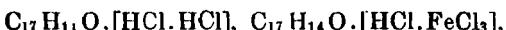


498. F. Straus: Zur Kenntniss der Salzsäureadditionsprodukte des Dibenzalacetons.

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Die Ursache für die Existenz gefärbter, unbeständiger Salzsäureadditionsprodukte des Dibenzalacetons suchte Baeyer<sup>1)</sup> in dem Keton-sauerstoff. Dieser Ansicht trat Vorländer<sup>2)</sup> entgegen; aus der That-sache, dass bei der Bildung dieser Körper zwei Moleküle Salzsäure aufgenommen werden, schloss er in Verbindung mit den Eigenschaften der ungesättigten Ketone im allgemeinen und der symmetrischen Structur des Dibenzalacetons, dass die Addition an der Kohlenstoff-doppelbindung stattfinde. Ich verzichte hier darauf, mich mit den daraus gezogenen, weitgehenden, allgemeinen Schlüssen Vorländer's zu beschäftigen; ich möchte nur an der Hand neuen experimentellen Materials die Rolle der beiden Salzsäuremoleküle, vor allem aber die Beziehung der rothen labilen Hydrochloride zu dem von mir ent-deckten farblosen Hydrochlorid<sup>3)</sup> beleuchten; besonders bedurfte der Aufklärung, wie durch weitere Einwirkung von Salzsäure auf das Letztere auch das fest gebundene Salzsäuremolekül in die lose Bin-dungsform übergeht<sup>4)</sup>.

Wie mit Säuren, so vermag Dibenzalaceton bei Vermeidung hydroxylhaltiger Lösungsmittel auch mit Metallsalzen zu Doppelverbin-dungen zusammenzutreten, die ihrem ganzen Verhalten nach den labilen Hydrochloriden an die Seite zu stellen sind. Es nimmt, selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses, ein Molekül Eisen-chlorid auf. Diese, mit Wasser oder Alkohol sofort in ihre Com-ponenten zerfallende Verbindung ist gegen gewisse Lösungsmittel recht beständig, aus Chloroform sogar umkristallisirbar; sie zeigt die Farbe des wasserfreien Eisenchlorids. Gasförmiger Salzsäure ausgesetzt, nimmt sie ein Molekül auf; schon durch seine rothe Farbe gliedert sich dieser neue, bei Feuchtigkeitsausschluss vollkommen haltbare Körper dem labilen Bishydrochlorid an. Man könnte sich seine Beziehungen zu diesem so vorstellen, dass eines der labil gebundenen Salzsäure-moleküle durch Eisenchlorid ersetzt ist



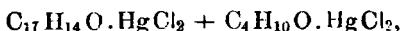
und diese Annahme findet im Folgenden eine Stütze: Wird rothes Bishydrochlorid unter Aether dargestellt und mit überschüssiger, salz-säuregesättigter, ätherischer Eisenchloridlösung behandelt, so resultirt ein nach Farbe, Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften völlig

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2682 [1901]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1470 [1903] u. f.; diese Berichte 36, 3528 und 3533 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 2375 [1903]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 2376 [1903].

identischer Körper. Es zeigt sich also, dass nur eines der labil gebundenen Salzsäuremoleküle durch ein Metallsalzmolekül vertretbar ist<sup>1)</sup>.

Ganz ähnliche, in mancher Beziehung noch klarere Resultate ergab die Verwendung von Quecksilberchlorid<sup>2)</sup>. Das einfache Additionsproduct liess sich allerdings nur als Doppelverbindung mit Aether-Quecksilberchlorid,



in prachtvollen Krystallen isoliren. Hier, wo dem Metallsalz eine Eigenfarbe nicht zukommt, tritt die intensive Farbvertiefung durch die Addition zu Tage: auch als Pulver ist die Substanz leuchtend strohgelb gefärbt. Die Verbindung ist sonst weit weniger fest als die entsprechende Eisenverbindung; schon organische Lösungsmittel mit sehr ungleichem Lösungsvermögen für beide Componenten, wie Benzol und Chloroform, bewirken Zerfall.

Auch diese Verbindung nimmt unter der Einwirkung gasförmiger Salzsäure ein Molekül auf; das zweite, an Aether gebundene Quecksilberchloridmolekül betheiligt sich nicht an der Reaction. Es muss daher festgestellt bleiben, ob der Complex Aether-Quecksilberchlorid der neuen Verbindung noch angehört oder als Gemengtheil vorliegt; es ist für die vorliegende Frage auch bedeutungslos.

Geht man von den Salzsäureverbindungen des Ketons aus, d. h.: leitet man in eine mit Quecksilberchlorid versetzte Aetherlösung des Ketons Salzsäuregas oder setzt Quecksilberchlorid zu der gelben Lösung, wie sie bei der Einwirkung von Salzsäure allein entsteht, so wird das Keton als prachtvoll orange gefärbte Verbindung,



gefällt.

Baeyer<sup>4)</sup> stellt das rothe Bishydrochlorid mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Aether dar. Arbeitet man von vornherein mit

<sup>1)</sup> Ueber Verbindungen des Bishydrochlorids mit Platinchlorid vergl. den experiment. Theil. Ihre Untersuchung wurde abgebrochen, da offenbar Aethermoleküle mit verschiedener Function in die Verbindungen eintreten und die Verhältnisse complicieren.

<sup>2)</sup> Ein einfaches Additionsproduct von Quecksilberchlorid an Acetophenon,  $C_8H_8O \cdot HgCl_2$ , wurde von Volhard (Ann. d. Chem. 267, 185) beschrieben.

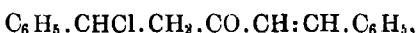
<sup>3)</sup> Der Körper scheint in zwei Modificationen zu existiren; er fällt zuerst in Gestalt mehr rothorange gefärbter, voluminöser Warzen aus, die sich bei längerem Stehen unter der Lauge in prachtvolle Prismen von mehr gelber Nuance verwandeln. Beide Formen zeigen geringe Unterschiede in den Zersetzungspunkten, sind aber gleich zusammengesetzt. Worauf diese Isomerie beruht, vermag ich nicht anzugeben.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2696 [1901].

einer Lösung des Ketons, so färbt sich diese unter der Einwirkung von Salzsäure zunächst intensiv gelb; erst bei lange fortgesetztem Einleiten, wenn völlige Sättigung erreicht ist, fällt das rothe Bishydrochlorid aus. Die Analogie der Vorgänge liegt auf der Hand: das zweite Salzeäuremolekül spielt hier die Rolle des Metallsalzmoleküls; nur ist, damit die Verbindung bestehen kann, bei dem Bindungsvermögen auch des Aethers für die Säure völlige Sättigung nöthig. Die primär entstehende, gelbe Lösung müsste demnach ein gelbes, leicht lösliches Monohydrochlorid enthalten, das in der Farbe mit dem Additionsproduct von Quecksilberchlorid übereinstimmt und zur Complexbildung befähigt ist. Damit stimmt überein, dass die Laugen der sämmtlichen, hier besprochenen, rothen Doppelverbindungen, wie die des Bishydrochlorids, nur gelb gefärbt sind, obwohl sie reichlich die Componenten gelöst enthalten; offenbar sind die Körper in Lösung nur dissociirt vorhanden.

Jedenfalls scheint mir so viel mit Sicherheit hervorzugehen, dass die beiden Salzeäuremoleküle eine verschiedene Function erfüllen, entgegen der Annahme von Vorländer, und damit fällt der Haupteinwand gegen die Baeyer'sche Auffassung, die zudem dadurch gestützt wird, dass ganz allgemein der Sauerstoff die Fähigkeit besitzt, Säuren und Metallsalze zu binden.

Diese Auffassung findet eine Bestätigung in dem Verhalten des farblosen Hydrochlorids,



wie umgekehrt das Studium der Doppelverbindungen Mittel und Wege schaffte, auch hier klar zu sehen.

Wie bereits in der früheren Abhandlung<sup>1)</sup> erwähnt, wird das Hydrochlorid von gasförmiger Salzsäure — im Gegensatz zum Keton und seinen Additionsproducten mit Metallsalzen — nicht verändert. Ich habe diese Versuche nochmals sorgfältigst wiederholt und analytisch festgestellt, dass Salzsäure weder fest gebunden wird, noch auch locker aufgenommen, vielleicht unter Bildung eines labilen, farblosen Additionsproductes. Ebensowenig reagirt die ätherische Hydrochloridlösung mit Quecksilberchlorid.

Dem gegenüber stehen die Thatsachen: Das farblose Hydrochlorid entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Keton und krystallisiert aus der gelben, ätherischen Lösung; weitere Einwirkung der Säure unter den gleichen Bedingungen führt ausschliesslich zu rothem Bishydrochlorid, das die gesamte Salzsäure in labiler Bindung enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2876 [1903].

Eine farblose Lösung des Hydrochlorids wird von ätherischer Salzsäure intensiv gelb gefärbt. Entfernt man die Säure mit Wasser und arbeitet unter Bedingungen auf, die eine nachträgliche Zersetzung des Hydrochlorids ausschliessen, so lässt sich neben diesem reichlich Dibenzalaceton als Bromid nachweisen; es muss also in der gelben Lösung einen Theil der Salzsäure in einer durch Wasser abspaltbaren Form enthalten haben. Diese Lösung giebt beim Sättigen mit Salzsäure rothes Bishydrochlorid, mit Quecksilberchlorid Doppelverbindungen, identisch mit den aus dem Keton erhaltenen; sie fallen auch sofort bei Zusatz ätherischer Salzsäure zur farblosen, Quecksilberchlorid enthaltenden Hydrochloridlösung aus (cf. oben). Also: bei Gegenwart von Salzsäure verhält sich die Lösung des sonst ganz beständigen Hydrochlorids wie eine solche des Ketons.

Die sehr unwahrscheinliche Annahme einer Salzsäureabspaltung durch das Metallsalz böte nur für den letzten Fall eine gewisse Erklärung. Sie versagt für die Wirkung der Salzsäure allein.

Es lässt sich nachweisen, dass eine ätherische farblose Hydrochloridlösung Spuren freier Salzsäure enthält, die ihr durch Wasser entzogen werden können, offenbar also minimal dissociirt ist. Diese Dissociation müsste aber durch Zufügen freier Salzsäure zurückgedrängt werden, wenn es sich tatsächlich nur um ein Gleichgewicht:

Keton + Salzsäure  $\rightleftharpoons$  farbloses Hydrochlorid

handelte. Die Existenzfähigkeit der Quecksilberdoppelverbindungen, auch bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure, im Gegensatz zum rothen Bishydrochlorid, ermöglichte sogar den Nachweis, dass die Schnelligkeit ihrer Bildung aus dem Hydrochlorid der Menge freier Salzsäure proportional ist. Das ist nur denkbar, wenn durch die Salzsäure das ja spurenweise vorhandene Keton bis zu einem gewissen Grade in eine neue Form übergeführt wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein:

farbloses Hydrochlorid  $\rightleftharpoons$  Keton + Salzsäure  $\rightleftharpoons$  gelbes, labiles Monohydrochlorid (durch Wasser spaltbar).

Salzsäure oder Quecksilberchlorid fällen nur das Letztere und entziehen es als unlöslichen Complex der Reaction; umgekehrt kry stallisiert unter den Bedingungen, die ich für die Darstellung des farblosen Hydrochlorids auffand, dieses als das schwerst lösliche aus der Lösung aus; die gelbe Lauge enthält, wie ich nachweisen konnte, der Erwartung gemäss beide Formen.

Es ist für den Endzustand der gelben Lösung gleichgültig, ob ich vom Keton oder dem farblosen Hydrochlorid ausgehe, nur sollte er sich im letzteren Fall allmählich einstellen; und das gilt sowohl für den Eintritt der Gelbfärbung wie für die Bildung der quecksilberhaltigen Complexen. Auf die erwähnte geringe Anfangsdissociation ist

es zurückzuführen, wenn bei Gegenwart von Quecksilberchlorid auch ohne Zusatz freier Salzsäure nach mehrwöchentlichem Stehen die rothe Doppelverbindung sich bildet<sup>1)</sup>.

Das Verhalten des farblosen Hydrochlorids in festem Zustand zeigt, dass es selbst zur Bildung labiler Salzsäureadditionsprodukte nicht befähigt ist. Die beiden Formen sind also nicht aufeinanderfolgende Reactionsstufen der Addition von Salzsäure an Dibenzalaceton<sup>2)</sup>, sondern entstammen nebeneinander verlaufenden, gleichberechtigten, sich ausschliessenden Vorgängen. Die Unterschiede, die Vorländer<sup>3)</sup> bei den Hydrobromiden den Hydrochloriden gegenüber beobachtete, beruhen auf dem graduell verschiedenen Verhalten der beiden Säuren.

Für obige Erklärung ist die Existenz eines labilen Monohydrochlorids des Dibenzalacetons Voraussetzung, das den Lösungen ihre gelbe Farbe ertheilt. Von vorn herein erschienen Versuche aussichtslos, es daraus als solches zu isoliren. Vorländer<sup>4)</sup> gelang es nicht, die Einwirkung der Salzsäure auf das Keton bei dieser Zwischenstufe festzuhalten; im Gegensatz zum Bromwasserstoff wird das zweite Molekül zu leicht aufgenommen. Wird aber eine alkoholische oder ätherische Lösung des Ketons<sup>5)</sup> in concentrirte, wässrige Salzsäure eingegossen, so entsteht bei Einhaltung bestimmter Concentrationsbedingungen eine klare, tiefgelbe Lösung, aus der beim Stehen feine Nadeln von gleicher Farbe krystallisiren. Mit Berücksichtigung der durch die Analysenmethode bedingten Fehler (cf. experimentellen Theil) kann der Körper nur als das labile Monohydrochlorid angesprochen werden; die Analysenresultate liessen sich nur noch mit der wenig wahrschein-

<sup>1)</sup> Mit ätherischer Eisenchloridlösung reagirt das Hydrochlorid rasch unter Bildung eines bei der Zersetzung Dibenzalaceton liefernden Complexes; es beruht dies auf der Gegenwart der in der Eisenchloridlösung stets vorhandenen freien Säure.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3531 [1903]. Neuerdings hat Vorländer (diese Berichte 37, 1652 [1904]) die Möglichkeit discutirt, dass sich farblose Hydrochloride auch ohne die Zwischenstufe der gefärbten bilden können, unter striktem Festhalten der Annahme, dass in beiden Fällen Addition an der gleichen Stelle des Moleküls erfolgt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 3537 [1903]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 1476 [1903].

<sup>5)</sup> Uebergiesst man Dibenzalaceton mit rauchender Salzsäure, so färbt sich die Säure gelb und enthält merkliche, durch Wasser fällbare Mengen organischer Substanz. Die Hauptmasse verwandelt sich unter der Lauge in ein tiefgelbes Pulver, das bei tagelangem Stehen sich in rothe, etwas schmierige Krystalle umwandelt. Da unter diesen Bedingungen primär Lösung nicht stattfindet, so ist für die Existenz eines einheitlichen Körpers keine Garantie geboten.

lichen Annahme in Einklang bringen, dass eine Doppelverbindung des Monohydrochlorids mit je einem Molekül Aether-Salzsäure oder Alkohol-Salzsäure vorliegt, analog dem gelben Additionsproduct mit Quecksilberchlorid. Der Auffassung als Monohydrochlorid entspricht neben der leichten Rückbildung des Ketons vor allem das Verhalten gegen gasförmige Salzsäure, die in das bekannte rothe Bishydrochlorid verwandelt. Das gelbe Hydrochlorid ist in salzsäurehaltigem Aether mit intensiv gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung, aus der es sich ursprünglich abscheidet, ist ebenfalls zur Complexbildung mit Metallsalzen befähigt. Zwar zeigt die Eisenverbindung eine complicirte Zusammensetzung. Mit Platinchlorid entsteht aber der Complex:



Es ist dies die analoge Zusammensetzung, wie sie Baeyer<sup>1)</sup> für eine unter ähnlichen Bedingungen erhaltene Verbindung des Benzalacetons feststellte, wie mir scheint, ein neuer Beweis, dass durch erneuten Eintritt der Gruppe :C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in das Molekül des Benzalacetons eine zur Complexbildung befähigte Gruppe nicht hinzukommt.

Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über Ursache und Wesen der Complexbildung scheint es mir müssig, den ioneren Bau der Gruppe [HCl]<sub>2</sub> und ihre Bindung an das Sauerstoffatom durch ein unseren Structurformeln nachgeahmtes Bild zum Ausdruck bringen zu wollen. Vorländer<sup>2)</sup> hat vor kurzem für sehr tiefe Temperaturen ein vermehrtes Aufnahmevermögen des Dibenzalacetons für Salzsäure festgestellt. Die Verhältnisse bei diesen Temperaturen sind zu wenig erforscht, als dass es berechtigt schiene, aus den Befunden Schlüsse auf die Natur des rothen Bishydrochlorids zu ziehen. Die Vorländer'schen Resultate scheinen mir im Gegentheil für meine Auffassung zu sprechen, nachdem vor kurzem Archibald und Mc. Intosh<sup>3)</sup> auch für die einfachsten Sauerstoffverbindungen, wie Aether und Aceton, bei tiefen Temperaturen die Bildung von Complexen mit mehreren Molekülen Salzsäure feststellten. Es handelt sich hier wohl um eine Eigenschaft der Säure. Aber auch für höhere Temperaturen findet sich eine Analogie in dem Verhalten des Dimethylanilinchlorhydrats, das nach Scholl und Escales<sup>4)</sup> sowohl für sich geschmolzen, wie in Aether dargestellt, ein zweites Molekül Halogenwasserstoff bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aufnimmt und dieses im Vacuum langsam wieder abgibt<sup>5)</sup>.

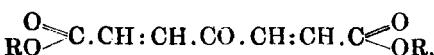
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2695 [1901]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1647 [1904].

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1904, II, 300. <sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 3134 [1897].

<sup>5)</sup> Vielleicht ist dem an die Seite zu stellen die weitere Salzsäureaufnahme des Dimethylpyronhydrochlorids (diese Berichte 34, 2698 [1901]), die also dann ohne Beteiligung des zweiten Sauerstoffatoms erfolgte.

Die beim Dibenzalaceton dabei auftretende Färbung gehört wohl zu den in der Chemie gefärbter Körper so häufigen Fällen, wo Salzbildung oder Acetylierung einer Amido- oder Hydroxyl-Gruppe Farbänderung hervorruft, und wo es sich offenbar um durch unsere Formeln nicht ausdrückbare Affinitätsverschiebungen des ganzen Moleküls handelt. Der Zusammenhang zwischen Farbe und Sättigungszustand, d. h. Affinitätsausgleich, muss allmählich ja als sicherer Führer anerkannt werden.

Vorländer hat bereits nachgewiesen<sup>1)</sup>), dass das Phoron keine analogen Erscheinungen zeigt, sondern normaler Weise zwei Moleküle Halogenwasserstoff farblos addirt. Es schien nicht ausgeschlossen, dass die Anwesenheit ungesättigter Gruppen an den Enden des Doppelbindungssystems dazu nothwendig ist. Ich habe daher die symmetrischen Ketopentadien-dicarbonsäureester<sup>2)</sup>,



dargestellt, die an Stelle der Phenylgruppen des Dibenzalacetons Carboxäthylgruppen enthalten. Trotzdem diese Ester selbst weit intensiver gefärbt sind als das Keton, zeigen sie in ihrem Verhalten gegen Salzsäure und Metallsalze keine Erscheinung, die mit dem Verhalten des Dibenzalacetons in Parallele gestellt werden könnte. Es handelt sich also bei diesem um eine specifische Wirkung der Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.$  in ihrem zweifachen Einfluss auf die Ketongruppe. Ist diese Annahme richtig, so könnte diese centrale Gruppe auch sonst unerwartete Reactionen zeigen, wenn der Sauerstoff durch andere Gruppen ersetzt ist. Von diesem Standpunkt scheint mir vor allem die von Baeyer beobachtete Thatsache der Aufklärung bedürfend, dass sich das farblose Ketochlorid mit Salzsäure intensiv gelb färbt. Ebenso bin ich mit Versuchen zur Darstellung des dem Dibenzalaceton zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs,



beschäftigt.

Sehr wahrscheinlich werden sich als Metallcomplexe auch die labilen, gefärbten Verbindungen des Benzalacetophenons gewinnen lassen, deren Zusammensetzung im Vergleich mit den Verbindungen des Dibenzalacetons mir von grosser Wichtigkeit zu sein scheint.

Jedenfalls spricht die Gesamtheit der bisher festgestellten Thatsachen unstreitig für die von Baeyer vertretene Anschauung, dass es sich um Verbindungen des mehrwerthigen Sauerstoffs handelt. Will man sie mit Baeyer als Salze auffassen, so wären die Metallchloride

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3536 [1903].

<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

enthaltenden Körper als Complex-Salze, die Verbindungen mit zwei Molekülen Säuren als Complex-Säuren zu bezeichnen.

### Experimenteller Theil.

#### Additionsproduct von Dibenzalaceton und Quecksilberchlorid ( $C_{17}H_{14}O \cdot HgCl_2 + C_4H_{10}O \cdot HgCl_2$ ).

In der heißen Lösung von 3 g Subiimat (= 1 Mol.) in 80 ccm Aether<sup>1)</sup> werden 2.5 g (= 1 Mol.) fein gepulvertes Keton gelöst; die Farbe der Lösung unterscheidet sich nicht von einer gleich konzentrierten des Ketons allein. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung prachtvoller, tiefgelber, stark lichtbrechender, dicker Prismen; Anwendung von 2 Mol. Quecksilberchlorid auf 1 Mol. Keton in der oben angegebenen Concentration führt zum gleichen Körper (Analyse II). Zur Analyse wurden die Krystalle auf ein Filter gespült, rasch mit etwas Aether nachgewaschen und über Schwefelsäure mehrere Stunden im Vacuum getrocknet.

I. 0.5520 g Sbst.: 0.3788 g  $AgCl$ <sup>2)</sup>. — II. 0.9476 g Sbst.: 0.5173 g  $HgS$ .

$C_{17}H_{14}O \cdot HgCl_2$ . Ber. Cl 16.70, Hg 47.06.

$+ C_4H_{10}O \cdot HgCl_2$ . Gef. » 16.97, » 47.05.

Die Krystalle zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt: Sintern bei 115 — 120°, bei 130° stark trübe Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur rothorange färbt und gegen 185° stürmisch zersetzt. Der Aether ist fest gebunden; grosse Krystalle bleiben auch bei mehrtägigem Stehen im Vacuum vollkommen klar. Auch in fein pulvrisirtem Zustand ist der Körper weit intensiver gefärbt als das Keton. Chlor-natriumlösung zersetzt nnter Abscheidung von Dibenzalaceton (Schmp. 110 — 112°). Ebenso wirkt alkoholfsreies Chloroform in der Kälte; es bleibt Quecksilberchlorid ungelöst, und das Keton geht mit hellgelber Farbe in Lösung (Verdampfung-Rückstand: gelbe Blätter, Schmp. 108 — 110°). Auch trocknes Benzol zersetzt.

Verhalten gegen gasförmige Salzsäure. Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas unter Eiskühlung über den fein gepulverten Körper tritt sofort intensive Orangefärbung ein. Das Ueberleiten

<sup>1)</sup> Zu allen im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde der Aether durch Stehen über Natrium sorgfältig von Alkohol und Wasser befreit.

<sup>2)</sup> Das Chlor wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk bestimmt; zur Quecksilber-Bestimmung wurde stets die Substanz nach dem Befeuchten mit wenig Alkohol mit Chlor-natriumlösung zersetzt und das nach längerem Stehen klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Wo, wie im Späteren, auch das in der Verbindung enthaltene Keton bestimmt ist, wurde es als solches auf gewogenem Gooch-Tiegel gesammelt und im Toluolbade getrocknet.

wurde 5 Stunden fortgesetzt, das Pulver mehrmals auf's neue zerrieben. Vor dem Oeffnen wurde jeweils die Salzsäure durch trockne Luft verdrängt.

0.3831 g Sbst.: 0.3013 g AgCl. — 0.7093 g Sbst.: 0.3758 g HgS.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{HgCl}_2 \}$  + 1 HCl. Ber. Cl 20.02, Hg 45.12.  
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{HgCl}_2 \}$  Gef. » 19.46, » 45.66.

Es ist also ein Molekül Salzsäure aufgenommen worden. Schmp. 129° (zu dunkler Flüssigkeit); es tritt jedoch schon von 100° an deutliche Verfärbung ein. Chlornatriumlösung zersetzt unter Abscheidung von Dibenzalaceton (Schmp. 111.5°). Aether und Chloroform verändern den Körper unter Bildung ebenfalls orange gefärbter, aber unter der Lauge haltbarer Körper.

#### Dibenzalaceton und Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salzsäure ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$ ).

In salzsäuregesättigtem Aether ist Quecksilberchlorid nicht löslich; ein Ausgehen von fertig gebildetem, rothem Bishydrochlorid des Ketons war also nicht möglich. Bei den unten angewandten Concentrationsverhältnissen findet eine Fällung von Quecksilberchlorid nicht statt.

Die filtrirte Lösung von 3 g Sublimat und 1.5 g Keton in 150 ccm Aether trübt sich beim Versetzen mit 50 ccm salzsäuregesättigtem Aether momentan orangefarben; nach einigen Secunden scheiden sich orangefarbene, voluminöse, blumenkohlartige Massen aus, die aus feinen Nadelchen bestehen. Nach mehrstündigem Stehen, besonders bei häufigem Schütteln, sind sie in einzelne derbere Nadeln von mehr gelbstichiger Farbe verwandelt (zu dieser Umwandlung vergl. S. 3292). Sie wurden unter Feuchtigkeitsausschluss filtrirt, mit salzsäurehaltigem Aether gleicher Concentration wie die Lauge gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet<sup>1)</sup>.

0.8305 g Sbst.: 0.6715 g AgCl. — 0.6218 g Sbst.: 0.2678 g Keton.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$ . Ber. Cl 19.66, Keton 43.21.  
Gef. » 20.00, » 43.06.

Schmelzpunkt: schon bei 100° schwache Veränderung; bei 125—128° starkes Sintern unter Tröpfchenbildung; bei 134° (scharf) Schmelzen zu dunkler Flüssigkeit. Der Körper ist bei Feuchtigkeitsausschluss vollkommen haltbar. Chlornatriumlösung zersetzt unter Abscheidung halogenfreien Ketons (Schmp. 111—112°). Aether, Chloroform und

<sup>1)</sup> Nach dieser Methode wurden alle in salzsäurehaltigem Aether dargestellten Verbindungen, die im Folgenden beschrieben sind, zur Analyse gebracht, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt ist.

kaltes Benzol verändern nicht; in heissem Benzol löst sich der Körper mit hellgelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten wieder in rothen Warzen aus. Kocht man die Lösung länger, so entweicht, ohne dass die hellgelbe Farbe sich ändert, Salzsäure, und beim Erkalten kristallisiert farbloses Quecksilberchlorid; auf Zusatz von etwas Salzsäure (in Aether oder Benzol gelöst) krystallisiren beim Erkalten wieder die rothen Nadeln. Die Lösung in Benzol ist also offenbar mit Dissoziation in die Bestandtheile verbunden.

**Dibenzalaceton und Eisenchlorid, ( $C_{17}H_{14}O \cdot FeCl_3$ ).**

1 g Keton, gelöst in 40 ccm Aether, giebt man unter Kühlung zu 20 ccm einer ätherischen Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid (enthaltend 2.5 g  $FeCl_3$  = mehr als 2 Mol.). Die Flüssigkeit trübt sich momentan ölig, nach wenigen Secunden krystallisiren feine, braune Nadeln mit prachtvoll grünem Oberflächenschimmer. Zur Analyse wurden sie mit Aether gut gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.1933 g Sbst.: 0.3625 g  $CO_2$ , 0.0680 g  $H_2O$ . — 0.3472 g Sbst.: 0.3726 g  $AgCl$ .

$C_{17}H_{14}O \cdot FeCl_3$ . Ber. C 51.45, H 3.53, Cl 26.86.  
Gef. » 51.14, » 3.91, » 26.54.

Die Substanz schmilzt bei  $163^\circ$  zu dunkler Flüssigkeit (etwas abhängig von der Art des Erhitzens). Beim Uebergießen mit Alkohol verwandelt sich der Körper in Blättchen von reuem Dibenzalaceton (Schmp. 111—112.5°). Heisses, alkoholfreies Chloroform löst in der Hitze mit im durchfallenden Licht rothbrauner Farbe; beim Erkalten krystallisiren die Nadeln unverändert aus.

**Verhalten gegen gasförmige Salzsäure, ( $C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot FeCl_3$ ).**

Beim Ueberleiten von trockner Salzsäure unter Eiskühlung färbt sich der Körper carminroth, ohne zu sintern oder zu schmelzen; die Farbe ist nach 4-stündigem Ueberleiten unverändert. Der Körper ist über Kali im Vacuum vollkommen haltbar.

0.2426 g Sbst.: 0.3202 g  $AgCl$ .

$C_{17}H_{14}O \cdot FeCl_3 + HCl$ . Ber. Cl 32.79. Gef. Cl 32.65.

Es ist also ein Molekül Salzsäure aufgenommen worden. Beim Uebergießen mit Alkohol findet unter vorübergehender Orangefärbung Verwandlung in Dibenzalaceton statt (Schmp. 111—112.5°). Mit absolutem Aether tritt Erwärmung ein, der Körper schmilzt zusammen und erstarrt sofort zu derben, orangegelben Krystallen, die im Vacuum rasch dunkel werden. Sie enthalten offenbar Krystalläther; wenigstens riecht die einige Zeit getrocknete Substanz nach Aufbewahren im verschlossenen Wägelglas deutlich wieder nach Aether.

**Rothes Dibenzalaceton-bishydrochlorid und Eisenchlorid,**  
 $C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot FeCl_3$ .

2 g fein gepulvertes Keton werden mit 50 ccm Aether übergossen und durch längeres Einleiten von Salzsäure unter Eiskühlung in das rothe Bishydrochlorid verwandelt. Auf Zusatz von 5 g Eisenchlorid (ber. f. 2 Mol. = 2.8 g), gelöst in 20 ccm salzsäuregesättigtem Aether, geht das Hydrochlorid beim Schütteln rasch in Lösung. Die unter Feuchtigkeitsabschluss durch ein Faltenfilter gegossene Lösung scheidet beim Stehen fast centimetergrosse, prachtvoll orangegelbe Prismen ab, die blaue Oberflächenfarbe zeigen. Die Mutterlauge wurde durch Decantiren mit salzsäuregesättigtem Aether entfernt. Die Krystalle geben frisch ein leuchtend orangegelbes Pulver. Die Analyse bot grosse Schwierigkeiten. Das Salz enthält Krystalläther, der bei den grossen Krystallen im Vacuum nur schwierig entweicht; obwohl schon nach einer Viertelstunde deutliche Spuren der Verwitterung zu bemerken sind, ist nach 5-tägigem Trocknen noch nicht aller Aether entfernt (beim Zerdrücken der Krystalle noch einzelne orangefarbene Stellen im Innern; Analyse: ein Zuviel an Kohlenstoff und Wasserstoff, ein Zuwenig im Chlor für die unten angegebene Formel). Auch in einem trocknen Salzsäurestrom verwittern die Krystalle rasch; in einer 15 Minuten lang so behandelten, durch kurzes Ueberleiten von Luft von anhaftender Salzsäure befreiten Probe wurde das Verhältniss von Chlor zu Eisen bestimmt; das Präparat war ganz ungleichmässig verändert.

0.5309 g Sbst.: 0.0884 g  $Fe_2O_3$ , 0.5979 g  $AgCl$ .

$C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot FeCl_3 + C_4H_{10}O$ . Ber. Fe 11.04, Cl 28.00, Fe:Cl 1:4.  
 Gef. » 11.66, » 27.86, » 1:3.77.

Schliesslich gelang es auf folgende Weise, ein ätherfreies Product zu erhalten: die nach Zugabe des Eisenchlorids (cf. oben) filtrte Lösung wird sofort stark abgekühlt, geimpft und die Krystallisation gestört. Ueber das feine, krystallinische, schwere orangerothe Pulver wurde nach dem Decantiren mit ätherischer Salzsäure 6 Stunden trocknes Salzsäuregas geleitet; die Farbe schlägt dabei in das Carminroth um, welches Dibenzalacetoneisenchlorid mit Salzsäure annimmt (cf. S. 3286). Analyse nach 24-stündigem Stehen über Kali im Vacuum:

0.1721 g Sbst.: 0.2982 g  $CO_2$ , 0.0586 g  $H_2O$ . — 0.4979 g Sbst.: 0.6587 g  $AgCl$ .

$C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot FeCl_3$ . Ber. C 47.11, H 3.46, Cl 32.79.  
 Gef. » 47.26, » 3.78, » 32.48.

Alkohol zersetzt zu chlorfreiem Dibenzalaceton.

**Rothes Dibenzalaceton-bishydrochlorid und Platinchlorid<sup>1)</sup>**  
 $[C_{17}H_{14}O_2H_2PtCl_6 + Aether]$

Wird krystallisierte Platinchloridchlorwasserstoffsaure (10 g) mit Aether (150 ccm) uebergossen, so verflüssigt sie sich, ohne dass der Aether sich färbt. Beim Sättigen mit Salzsäuregas findet Lösung statt. Beim Stehen krystallisiren grosse, gelbe Prismen, die in neuen Mengen ätherischer Salzsäure löslich sind. Die unter Feuchtigkeitsabschluss filtrirte Lauge enthielt bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen in 5 ccm = 0.075 g Platin met.; doch scheint die Löslichkeit stark durch die Anwesenheit kleiner Wassermengen beeinflusst zu werden. Solche ätherischen Platinchloridlösungen dienten zu den folgenden Versuchen:

1. Die Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 50 ccm Aether wurde mit Salzsäure gesättigt und, ehe die Ausscheidung festen Bishydrochlorids begann, mit so viel Platinlösung versetzt, als etwa  $\frac{1}{2}$  Atom Platin entspricht. Bald beginnt die Abscheidung carminrother, stark glänzender Prismen, die mit ätherischer Salzsäure gewaschen und nach 24 stündigem Stehen im Vacuum analysirt wurden. Sie waren äußerlich unverändert.

0.4289 g Sbst.: 0.3935 g AgCl. — 0.3011 g Sbst.: 0.0625 g Pt. — 0.3916 g Sbst.: 0.3598 g AgCl (nach 8-tägigem Stehen im verschlossenen Wägglas).

$[C_{17}H_{14}O_2H_2PtCl_6 + C_4H_{10}O]$ . Ber. Pt 20.48, Cl 22.37.  
 Gef. » 20.75, » 22.70, 22.73.

Alkohol zersetzt unter Rückbildung von Dibenzalaceton (Schmp. 109—111°).

2. 0.5 g Keton, in 25 ccm Aether gelöst, wurden so lange mit Salzsäuregas behandelt, bis rothes Bishydrochlorid auskristallisierte. Auf Zusatz von 0.9 g Platin (ber. f. 2 Atome = 0.83 g) trat Veränderung des ausgeschiedenen Hydrochlorids ein; klare Lösung erfolgte nicht, da sofort Ausscheidung eines rothen Körpers begann. Feine Prismen, von etwas gelberer Nuance als die Krystalle von Versuch 1. Analyse nach 6-stündigem Trocknen im Vacuum:

0.1966 g Sbst.: 0.2105 g AgCl. — 0.2507 g Sbst.: 0.0623 g Pt.  
 $C_{17}H_{14}O_2H_2PtCl_6 + 2C_4H_{10}O$ . Ber. Pt 24.62, Cl 26.89.  
 Gef. » 24.85, » 26.49. Pt:Cl 1:5.85.

**Dibenzalaceton und rauchende Salzsäure, ( $C_{17}H_{14}O_2HCl$ ).**

Wird fein gepulvertes Keton (1 g) mit rauchender Salzsäure (200 ccm) uebergossen, so findet bald Benetzung statt, und Säure und

<sup>1)</sup> Versuche mit Goldchlorid scheiterten an der leichten Löslichkeit der dabei resultirenden Verbindungen.

Keton färben sich tief gelb. Ueber Asbest filtrirt und unter der Filterpresse abgepresst, stellt der Körper ein tiefgelbes Pulver dar, das an der Luft rasch verblassst (Rückstand Dibenzalaceton: Schmp. 107—110°, halogenfrei). Die Lauge wird beim Verdünnen mit Wasser unter Entfärbung ölig getrübt und enthält nur geringe Mengen organischer Substanz. Bei mehrtägigem Stehen wandelt sich der gelbe Körper in rothe Krystalle, offenbar Bishydrochlorid, um, die jedoch etwas Schmiere enthalten.

Einen einheitlichen Körper erhielt ich auf folgende Weise: die Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 50 ccm Aether giebt mit 100 ccm rauchender Salzsäure beim Vermischen eine tiefgelbe Lösung, die sich rasch trübt und feine, leuchtend gelbe, einheitliche Nadeln nach einigem Stehen abscheidet. Die ursprüngliche Lösung neigt zur Uebersättigung, sodass Impfen vortheilhaft ist<sup>1)</sup>.

- I. 0.8925 g Sbst.: 0.5878 g Keton; 34.65 ccm  $n_{10}$ -KOH = 0.1265 g HCl.
- II. 0.9791 g Sbst.: 0.6468 g Keton; 38.20 ccm  $n_{10}$ -KOH = 0.1294 g HCl.
- III. 1.0503 g Sbst.: 0.7030 g Keton; 39.4 ccm  $n_{10}$ -KOH = 0.1438 g HCl.

Keton:HCl: I. 1:1.38. II. 1:1.38. III. 1:1.31.

An der Luft findet rascher Zerfall in Salzsäure und Dibenzalaceton (Schmp. 109—110.5°) statt. Salzsäuregesättigter Aether löst mit intensiv gelber Farbe; es krystallisiert nach einigen Augenblicken rothes Bishydrochlorid. Verdünnt man vorher mit ca.  $\frac{1}{4}$  Vol. reinem Aether, so findet nur Lösung mit gelber Farbe statt; die Löslichkeit ist grösser als die des Ketons in reinem Aether.

Die Bildung des Monohydrochlorids ist von der Concentration abhängig; sie erfolgt nicht mehr bei Anwendung von 25 ccm Salzsäure auf 30 ccm Aether. Auch beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Dibenzalaceton mit rauchender Salzsäure scheiden sich die gelben Nadeln ab, wenn man einen grossen Ueberschuss der Letzteren anwendet (mindestens 100 ccm auf 25 ccm Sprit); sonst krystallisiert halogenfreies Keton aus. Die Analysen mit Alkohol dargestellter Präparate geben naturgemäss etwas ungenauere Resultate (Keton: HCl = 1:1.58). Die intensiv gelben Laugen von der Darstellung

<sup>1)</sup> Zur Analyse wurden diese labilen Hydrochloride über Asbest filtrirt, mit einer gleich concentrirten Lauge gewaschen und 7—10 Minuten zwischen Filtrirpapier unter die Presse gebracht; sie sind dann unverändert. Die im verschlossenen Glas gewogene Substanz wird mit Wasser zersetzt. Die Menge der anhaftenden Salzsäure ist recht beträchtlich. Das Hydrochlorid hat etwa die gleiche physikalische Beschaffenheit wie sublimirtes Anthrachinon. Wird dieses mit der angewandten ätherisch-wässrigen Salzsäure gewaschen und nach obiger Methode analysirt, so verbrauchten ca. 1.2 g Substanz 9.6 ccm bzw. 8.6 ccm  $n_{10}$ -KOH. Mit diesem Resultat steht auch im Einklang, dass bei obigen Analysen die Bestandtheile nie 100 pCt. ergaben.

scheiden beim Verdünnen Dibenzalaceton in etwas bräunlichen Blättchen ab.

Verhalten gegen Salzsäuregas, ( $C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot HCl$ ). Nach obiger Methode dargestelltes und abgepresstes Hydrochlorid wird 8 Stunden einem Strom trockner Salzsäure ausgesetzt. Von einzelnen Stellen ausgehend, offenbar in dem Maasse, wie das anhaftende Lösungsmittel verdunstet, tritt Rotfärbung ein. Es resultiert schliesslich orangefarbenes Bishydrochlorid. Zur Analyse wurde die Substanz mit verdünntem Alkohol befeuchtet und mit Wasser zersetzt. Beim Liegen an der Luft hinterbleibt halogenfreies Keton (Schmp. 110—111°).

0.6756 g Sbst.: 0.5257 g Keton,  $41.10 \text{ ccm } \text{n}_{10}\text{-KOH} = 0.1500 \text{ g HCl}$ .

$[C_{17}H_{14}O \cdot (HCl)_2]$ . Ber. Keton 76.22, HCl 23.78.

Gef. » 77.81, » 22.20.

Verhalten gegen Metallsalze: Die wie oben dargestellte Lösung von 1 g Keton in ätherisch-wässriger Salzsäure wird in überschüssige, salzsäuregesättigte Platinchloridlösung gegeben (auf 1 Mol. Keton mehr als 1 Atom Platin). Bald beginnt die Abscheidung prachtvoll ziegelrother Nadeln, die zur Analyse über Kali und Schwefelsäure getrocknet werden. Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Dibenzalaceton. (Schmp. 110.5—111.5°).

0.4038 g Sbst.: 0.0867 g Pt. — 0.3382 g Sbst.: 0.3072 g AgCl. — 0.2431 g Sbst.: 0.3951 g  $CO_2$ , 0.0841 g  $H_2O$ .

$[C_{17}H_{14}O]_2 H_2PtCl_6 + 2 \text{ aq.}$  Ber. Pt 21.33, Cl 23.30, C 44.64, H 3.72.  
Gef. » 21.47, • 22.81, » 44.82, » 3.84.

Giebt man obige Ketonlösung zu einer Auflösung von 3 g kry stallisirtem Eisenchlorid in 150 ccm der gleichen ätherisch-wässrigen Salzsäure, so krystallisiren nach anfänglicher ölicher Trübung prachtvolle Blätter von der Farbe des Helianthins. Sie geben, mit Alkohol zersetzt, Dibenzalaceton. Längeres Stehen im Vacuum verändert. Sie wurden daher nach fünfständigem Trocknen über Kali und Schwefelsäure analysirt. Jedenfalls zeigt die Analyse, dass die Verbindung complicirt zusammengesetzt ist und auf 1 Atom Eisen 2 Moleküle Keton enthält.

0.2607 g Sbst.: 0.5688 g  $CO_2$ , 0.1103 g  $H_2O$ . — 0.3588 g Sbst.: 0.3118 g AgCl. — 0.4814 g Sbst.: 6.92 ccm  $\text{n}_{10}$ -Thiosulfat = 0.0388 g Fe.

$[C_{17}H_{14}O]_2 HCl \cdot FeCl_3 + 1 \text{ aq.}$  Ber. C 59.04, H 4.48, Cl 20.55, Fe 8.10.  
Gef. » 59.50, » 4.70, » 21.50, » 8.04.

Fe:Cl:C = 1:4.1:34.5.

#### Verhalten des farblosen Dibenzalaceton-hydrochlorids gegen Salzsäure.

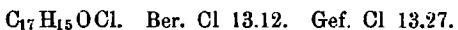
Das verwendete Hydrochlorid war zwei Mal vorsichtig aus Essigester, dann einmal aus Aether umkristallisiert.

1. 2 g wurden in 200 ccm Aether kalt gelöst und nach 48-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die farblose Lösung mit 50 ccm Wasser anhaltend geschüttelt. Die wässrige Schicht reagirte auf Lakmus und Tropäolin neutral, gab aber, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, eine minimale, jedoch deutlich constatirbare Trübung.

2. Einwirkung ätherischer Salzsäure: 2 g Hydrochlorid, in 150 ccm Aether farblos gelöst, nehmen auf Zusatz von 50 ccm salzsäuregesättigtem Aether innerhalb einiger Minuten intensive Gelbfärbung an. Nach 3 Stunden wird die Farbe durch Einleiten von Salzsäuregas nicht mehr vertieft. Die Lösung wurde auf Eis gegossen, mit eiskalter Bicarbonatlösung entsäuert und die hellgelbe ätherische Flüssigkeit (Farbenton einer Ketonlösung) nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vacuum bei 25° zur Trockne gedampft. Der Rückstand ist stark halogenhaltig, zersetzt sich aber, wie deutlich zu sehen, nur theilweise bei ca. 90°. In 5 ccm Chloroform gelöst und mit 0.8 ccm Brom in 5 ccm Chloroform versetzt, schied er 1.1 g Dibenzalacetontetrabromid ab. (Schmp. 210° unt. Zers.; aus Essigester kryst. 212° unt. Zers.) In analoger Weise wurde die Mutterlauge von zwei Darstellungen des farblosen Hydrochlorids aus je 10 g Keton (diese Berichte 36, 2375 [1903]) aufgearbeitet. Erhalten 0.75 g bzw. 1.4 g rohes Ketontetrabromid (aus Essigester kryst., Schmp. 212° unt. Zers.). Reines Hydrochlorid, unter obigen Bedingungen mit überschüssigem Brom behandelt, liefert auch nach stundenlangem Stehen keine Spur von Krystallen.

0.5 g reines Keton lieferten bei den angewandten Concentrationsverhältnissen 0.7 g hochschmelzendes Bromid. Bei Anwesenheit von 1 g Hydrochlorid wurden 0.4 g erhalten.

3. Einwirkung von Salzsäuregas. 8-stündig Ueberleiten trockner Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur änderte die grauweisse Farbe nicht. Die nach 24-stündigem Stehen im Vacuum über Kali ausgeführte Analyse zeigte, dass fest gebundene Salzsäure nicht aufgenommen war.



Eine zweite Probe wurde 4 Stunden mit Salzsäuregas behandelt und eventuell labil gebundene Salzsäure, wie oben beschrieben, bestimmt. Die wässrige Flüssigkeit reagirte nicht sauer auf Tropäolin.

#### Umwandlung des farblosen Hydrochlorids bei Gegenwart von Metallsalzen.

1. Mit Eisenchlorid: Die Lösung von 2 g Hydrochlorid in 250 ccm Aether bleibt auf Zusatz der für 2 Mol. berechneten ätherischen Eisenchloridlösung zunächst klar; nach wenigen Minuten be-

ginnt eine ölige Trübung, die sich absetzt und nach längerem Stehen zu einem Haufwerk rothgelber Prismen erstarrt. Einzelne, im Anfang zu bemerkende grüne Krystalle vom Aussehen der Eisenchlorid-Keton-Verbindung waren wieder verschwunden. Zersetzung mit Alkohol lieferte halogenfreies Dibenzalaceton (Schmp. 111—112°).

Bei Verwendung von nur einem Mol.-Gew. Eisenchlorid waren die Anfangserscheinungen die gleichen; nur traten keine grünen Krystalle auf, und das braune Oel krystallisierte nicht, gab, mit Alkohol zersetzt, aber ebenfalls halogenfreies Keton neben starker Eisenreaction. Die gleichen Zersetzungspredkte resultirten beim Aufarbeiten der mit Wasser zersetzen ätherischen Lauge.

2. Mit Quecksilberchlorid: Die Lösung von 3 g Quecksilberchlorid (= 2 Mol.) und 1.5 g Hydrochlorid in 150 ccm Aether färbt sich auf Zusatz von 50 ccm ätherischer Salzsäure intensiv gelb. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung rothorange gefärbter, aus feinen Nadelchen bestehender, sehr voluminöser Warzen. Sie wurden nach ca. einstündigem Stehen filtrirt, mit ätherischer Salzsäure von der Concentration der Lauge gewaschen und nach einstündigem Trocknen im Vacuum analysirt.

0.6530 g Sbst.: 0.5909 g AgCl. — 0.5326 g Sbst.: 0.2300 g HgS. — 0.4487 g Sbst.: 0.1902 g Keton.

$C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot HgCl_2$ . Ber. Cl 19.66, Hg 36.93, Keton 43.21.  
Gef. « 19.74, » 37.22, » 42.86.

Schmp. 130° (starkes Sintern und Dunkelfärben schon von 120° ab). Chlornatriumlösung zersetzt zu halogenfreiem Keton (Schmp. 110—112°). Der Körper ist trocken haltbar; unter der Lauge verwandelt er sich bei mehrtätigem Stehen, besonders wenn man häufig schüttelt und die Warzen zerdrückt, in einzelne, mehr gelborange gefärbte Prismen, die manchmal radial angeordnet sind. Schmelzpunkt: Erscheinung des Sinterns wie oben, aber erst bei 135° Schmelzen. Die Zusammensetzung ist die gleiche.

0.5439 g Sbst.: 0.4382 g AgCl. — 0.5469 g Sbst.: 0.2378 g HgS. — 0.5352 g Sbst.: 0.2285 g Keton.

$C_{17}H_{14}O \cdot HCl \cdot HgCl_2$ . Ber. Cl 19.66, Hg 36.93, Keton 43.21.  
Gef. « 19.98, » 37.47, » 42.86.

Auch diese Modification liefert bei der Zersetzung Keton.

Zum Schluss seien noch einige Versuche angeführt, die den Einfluss der Salzsäureconcentration zu erkennen gestatten.

1. 2 g Hydrochlorid und 2 g Quecksilberchlorid (= 1 Mol.) blieben, in 240 ccm Aether gelöst, eingeschmolzen im Keller stehen. Erst nach 5 Wochen schwache Gelbfärbung; bald Krystallisation prachtvoller, radial angeordneter Spiesse.

2. Eine gleich zusammengesetzte Lösung, mit 6 ccm ätherischer Salzsäure versetzt. Nach ca. einer Stunde deutlich gelb; nach 12 Stunden reichliche Abscheidung der feinen Warzen. Nach 8 Tagen verwandelt in einzelne, in die Flüssigkeit ragende Prismen.

3. 1.5 g Hydrochlorid und 3 g Quecksilberchlorid (= 2 Mol.), gelöst in 150 ccm Aether. Je 25 ccm der farblosen Lösung versetzt mit wechselnden Mengen ätherischer Salzsäure:

a) Ohne Zusatz: Erst nach 14-tägigem Stehen bei Sommer-temperatur Gelbfärbung zu bemerken.

b) Ein Tropfen: Erst nach ca. 6 Stunden deutliche, schwach gelbliche Tönung. Nach 24 Stunden gelb. Erst nach 5 Tagen noch sehr unvollständige Abscheidung der Doppelverbindung.

c) 0.1 ccm: nach 5—10 Min. deutlich gelblich. Nach 20 Stunden Beginn der Krystallisation, die erst nach 48 Stunden beendet ist.

d) 0.5 ccm: sofort deutlich gelblich. Schon nach 2 Stunden Beginn der Krystallisation, die nach 20 Stunden beendet erscheint.

e) 1 ccm: schon nach 5 Min. intensiv gelb, nach 2 Stunden reichlich rothe Warzen.

Der anfängliche Unterschied in der Farbe der Lösungen ist deutlich zu sehen; nach beendeter Krystallisation sind alle Laugen gleich hell-gelblich gefärbt.

Strassburg i. E. Chemisches Laboratorium der Universität.

#### 499. F. Straus: Ueber symm. Ketopentadien-dicarbonsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Die Darstellung dieser Ester von der Formel



wurde von dem in der vorangehenden Arbeit erörterten, theoretischen Gesichtspunkt aus versucht. Als Ausgangsmaterial diente die zu Grunde liegende gesättigte Säure, die nach Volhard's Vorschrift<sup>1)</sup> leicht erhältliche Aceton-diessigsäure. Bereits Volhard giebt an<sup>2)</sup>), durch Bromirung und nachherige Bromwasserstoffabspaltung eine doppelt ungesättigte Säure erhalten zu haben, ohne dass sich auch späterhin nähere Angaben finden. Ich ging von den Estern der Acetondiessigsäure aus; sowohl in den Methyl- wie in den Aethyl-Ester treten in Chloroform-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 206.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 253, 239.