

Nach den Untersuchungen von Baeyer und Bamberger, welche eine grosse Analogie der hydroaromatischen und fetten Verbindungen festgestellt haben, beginnt in den Lehrbüchern der Gedanke Platz zu greifen, dass die cyclische Bindung den Verbindungen keine anderen Eigenschaften verleiht (Holleman, Lehrbuch der organischen Chemie, 292). Es scheint uns jedoch, dass ein solcher Satz der Wirklichkeit widerspricht.

Die von uns gesammelten Thatsachen geben neue Daten für eine vollständigere Charakteristik der cyclischen Verbindungen.

Odessa, Universität.

263. P. Petrenko-Kritschenko und S. Lordkipanidze:
Zur Kenntniss der cyclischen Ketone.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Bis jetzt hat man die Ketonreactionen fast nur von der qualitativen Seite erforscht. Unsere Untersuchungen haben den Zweck, einige Daten für die quantitative Charakteristik der Ketone zu geben. Wir haben die Geschwindigkeit der Wechselwirkung der Ketone mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gemessen.

Wie im Vorhergehenden über die α -Diketone schon mitgeteilt wurde, liess sich das Quantum des übrig gebliebenen Phenylhydrazins durch Titration mit Jod nach E. Meyer¹⁾ bestimmen. Das freie Hydroxylamin wurde durch Titration mit Säure gemessen, wobei als Indicator Methylorange diente. Schon früher haben wir uns überzeugt, dass die Oxime in schwachen Lösungen sich nicht mit Säuren verbinden. Die Versuche mit Hydroxylamin wurden so angestellt, dass der Keton-Lösung eine frisch bereitete Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit einem Aequivalent von Baryt hinzugefügt wurde. Alle Bestimmungen sowohl mit Hydroxylamin als auch mit dem Phenylhydrazin, wurden so ausgeführt, dass beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten eine 50-procentige Alkohollösung von centinormaler Concentration erhalten wurde. Zu dieser Lösung kam auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Bei den Versuchen mit Diketonen nahmen wir $\frac{1}{2}$ Mol. Diketon auf 1 Mol. des Reagens. Die Temperatur der Versuche schwankte zwischen 15—17°. Es muss bemerkt werden, dass der Alkohol, mit dem wir arbeiteten, ungeachtet sorgfältiger

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 115.

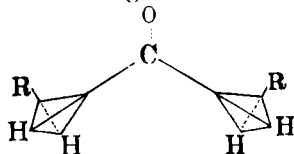
Reinigung, doch noch Spuren von Aldehyd enthält. Deshalb können die mitzutheilenden Daten nicht als der genaue Ausdruck der Geschwindigkeit der Reactionen dienen; sie sind nur ein bequemes Ziffernmaterial für die Vergleichen.

Solcher Weise wurden folgende Geschwindigkeiten pro Stunde in Procenten erhalten.

	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$	70	82
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	49.1	75
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	42	72.4
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	42	70
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	39	70
$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	34	69

In diesen Zahlen erkennt man auch eine durch N. Menschutkin in Bezug auf die Esterbildung der Alkohole constatirte Gesetzmässigkeit¹⁾. Die Gruppen verringern die Geschwindigkeit der Reactionen um so stärker, je näher sie sich der gegebenen Function befinden. Die Unterordnung unserer Daten unter diese allgemeine Gesetzmässigkeit dient als beste Garantie dafür, dass unsere Methode, wenn sie auch nicht ganz genau ist, doch für verschiedene Vergleichenungen geeignet ist.

Nach Ausarbeitung der Messungsmethode der Geschwindigkeit der Ketonreactionen, wandten wir uns zur Vergleichung der fetten und cyclischen Ketone. Bei dieser Frage können zwei Gesichtspunkte statt haben. Nach Krafft, welcher die Identität der Configuration der fetten und cyclischen Verbindungen annimmt²⁾, darf in diesen Verbindungsreihen kein Unterschied sein. Von den gewöhnlichen Vorstellungen über die freie Rotation der Atome in dem Molekül der fetten Verbindungen und deren Fixation in cyclischen ausgehend, hat der Eine von uns schon vor längerer Zeit³⁾ den Schluss gezogen, dass in einigen, keine Seitenkette enthaltenden, cyclischen Verbindungen die Reactionsfähigkeit eine erhöhte sein muss. Vergleichen wir einmal die cyclischen und entsprechenden fetten Ketone! In dem Ketone der bezeichneten Structur können Drehungsmomente eintreten, wenn ein R oder beide R zum Carbonylsauerstoff eine correspondirende Lage einnehmen und mit ihrem Volumen die Ketonreactionen hindern. Ganz anders ver-

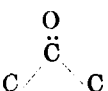


¹⁾ Diese Berichte 30, 2775 [1897].

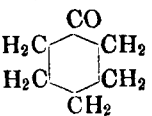
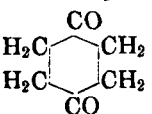
²⁾ Organ. Chem. 3. Aufl. 396.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 435.

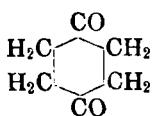
hält sich das cyclische Keton, in welchem die R-Gruppen Glieder der Ringes werden. Hier entfernen sich die R-Gruppen von der Einflussphäre auf den Carbonylsauerstoff, und die Reactionsfähigkeit erhöht sich. Aus den soeben angeführten Erwägungen geht hervor, dass, wenn bei der Ringbildung keine Aenderung im Valenz-

winkel eintritt, , die Reactionsfähigkeit solcher cyclischer

Ketone, da der übrige Theil des Moleküls sich ausserhalb der Einflussphäre auf die Carbonylgruppe befindet, der Reactionsfähigkeit des Acetons nahe stehen dürfte. Diese beide Folgerungen — die Erhöhung der Reactionsfähigkeit der cyclischen Ketone im Vergleich zu den entsprechenden fetten Ketonen und die Annäherung der Eigenschaften derselben an die Eigenschaften des Acetons — werden durch auf die sechsgliedrigen cyclischen Verbindungen bezügliche Thatsachen bestätigt.

	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	70	82
	58	86
	63	88

Behufs Vergleichung mit *p*-Diketohexamethylen wurde ein Versuch mit Acetonylaceton angestellt, der einen starken Unterschied zwischen diesen Verbindungen zeigte.

	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
	63	88
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	22	60

Die Vergleichung der cyclischen und fetten Ketone wurde nicht nur in Bezug auf Phenylhydrazin und Hydroxylamin angestellt, sondern es wurden auch Versuche mit Hydrazin ausgeführt. Wir theilen hier die erhaltenen Zahlenresultate nicht mit, weil es nicht gelang, eine auch nur annähernd genaue Messungsmethode der Geschwindigkeit dieser Reaction auszuarbeiten. Das Quantum des vor

der Reaction nicht verbrauchten Hydrazins bestimmten wir durch Titration mit Säure; aber dieses Verfahren ist nicht genau, da freie Säure das Ketazin zerlegt und das Resultat in Abhängigkeit von der Stärke der Säure wechselt. Nichts desto weniger erhält man, wenn man mit einer und derselben Säure titrirt, unter sich übereinstimmende Zahlen, welche ebenso deutlich, wie die Versuche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, für die erhöhte Reactionsfähigkeit der sechsgliedrigen Ringe sprechen.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die von Vielen getheilte Meinung, dass die cyclische Bindung auf den Charakter der Verbindungen keinen Einfluss hat, nicht richtig ist; ebenso wenig richtig ist die Hypothese Krafft's über die Identität der Configuration der fetten und cyclischen Verbindungen.

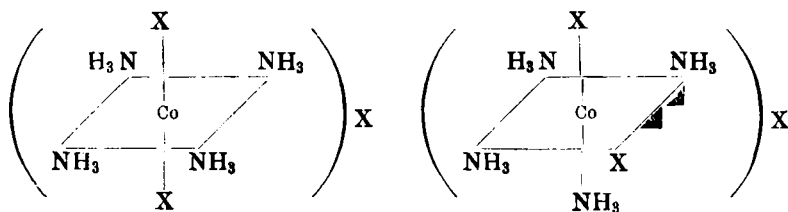
Odessa, Universität.

264. Alf. Werner: Ueber stereoisomere Kobaltverbindungen.

[I. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{X}^1)$, bestehen in zwei isomeren Formen, die sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden; die einen sind grün, die anderen violett gefärbt (Praseo- und Violeo-Salze). Ebenso kennt man zwei Reihen von Dinitrotetramminsalzen, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix}) \text{X}$ (Flavo- und Croceo-Salze). Die Analogie in der Constitution der Kobaltisalze, die diese räthselhaften Isomerien aufweisen, hat dazu geführt, die Letzteren in gleicher Weise zu erklären. Nach den früheren Entwicklungen²⁾ sind die beiden Salzpaar-Reihen als stereoisomer aufzufassen und auf folgende typische Raumformeln zurückzuführen:



¹⁾ en bedeutet Aethylendiamin.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 3, 298 [1893].