondensieren. Selbst bei Anwendung starker Alkalilauge entstehen nur geringe Mengen eines ungesättigten Oxy-ketons, kenntlich an der roten Färbung mit Alkalien oder mit konz. Schwefelsäure. Dagegen erfolgt die Kondensation leicht beim Sättigen einer eiskalten Lösung von 1 Mol. Keton und 2 Mol. *p*-Oxy-benzaldehyd in absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff. Das aus der dunkel blauvioletten Lösung in Nadeln auskristallisierte schwarzblaue Mono-hydrochlorid A zersetzt sich schon mit kaltem Wasser. Zur völligen Zerlegung wurde es in verd. Natronlauge gelöst und mit Essigsäure gefällt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Ausbeute bis zu 80% der Theorie; gelbe, trikline prismatische Krystalle; Schmp. 227° (236°, korr.); zuweilen trat auch die grüne Form auf in dunkel gelbgrünen oder blaugrünen Krystallen von derselben Krystallgestalt und demselben Schmp. 227° wie die gelben; beim Erhitzen der grünen Form ging sie unter Bewegung und Streifung allmählich in die gelbe über. Die Schmelze ist gelb. Bei - 65° bleiben grüne und gelbe Krystalle unverändert; nicht kr.-fl.; 2 gelbe, kryst. feste Phasen. Das Dinatriumsalz ist rot, die Lösung des Oxy-ketons in konz. Schwefelsäure violett.

$C_{21}H_{40}O_3$. Ber. C 78.8, H 6.2. Gef. C 78.8, H 6.3.

Monohydrochlorid A aus der Chloroform-Lösung durch HCl: Gef. HCl 9.6, ber. 10.2.

Diacetat, dargestellt mit Essigsäure-anhydrid bei 100°; schwach gelbe Nadeln aus Essigsäure oder Alkohol; Schmp. 175° (180°, korr.); nicht kr.-fl.

$C_{26}H_{24}O_5$. Ber. C 74.3, H 5.9. Gef. C 74.7, H 6.1.

Dibenzoat, blaßgelbe Nadeln aus Chloroform-Alkohol; II. Schmp. 160° 162°, korr.), I. Schmp. 190° (195—196°, korr.); enantiotrop kr.-fl. Die krystalline Flüssigkeit (grießlige Form) läßt sich weitgehend unterkühlen zu krystallinem Harz, das beim Anwärmen sofort kr.-fest erstarrt (Einfluß der Verzweigung der Kette durch das β -Methyl³⁵⁾).

Dianisal- β -methylcyclohexanon, als Dimethyläther des oben beschriebenen Dioxy-ketons dargestellt durch Methylierung desselben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, als Dianisalverbindung des β -Methylcyclohexanons durch Kondensation von 1 Mol. Keton mit 2 Mol. Anisaldehyd in absol. alkohol. Lösung mit Chlorwasserstoffgas und durch Zerlegung des blauen Hydrochlorids A mit Wasser oder aus Alkalien; gelbe Nadeln aus Methylalkohol-Wasser; Schmp. 114°³⁶⁾; wenig löslich in Äther, identisch mit dem durch Methylierung erhaltenen Präparat; bildet keine grüne Form; rote Lösung in konz. H_2SO_4 ; monotrop kr.-fl.; die krystalline Flüssigkeit hat grießlige Struktur, läßt sich leicht bis auf Zimmertemperatur unterkühlen (zähflüssig) und schmilzt beim Erwärmen bei etwa 98° zur amorphen Flüssigkeit, ohne kr.-fest zu erstarren.

³⁴⁾ Zelin'sky, B. 30, 1532 [1897].

³⁵⁾ Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten [1924], S. 41.

³⁶⁾ Der Schmp. 123°; B. 54, 2262 [1921], wurde nicht erreicht.

Bei der Kondensation von Anisaldehyd mit dem Keton in alkohol.-alkalischer Lösung oder Natrium-methylalkoholat-Lösung gelangt man leicht zum Monoanisal- β -methylcyclohexanon³⁷⁾; gelbe Prismen aus Methylalkohol-Wasser; Schmp. 96–97°; löslich in Äther; blaues Hydrochlorid gibt mit Wasser keine grüne Form; nicht kr.-fl. Läßt sich in alkalisch-alkohol. Lösung bei Zimmertemperatur nicht weiter mit einem 2. Mol. Anisaldehyd kondensieren (nur Spuren der Dianisalverbindung waren bei großem Überschuß von Na-Alkoholat nachweisbar); bemerkenswerte räumliche Hinderung durch das β -Methyl. Der Anisal-Rest steht in der Monoanisalverbindung an dem dem β -Methyl gegenüberliegenden α -Kohlenstoff.

$C_{14}H_{18}O_2$. Ber. C 78.3, H 7.8. Gef. C 78.0, H 8.1.

Die Monoanisalverbindung geht durch Kondensation mit Anisaldehyd in absol. Alkohol + HCl leicht in das Hydrochlorid der Dianisalverbindung über.

p-Oxybenzal-anisal- β -methylcyclohexanon.

Die leicht zugängliche Monoanisal-Verbindung gestattet die einseitige Einfügung eines *p*-Oxybenzal-Restes. Man kondensiert 4.3 g Monoanisketon und 2.5 g Oxy-benzaldehyd in 25 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung. Das rotviolette Hydrochlorid (Nadeln) wird mit Wasser oder Natronlauge zerlegt, und das freie Oxy-keton mit verd. Schwefelsäure gefällt; Ausbeute 82% der Theorie; gelbe Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 193° (199°, korr.); keine grüne Form vorhanden; das Natriumsalz ist gelb, wasserlöslich; die Lösung in konz. H_2SO_4 ist violett; nicht kr.-fl.; amorphe Schmelze (in einzelnen Tropfen) läßt sich stark unterkühlen.

$C_{22}H_{22}O_3$. Ber. C 79.0, H 6.6. Gef. C 79.1, H 6.6.

Methylierung des Oxy-ketons gibt die oben beschriebene Dianisalverbindung, Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid bei 100° ein in gelben Nadeln krystallisierendes Acetat; Schmp. 168° (172°, korr.); nicht kr.-fl.

Disalicylal-cyclopentanon und Disalicylal-cyclohexanon.

Die Salicylaldehyd-Verbindungen verhalten sich etwas abweichend von den *p*-Oxybenzal-ketonen. Bei der Kondensation in alkalischer Lösung gehen die roten Dimetallsalze der *o*-Bisoxycyclohexanverbindungen und daraus mit verd. Säuren die gelben freien Dioxy-ketone hervor³⁸⁾. Disalicylal-cyclopentanon, Schmp. gegen 193° unter Zersetzung; Disalicylal-cyclohexanon, gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 150°. Bei der Kondensation mit Chlorwasserstoff oder mit Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung aber entstehen nach der Zerlegung der primär gebildeten Hydrohaloide die inzwischen von Borsche³⁹⁾ beschriebenen, nahezu farblosen Anhydride vom Charakter der Dilactone, die beim Überleiten aus trockenem Bromwasserstoffgas unter Violettfärbung 1 HBr aufnehmen.

$C_{20}H_{18}O_3$, aus Disalicylal-cyclohexanon + HBr durch Einwirkung von Wasser; flache weiße Nadeln aus Aceton; Schmp. 159°.

Ber. C 83.3, H 5.6, Mol.-Gew. 288.

Gef. „ 83.1, 83.1, „ 5.8, 5.7, „ 277 (in Benzol-Lösung).

Weniger einfach liegen die Verhältnisse beim Disalicylal-aceton. Bei keiner dieser Verbindungen treten gelbe und grüne Formen in der Weise wie bei den *p*-Oxybenzal-ketonen auf.

³⁷⁾ Haller, C. r. 186, 1222. Die dort angegebene Vakuum-Destillation des Ketons ist unnötig; es krystallisiert nach dem Abdunsten der Lösung in der Kälte.

³⁸⁾ B. 86, 1502 [1903].

³⁹⁾ Borsche und Geyer, A. 303, 29 [1912].

Natriumsalze. (Bearbeitet mit Heinrich Hiemesch.)

Die Natriumsalze wurden dargestellt entweder durch Fällung der warmen Lösung der Phenol-ketone in wenig absol. Alkohol mit konz. Natriumäthylat-Lösung, oder besser durch Zusatz der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (1 ccm = 0.10 bis 0.08 g Na) zur Lösung des Phenols in absol. Äther, den man nach Bedarf mit wasserfreiem Methylalkohol vermischt. Die Natriumsalze scheiden sich meist sofort fein krystallinisch aus, werden abgesaugt, mit einer Mischung von 1 Vol.-Tl. Methylalkohol und 4–5 Vol.-Tln. absol. Äther, dann mit letzterem allein gewaschen und über Natronkalk und Phosphor-pentoxyd bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

	Farbe des Na-Salzes		Ber. Na	Gef. Na
<i>p</i> -Oxy-benzoesäure + 2 NaOCH ₃	weiß	C ₇ H ₄ O ₃ Na ₂	25.3	21.4; 21.3
<i>p</i> -Oxy-benzoesäure-methyl- ester	weiß	C ₈ H ₇ O ₃ Na	13.2	13.0
<i>p</i> -Oxy-acetophenon	farblos in Lös.	—	—	—
<i>p</i> -Oxy-benzaldehyd	farblos in Lös.	—	—	—
<i>p</i> -Oxy-zimtsäure + 2 NaOCH ₃	gelb	C ₉ H ₈ O ₃ Na ₂	22.1	19.9; 19.8
<i>p</i> -Oxy-zimtsäure-methylester	orange gelb	C ₁₀ H ₈ O ₃ Na	11.5	11.7
Benzal- <i>p</i> -oxyacetophenon	orange gelb	C ₁₆ H ₁₁ O ₃ Na	9.4	9.6
<i>p</i> -Methoxybenzal- <i>p</i> -oxyacet- phenon	gelb in Lösung	—	—	—
<i>p</i> -Oxybenzal- <i>p</i> -methoxyaceto- phenon	rotorange	C ₁₆ H ₁₃ O ₃ Na	8.3	8.1
<i>p</i> -Oxybenzal-acetophenon	ziegelrot	C ₁₆ H ₁₁ O ₂ Na	9.4	9.5; 9.2
<i>p</i> -Oxybenzal- <i>p</i> -oxyaceto- phenon + 2 NaOCH ₃	bräunlich rot	C ₁₅ H ₁₀ O ₃ Na ₂	16.2	13.9; 13.7
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dioxy-dibenzalacetone, gelb; + 2 NaOCH ₃	carminrot mit bläulicher Ober- flächenfarbe	C ₁₇ H ₁₂ O ₃ Na ₂	14.8	13.9; 14.6
+ 1 NaOCH ₃	rot	C ₁₇ H ₁₂ O ₃ Na ₃	14.8	12.6
<i>p</i> -Oxybenzal- <i>p</i> -anisal-β- methyl-cyclohexanon	gelb in Lösung	—	—	—
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dioxydibenzal-β-methyl- cyclohexanon	rotorange in Lös.	—	—	—
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dioxydibenzal-cyclo- hexanon, grün; + 2 NaOCH ₃	rotorange	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ Na ₂	13.1	12.9; 13.5
gelb; + 2 NaOCH ₃	rotorange	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ Na ₂	13.1	13.0; 12.3
grün; + 1 NaOCH ₃	rotorange	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ Na ₃	13.1	10.1; 10.0
gelb; + 1 NaOCH ₃	rotorange	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ Na ₂	13.1	10.9; 11.5
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dioxydibenzal-cyclo- pentanon, grün; + 2 NaOCH ₃	rot	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ Na ₂	13.7	13.8; 13.9
gelb; + 2 NaOCH ₃	rot	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ Na ₂	13.7	13.5; 13.7
grün; + 1 NaOCH ₃	rot	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ Na ₃	13.7	12.2; 10.6
gelb; + 1 NaOCH ₃	rot	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ Na ₂	13.7	10.1; 11.9
Disalicylal-cyclohexanon + 2 NaOCH ₃	rot	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ Na ₂	13.1	12.6; 12.9
+ 1 NaOCH ₃	rot	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ Na ₃	13.1	12.1; 11.6

Bei der *p*-Oxy-benzoessäure, *p*-Oxy-zimtsäure und *p*-Oxybenzal-*p*-oxyacetophenon besteht die Fällung mit 2NaOCH_3 aus einer Mischung von Mono- und Dinatriumsalz. Das Salz der *p*-Oxy-zimtsäure trocknete zu einer gelblichen kryptokrystallinen, hornartigen Masse ein. Das Salz des *p*-Methoxybenzal-*p*-oxyacetophenons war in Äther-Alkohol so leicht löslich, daß es sich nicht auswaschen ließ. Die Fällungen der Dioxydibenzal-ketone mit 1NaOCH_3 bestehen vorwiegend aus Dinatriumsalz.

Addukte der *p'*, *p'*-Dioxy-dibenzalketone mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.
(Bearbeitet mit Heinrich Hiemesch, Karl Schoenemann und Walter Schade.)

An der Zusammensetzung der bei der Kondensation abgeschiedenen Monohydrohaloide kann kein Zweifel sein. Die folgenden Versuche sollen zeigen, wie trockener Halogenwasserstoff sich weiterhin mit den trockenen, gepulverten Oxy-ketonen oder deren Monohydrohaloiden verschiedener Herkunft verbindet. Auffallend ist, daß die Acetonverbindung wie bei der Acetylierung sich auch hier etwas anders verhält als die Ringketon-Abkömmlinge.

Ausführung der Versuche, wie⁴⁰⁾ beschrieben. An Stelle eines weiten Rohres mit doppeltdurchbohrtem Gummistopfen kann zum Überleiten des trocknen Halogenwasserstoffs auch ein weites T-Rohr dienen, in welches seitlich ein passender Glasstab mit Stopfen eingeführt wird zum Verreiben und Zerkleinern der fein gepulverten und über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanzen während der Reaktion, ohne daß feuchte Luft eindringt.

Zur Analyse wurden die Addukte schnell in ein mit wenig Wasser beschicktes und mit diesem gewogenes weites Wägegglas geschüttet und gewogen. Nach beendeter Zersetzung durch warmes Wasser filtriert man ab, wäscht aus, bis das Oxy-keton halogenfrei ist und titriert Filtrat und Waschwasser mit n_{10} -Barytwasser oder Natronlauge. Die im Filtrat gelösten kleinen Mengen Oxy-keton dienten dabei als Indicator. Addukte, die durch Wasser nicht völlig zerlegt werden, haben wir mit reiner Natronlauge gelöst, mit verd. Salpetersäure gefällt und nach dem Filtrieren und Auswaschen das Halogen im Filtrat mit Silberlösung und Rhodanlösung titriert.

Bis-*p*-oxybenzal-aceton.

Die grüne Form des Ketons und die Monohydrohaloide nehmen unter sonst gleichen Umständen mehr Halogenwasserstoff auf als das gelbe Keton. Bei 0° erhielten wir aus dem grünen Keton mit Chlorwasserstoff ein Produkt, dessen HCl-Gehalt zwischen 19–24% lag; für das Bishydrochlorid $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3, 2\text{HCl}$ berechnet 21.5%. Aus einem Monohydrochlorid, das durch Sättigen der absol.-alkohol. Lösung des Ketons mit trockenem Chlorwasserstoff bereitet war, erhielten wir bei Zimmertemperatur ein Addukt, welches nahezu 2 HCl enthielt.

Mit Bromwasserstoff konnten wir Addukte mit 37.8% HBr (entsprechend 2 Mol. HBr) nicht ganz erreichen. Eine Verschiedenheit der Aufnahmefähigkeit des Monohydrobromids des grünen und gelben Ketons zeigte sich nicht so deutlich wie bei Chlorwasserstoff. Ein aus der grünen Form mit HBr-Gas gewonnenes Addukt war auffallend beständig gegen Wasser. Alle Präparate färbten sich beim Überleiten des Halogenwasserstoffs sofort blauschwarz.

Bis-*p*-oxybenzal-cyclopentanon.

Mit Kohlensäure aus alkalischer Lösung gefällte und getrocknete gelbe Präparate addierten 2 Mol. HCl, die grünen nur 1 Mol. HCl. Aus Alkohol

⁴⁰⁾ B. 37, 1650 [1904].

umkrystallisierte oder damit erwärmte gelbe Präparate erwiesen sich nach dem Trocknen als äußerst träge, nahmen aber in Gegenwart von sehr wenig Alkohol bis zu 2 Mol. HCl auf. Die Additionsfähigkeit der grünen Formen ließ sich durch Zusatz von äußerst kleinen Mengen Alkohol oder Eisessig nicht steigern.

	Substanz	Temp.	Zeit	gefunden	berechnet für
		Grad	Stunden	Halog.- Wasserst. %	
HCl +	gelbe Form	+15 bis 20	6	12.4; 11.0	$C_{17}H_{14}O_3$, HCl 1 HCl : 12.1
HCl +	gelbe Form	o	5—6	11.2; 8.6	
HCl +	grüne Form	+15 bis 20	4	15.9	$C_{17}H_{14}O_3$, 2 HCl 2 HCl : 21.5
HCl +	grüne Form	+15 bis 20	7	18.2	
HCl +	grüne Form	o	3	19.3	
HCl +	grüne Form	o	4	22.3; 21.8	
HCl +	grüne Form	o	7	23.8; 23.9	
HCl +	Monohydrochlorid (aus Aceton)	+15 bis 20	4	11.8	
HCl +	Monohydrochlorid (aus Aceton)	+15 bis 20	8	12.1	
HCl +	Monohydrochlorid (aus Aceton)	o	5	15.3; 16.2	
HCl +	Monohydrochlorid (aus Alkohol)	+15 bis 20	4	17.3	
HCl +	Monohydrochlorid (aus Alkohol)	+15 bis 20	6	16.5	
HCl +	Monohydrochlorid (aus Alkohol)	o	3	21.0	
HBr +	gelbe Form	+15 bis 20	4	24.4; 27.5	$C_{17}H_{14}O_3$, HBr 1 HBr: 23.3
HBr +	gelbe Form	o	3	25.7	
HBr +	gelbe Form	o	4	26.6	$C_{17}H_{14}O_3$, 2 HBr 2 HBr: 37.8
HBr +	gelbe Form	o	6	30.8	
HBr +	grüne Form	+15 bis 20	4	29.3; 31.4	
HBr +	grüne Form	o	4	33.3	
HBr +	grüne Form	o	6	32.7; 33.8	
HBr +	Monohydrobromid (aus Aceton)	+15 bis 20	7—8	35.9; 37.6	
HBr +	Monohydrobromid (aus Aceton)	o	4	32.9; 33.5	

Vom Bromwasserstoffgas addierten sowohl die grünen als auch die gelben Formen, letztere nach der Aktivierung mit etwas Alkohol oder Eisessig, 2 Mol. HBr, sodaß man in dieser Weise das Monohydrobromid nicht erhält. Das letztere entsteht als krystalliner Niederschlag beim Einleiten von HBr-Gas in die Alkohol- oder Eisessig-Lösung des Oxyketons. Einfluß der Temperatur, +15 bis +20° oder 0°, war kaum festzustellen. Alle Hydrohaloide aus dem Oxy-pentanon wurden durch Wasser von Zimmertemperatur (15—20°) leicht zerlegt.

Bis-*p*-oxybenzal-cyclohexanon.

Einheitliche grüne oder gelbe Formen sind beim Cyclohexanon seltener zu gewinnen als beim Cyclopentanon. Vom Chlorwasserstoff wurden bei 20° nahezu 2 Mol. an die gefällte gelbe Form addiert. Bei 2—3-tägigem Stehen

	Substanz	Temp. Grad	Zeit Stdn.	Verhalten	gefunden Halog.-Wasserst. %	berechnet für
HCl +	gelbe Form; aus alkal. Lös. gefällt; gewaschen, 3 Tage über CaCl ₂ getrocknet	+10 bis 0	3—7	sofort blauschw.	17.6; 21.0; 19.8	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ , $\frac{1}{2}$ HCl 2 HCl: $\frac{1}{2}$ 20.0
HCl +	gelbe Form; gefällt; bei 120° getrocknet	—2 bis —15	7	sofort blauschw.	22.0	
HCl +	gelbe Form; aus Alkohol kryst.; bei 120° getr.	—2 bis —15	7	allmählich grün-gelb	6.8; 2.6	
HCl +	gelbe Form; aus Alkohol kryst.; bei 120° getr.	+15 bis 20	3—6	allmählich grün-gelb	1.3; 1.4	
HCl +	gelbe Form; dieselbe; mit Spur Alkohol aktiviert	+18 bis 22	0.1	sofort dunkelblau	10.2	
HCl +	gelbe Form; dieselbe; mit Spur Alkohol aktiviert	+18 bis 22	5—6	blauschw.	12.0; 14.8	
HCl +	gelbe Form; dieselbe; mit Spur Alkohol aktiviert	0	5—6	sofort blauschw.	21.0	
HCl +	grüne Form; aus Eisessig über P ₂ O ₅ getr.	+15 bis —20	2—15	sofort blauschw.	2.3 bis 12.4	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ , HCl 1 HCl: 11.1
HCl +	grüne Form; dieselbe; bei 110° getr.; 3 Tage alt	0	7	sofort blauschw.	13.0	
HCl +	grün-gelbe Mischform; aus alkal. Lösung mit Eisessig gefällt; über P ₂ O ₅ getrocknet	+18 bis 23	6—8	sofort blauschw.	6.5 bis 10.3	
	dieselbe; mit Spur Alkohol	+20	6—8	sofort blauschw.	9.8	
HBr +	gelbe Form; aus alkal. Lös. gefällt; wie oben getrocknet	—10	6	sofort dunkelblau-violett	35.1; 36.8	C ₁₀ H ₆ O ₃ , 2 HBr 2 HBr: 35.7
HBr +	gelbe Form; aus Alkohol kryst.; wie oben getr.	0 bis +18	3—4	grün-gelb	1.2 bis 2.0	
HBr +	gelbe Form; dieselbe; mit Spur Alkohol	0 bis +15	3—5	sofort blauschw.	33.7; 35.7	
HBr +	grüne Form; aus Eisessig	0 bis —10	5—8	sofort blauschw.	31.4 bis 38.6	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ , HBr 1 HBr: 21.7
HBr +	grüne Form; aus Alkohol	0 bis +18	3—6	sofort blauschw.	34.8 bis 36.6	

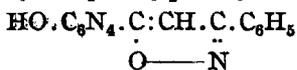
im Halogenwasserstoff-Strom bei Zimmertemperatur zeigte sich zuweilen eine Abnahme im Additionsvermögen. Sowohl bei den Hydrochloriden als auch bei den Hydrobromiden ließ sich durch Schütteln mit Wasser bei + 15 bis 20° der Halogenwasserstoff nicht vollständig entziehen; dieses Verhalten beruht jedoch nicht auf der Bildung von B-Addukten, denn die dunkelblauviolette Farbe der A-Hydrohaloide bleibt bei Berührung mit dem kalten Wasser bestehen und verschwindet erst vollständig beim Erhitzen bis auf 95—100° oder beim Aufkochen mit Wasser (etwa 5 Min.). Grüne Formen nahmen 1 bis 2 Mol. HBr, gelbe Formen 2 Mol. HBr auf. Aus Alkohol umkrystallisierte und über P₂O₅ im Vakuum getrocknete Präparate verhielten sich wie beim Pentanon gegen Bromwasserstoff, addierten nur sehr wenig HBr ohne wesentliche Farbänderung und ließen sich mit Spuren von Alkohol aktivieren.

	Substanz	Temp. °	Zeit Stdn.	Verhalten	gefunden Halog.- Wasserst. %	berechnet für
HBr+	gelbe Form, aus Alkohol + H ₂ O gefällt, über P ₂ O ₅ getrocknet .	0	5—6	sofort schwarzblau bis blauviolett	34.0; 31.1	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ , 2 HBr 2 HBr: 34.6
HBr+	gelbe Form, aus Alkohol + H ₂ O gefällt, über P ₂ O ₅ getrocknet .	15	5—6	sofort schwarzblau bis blauviolett	34.1; 35.0	
HBr+	grün-gelbe Mischform, aus absol. Alkohol krystallisiert, über P ₂ O ₅ getrocknet	0	4—5	allmählich grau-grün	2.5; 2.3	
HBr+	grün-gelbe Mischform, aus absol. Alkohol krystallisiert, über P ₂ O ₅ getrocknet	15	5	allmählich grau-grün	2.4	
HBr+	dieselbe grün-gelbe Mischform, aktiviert	0	4—5	sofort blauviolett	23.4; 32.3	
HBr+	dieselbe grün-gelbe Mischform, aktiviert	15	5	sofort blauviolett	29.4	
HBr+	grüne Form	12	4	sofort blauviolett	29.5	

Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Oxybenzal-acetophenon und Anisal-acetophenon.

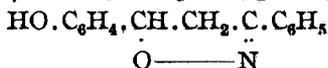
(Bearbeitet mit Karl Schoenemann.)

In essigsaurer Lösung entsteht aus *p*-Oxybenzal-acetophenon das bisher unbekannte γ -Phenyl- α -*p*-oxyphenyl-isoxazol,



Der Methyläther desselben ist identisch mit dem von Hofstall⁴¹⁾ aus *p*-Anisal-acetophenon-dibromid dargestellten γ -Phenyl- α -*p*-methoxyphenyl-isoxazol.

In alkalisch-alkoholischer Lösung bildet sich aus dem Oxyketon sehr langsam das γ -Phenyl- α -*p*-oxyphenyl-hydroisoxazol,



Die Methyl-derivate beider Verbindungen haben wir auch aus Anisal-acetophenon erhalten, das Isoxazol-Derivat in vorwiegender Menge⁴²⁾.

Neben diesen Reaktionen erfolgen bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxyketon noch andere Vorgänge, von denen die Spaltung des Oxyketons in die Oxime des *p*-Oxy-benzaldehyds und Acetophenons am auffälligsten ist. Das Oxyketon verhält sich in essigsaurer und in alkalischer Lösung wie ein α -ungesättigtes Keton und nicht wie ein Chinon-Abkömmling.

p-Oxybenzal-acetophenon und Hydroxylamin.

Eine Reaktion erfolgte bei Anwendung eines großen Überschusses von Hydroxylamin und in der Wärme.

γ -Phenyl- α -*p*-oxyphenyl-hydroisoxazol.

Eine Mischung von 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. *p*-Oxybenzal-acetophenon (beide gelöst in der je 10-fachen Menge absol. Alkohol) mit einer Lösung von 6 Atomen Natrium in der 15-fachen Menge absol. Alkohols wurde $\frac{3}{4}$ bis 1 Stde. auf 70° erwärmt, bis die anfangs rot-orange Färbung der Lösung gelblich geworden war. Beim Eingießen der Mischung in überschüssige, verd. Salzsäure schied sich das Hydroisoxazol in Blättchen ab, während etwa vorhandenes unverändertes Oxyketon aus dem Filtrat beim Abdunsten des Alkohols auskristallisierte. Das Hydroisoxazol scheidet sich aus wässrigem Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen aus; Schmp. 147°; Ausbeute 30—45% der Theorie; leicht löslich in verd. Natronlauge ohne Färbung; Eisenchlorid, auch konz. Schwefelsäure geben keine Färbung; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 75.3, H 5.5, N 5.9, Mol.-Gew. 239.

Gef. „ 75.1, „ 5.5, „ 5.8, „ 222 (in Benzol-Lösung).

Nach dem Kochen mit Salzsäure (spez. Gew. 1.1) ist Hydroxylamin nicht nachweisbar; bleibt nach 1-stdg. Kochen mit Anilin unverändert; sehr beständig gegen salpetrige Säure; ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert; mit alkalischer Wasserstoffsperoxyd-Lösung entstand bei 60—70° in kleiner Menge das bei 166° schmelzende α -Oxyphenyl- γ -phenylisoxazol, welches unten beschrieben wird.

Acetat: Beim 1—2-stdg. Erwärmen des Hydroisoxazols mit Essigsäure-anhydrid; weiße Krystalle aus Alkohol; Schmp. 104°; nicht kr.-fl.

Benzoat: Aus alkalischer wässriger Lösung des Hydroisoxazols mit Benzoylchlorid; weiße Blättchen aus heißem Benzol; Schmp. 158—160°; unlöslich in Alkalien und Säuren, schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig; nicht kr.-fl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 76.9, H 5.0, N 4.1. Gef. C 76.1, H 5.4, N 4.1.

Methyläther: Aus alkalischer wässriger Lösung mit Dimethylsulfat; weiße glänzende Blättchen aus wässrigem Alkohol; Schmp. 103°; unlöslich in Alkalien und Säuren;

⁴¹⁾ Am. Soc. 21, 955, 22, 658.

⁴²⁾ vergl. Rupe und Schneider, B. 28, 965 [1895]; Claus, J. pr. [2] 54, 408 [1896].

gibt keine Färbung mit konz. H_2SO_4 ; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; nicht kr.-fl.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.9, H 5.9, N 5.5. Gef. C 75.8, H 6.2, N 5.4.

γ -Phenyl- α -*p*-oxyphenyl-isoxazol

entsteht in geringer und sehr schwankender Ausbeute bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxy-keton in essigsaurer Lösung. Eine Mischung von 3 Mol. Hydroxylamin-Hydrochlorid in der 10-fachen Menge Alkohol, 3 Mol. wasserfreiem Natriumacetat gelöst in wenig warmem Eisessig und von 1 Mol. *p*-Oxybenzal-acetophenon in der 10-fachen Menge Alkohol wurde 6—7 Stdn. auf 70° erwärmt. Ein Teil des Oxy-ketons blieb unverändert; bei längerer Erwärmung entstanden harzige Produkte. Beim Verdünnen des Gemisches mit der 6-fachen Menge Wasser und beim Neutralisieren der Essigsäure mit Natronlauge schied sich das Isoxazol ölig oder in bräunlichen Flocken ab; weiße glänzende Blättchen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol; Schmp. 165—166°; Natronlauge und konz. H_2SO_4 geben keine Färbung; leicht löslich in verd. Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren.

$C_{15}H_{11}O_2N$. Ber. N 5.9. Gef. N 5.8.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ließ sich leicht feststellen durch Methylierung (in wäbrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat) und Vergleich des Methyläthers mit dem bereits bekannten γ -Phenyl-methoxyphenyl-isoxazol aus Anisal-acetophenon-dibromid, Natriummethylat und Hydroxylamin. Beide schmelzen bei 120° und sind miteinander identisch. Versuche zur Überführung des Isoxazols in das Hydro-isoxazol durch Reduktion (Zink + Essigsäure; Na + Alkohol) sind mißlungen.

Anisal-acetophenon und Hydroxylamin.

Zum Vergleich mit dem Phenol-keton haben wir auch diese Reaktion durchgeführt, obgleich nach den Erfahrungen beim Benzal-acetophenon anzunehmen war, daß ein recht schwierig zu trennendes Gemisch entstehen würde. Eine Lösung von 1 Mol. Anisal-acetophenon, 3 Mol. Hydroxylamin (Hydrochlorid + Na-Methylalkoholat-Lösung) in Methylalkohol wurde 2 Stdn. auf 60—65° erwärmt, bis in einer Probe mit konz. Schwefelsäure keine Färbung mehr entstand. Man destilliert den Methylalkohol größtenteils ab und läßt die Reaktionsprodukte fraktioniert aus Methylalkohol oder aus Aceton krystallisieren:

1. Der am schwersten lösliche Teil, welcher bis 50° auskrystallisiert, bildet weiße, derbe Tafeln oder Blättchen; er entsteht bis zu 60% der Gesamtmenge, war aber nicht einheitlich; Schmp. 180—186° (unter Gasentwicklung); unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; durch Erwärmen mit verd. Salzsäure wird leicht Hydroxylamin abgespalten unter Bildung harziger Produkte. Er enthält viel mehr Stickstoff als einem Isoxazolderivat entsprechen würde (gef. 7.7. 8.5% N) und reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

2. Aus den Mutterlauge von 1 scheiden sich beim Auskühlen bis auf Zimmertemperatur Sphärökrystalle, bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiße, glänzende Blättchen ab (etwa 20% des ursprünglichen Gemenges); Schmp. 120°, unlöslich in Alkalien und Säuren, reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung; identisch mit dem oben beschriebenen γ -Phenyl- α -*p*-methoxyphenyl-isoxazol.

$C_{18}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.5, H 5.2, N 5.6. Gef. C 77.8, H 5.5, N 5.4.

3. Aus der Methylalkohol-Mutterlauge von 2 konnte durch Fällung mit wenig Wasser noch ein dritter Körper isoliert werden, allerdings nur etwa 1–3%, welcher in allen Eigenschaften und im Schmp. 103° identisch war mit dem durch Methylierung aus dem Oxy-keton und Hydroxylamin in alkalischer Lösung gewonnenen γ -Phenyl- α -*p*-methoxyphenyl-hydroisoxazol.

25. H. Freundlich und F. Oppenheimer: Über die Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter wäßriger Sole.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 26. November 1924.)

In der nachfolgenden Untersuchung wird gezeigt, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K.-G.) des Wassers durch kolloid gelöste Stoffe, deren Teilchen nichtkugelige Form haben, vielfach, wenn nicht immer, erhöht wird, während Teilchen, die kugelig sind, ebenso wie die echt gelösten Stoffe, die K.-G. erniedrigen.

Angeregt wurden diese Versuche durch Arbeiten von Brann¹⁾. Er fand, daß alle echt gelösten Stoffe — viele Salze, Alkohole, Zucker u. a. m. — die K.-G. des Wassers herabsetzen. Das gleiche galt von den kolloid gelösten Stoffen bis auf eine Ausnahme. Diese Ausnahme war das Fe_2O_3 -Sol, das eine größere K.-G. hatte als reines Wasser. Nun ist bekannt, daß die Teilchen dieses Sols nichtkugelig sind, wohl blättchenförmig²⁾, und so lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob es eine allgemeine Gesetzmäßigkeit sei, daß die Sole mit nichtkugeligen Teilchen im Gegensatz zu allen anderen kolloiden und echten Lösungen eine größere K.-G. haben als reines Wasser.

Die Messungen wurden in einem U-förmig gebogenen Glasrohr ausgeführt, das etwa 50 cm lang war und dessen äußerer bzw. innerer Durchmesser 10,5 bzw. 8,2 mm betrug. Ungefähr 4 cm von den Rohrenden entfernt waren die Marken angebracht, zwischen denen die Krystallisation verfolgt wurde. Über der wäßrigen Flüssigkeit befand sich in jedem Rohrende eine etwa $\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht von Paraffinöl, die die Flüssigkeit möglichst von Krystallisationskeimen aus der Luft schützen sollte. Eingeleitet wurde die Krystallisation durch ein kleines Eiskryställchen, das sich an der Spitze eines Capillarrohres befand, und mit dem man die wäßrige Flüssigkeit unter der Paraffinölschicht berührte. Das U-Rohr befand sich in einem Thermostaten, der mit einer etwa 20-proz. Kochsalzlösung gefüllt war. Der Thermostat war eine doppelwandige Kiste aus dünnem Eisenblech. Zwischen den beiden Wänden war ein Gemenge von gestoßenem Eis und Kochsalz, außen noch eine dicke Schicht von Holzwole. In die Thermostatenflüssigkeit tauchte, durch ein Glasrohr geschützt, eine elektrische Heizspirale, ferner ein Thermoregulator und ein kräftiger Rührer. Die starke Abkühlung von außen konnte durch das Erwärmen von innen so weit wettgemacht werden, daß man Temperaturen bis -9° ungefähr auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ genau einzuhalten vermochte. Die Glascapillaren wurden ausgekocht, mit heißem Wasserdampf behandelt und mit Chromschwefelsäure gereinigt. Für alle Messungen wurde ein Wasser verwandt, das aus einer Quarzretorte destilliert war; auch die Sole waren aus solchem Wasser bereitet³⁾.

¹⁾ Am. Soc. 40, 1168 [1918]; ferner auch Walton und Brann, ebendort 88, 317, 1161 [1916].

²⁾ Diessefhorst und Freundlich, Phys. Z. 17, 117 [1916]; Zocher, Ph. Ch. 98, 293 [1921].

³⁾ Bezüglich näherer Angaben siehe die Dissertation von F. Oppenheimer.