

580. Arthur Rosenheim und Walter Levy: Ueber die Verbindungen ungesättigter Ketone mit Metallchloriden¹⁾.

[IV. Mittheilung: Ueber die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide²⁾].

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Einige Untersuchungen des Einen von uns, die in nächster Zeit zusammenfassend veröffentlicht werden sollen, haben gezeigt, dass bei den Verbindungen anorganischer Halogenide mit organischen sauerstoffhaltigen Körpern meist sehr einfache stöchiometrische Verhältnisse vorliegen. Soweit beim Zusammentreten dieser beiden Körperklassen Molekularverbindungen entstehen, sind diese in ihrer Zusammensetzung den Complexverbindungen und Hydraten der anorganischen Halogenide sehr ähnlich, sodass fünfwerthige Elemente, wie das Antimon, Verbindungen der Formel SbCl_5X^3) und $(\text{SbCl}_5)_2\text{X}_3$, vierwerthige Elemente, wie Zinn, Titan oder Thorium, Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_4\text{X}_2$ und dreierwerthige, wie das Eisen, Verbindungen der Zusammensetzung FeCl_3X bilden. Individuelle Verschiedenheiten in der Entstehung und den Eigenschaften dieser Verbindungen hängen natürlich von dem Charakter ihrer Componenten ab; hierüber wird später eingehend berichtet werden.

Hatte sich gezeigt, dass die Fähigkeit, derartige Molekularverbindungen zu bilden, fast allen Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen zukommt, ganz analog der zuerst von Baeyer und Villiger⁴⁾ beobachteten Eigenschaft derselben Stoffe, Additionsverbindungen mit Säuren zu bilden, so war noch die Frage zu entscheiden, ob das Vorhandensein von Doppelbindungen im organischen Molekül Abweichungen verursacht, d. h. ob ungesättigte sauerstoffhaltige Stoffe Molekularverbindungen bilden, die in ihren Zusammensetzungen von den obigen Normen gesetzmässig abweichen.

Angeregt wurde diese Frage nach dem Einflusse von Doppelbindungen auf die Zusammensetzung der Additionsverbindungen sauerstoffhaltiger Körper zuerst ebenfalls durch die Arbeiten von Baeyer und Villiger, welche die Entstehung gefärbter Salzsäureverbindungen des Dibenzalacetons auf Additionsfähigkeit des Carbonylsauerstoffes zurückführten. Dieser Erklärung setzte Vorländer⁵⁾ in einer

¹⁾ Vergl. W. Levy, Inaugural-Dissert., Berlin 1904.

²⁾ I—III. Mittheilung, diese Berichte 34, 3377 [1901]; 35, 1135 [1902]; 36, 1833 [1903].

³⁾ X = organisches Molekül.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2680 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 1470, 3528 [1903]; 37, 1644, 3364 [1904].

Reihe von Experimentaluntersuchungen die Beobachtung entgegen, dass Dibenzalaceton zwei Moleküle Salzsäure zu addiren vermag, und schrieb demgemäss die Bindungsfähigkeit dieses Stoffes den Kohlenstoffdoppelbindungen zu. In allerneuester Zeit, lange nach Vollendung unserer schon im Sommer 1903 ausgeführten Versuche¹⁾, hat nun F. Straus²⁾ eine Darstellung einiger Metallsalzverbindungen des Dibenzalacetons beschrieben³⁾, deren Existenz wiederum für die Annahme von Baeyer und Villiger zu sprechen scheint. Unsere im Folgenden beschriebenen Versuche stehen, wie schon hier vorausgeschickt sei, trotzdem sie von ganz anderen Gesichtspunkten ausgeführt sind, in vollständigem Einklang mit diesen letzten Beobachtungen.

Eine Bethheiligung an der Discussion über die Bindungsstelle des Addenden im Dibenzalaceton lag vollständig ausserhalb unserer Absicht. Nachdem es durch zahlreiche Untersuchungen als erwiesen gelten kann, dass die sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen ihre Fähigkeit, Additionsverbindungen zu bilden, in erster Linie ihrem Sauerstoffgehalte verdanken, und dass diese Eigenschaft vor allem dem Carbonylsauerstoff zukommt, sollten die folgenden Versuche nur entscheiden, ob und eventuell in welchem Sinne Doppelbindungen im Moleküle diese Eigenschaft modificiren. Dabei mag unentschieden bleiben, ob der Sauerstoff als »basisch«, »ungesättigt« oder »additionsfähig« bezeichnet werden kann.

Die ersten Versuche zeigten, dass eine Doppelbindung im Molekül des organischen Stoffes die Reaction bei der Bildung von Additionsverbindungen in Bezug auf ihre Intensität verändert. Zimmtaldehyd, Zimmtsäureester und Zimmtsäure reagiren in allen nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ausserordentlich viel heftiger mit den Metallhalogeniden, von denen in erster Linie Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid und Eisenchlorid angewendet wurden, als gesättigte organische Verbindungen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Molekularverbindungen ist ganz analog derjenigen der gesättigten organischen Moleküle, dagegen ist ihre Beständigkeit eine wesentlich grössere. Die Antimonverbindungen sind nach den oben angeführten Formeln SbCl_5X und $(\text{SbCl}_5)_2\text{X}_3$, die Zinnverbindungen nach der Formel SnCl_4X_2 , die Eisenverbindungen nach der Formel FeCl_3X zusammengesetzt; es wurden vom Zimmtaldehyd die Verbindungen $\text{SbCl}_5\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ und $\text{SnCl}_4(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2$, vom Zimmtsäureäthylester $(\text{SbCl}_5)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2)_3$, $\text{SnCl}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2$ und $(\text{FeCl}_3)(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2)$ und von der Zimmtsäure $(\text{SbCl}_5)_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)_3$, $\text{SnCl}_4(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)_2$ und $(\text{FeCl}_3)(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)$ erhalten.

¹⁾ Als Dissertation veröffentlicht Anfang Juli 1904.

²⁾ Diese Berichte 37, 3277 [1904].

Die starke Reaktionsfähigkeit dieser ungesättigten Verbindungen äussert sich ferner auch darin, dass mit ihnen Metallhalogenide, die gesättigten Verbindungen gegenüber sehr träge sind, leicht Verbindungen bilden. So bildet Zinntetrabromid, das sonst kaum reagiert, mit Zimmtaldehyd¹⁾ die Verbindung $\text{SnBr}_4(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2$ und Thoriumtetrachlorid²⁾, das sonst nur wenige Additionsverbindungen bildet, die analoge Verbindung $\text{ThCl}_4(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2$.

Ganz anders gestaltet sich dagegen die Zusammensetzung der Additionsverbindungen solcher organischen Stoffe, in deren Molekül eine grössere Anzahl von Doppelbindungen anzunehmen ist. Es wurden hier untersucht die Verbindungen des Eisenchlorids, Zinntetrachlorids und Antimonpentachlorids mit

1. Dibenzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,
2. Cinnamylidenacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,
3. Cinnamylidenbenzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,
4. Dicinnamylidenacetone, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}$.

Hier verliefen die Reactionen in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether und Chloroform ausgeführt, nicht stürmisch wie bei den oben angeführten Verbindungen. Die erhaltenen Körper zeichneten sich durch sehr intensive Färbungen aus; ihre Zusammensetzung jedoch entsprach, abgesehen von einem Falle — dem Dibenzalacetone-Eisenchlorid — nicht den angegebenen Normen der Additionsverbindungen der Metallhalogenide. Die Zinnchlorid- und Antimonchlorid-Verbindungen enthielten, trotzdem in ganz wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet wurde, stets ein Molekül Salzsäure; woher dieses entstand — höchstwahrscheinlich durch theilweise Zersetzung des organischen Bestandtheiles —, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Es wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

1. vom Dibenzalacetone $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})\text{SbCl}_5\cdot\text{HCl}$; $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})\text{SnCl}_4\cdot\text{HCl}$; $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})\text{SnBr}_4$; $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})\text{FeCl}_3$.
2. vom Cinnamylidenacetophenon $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})\text{SbCl}_5\cdot\text{HCl}$; $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})\text{SnCl}_4\cdot\text{HCl}$; $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})(\text{FeCl}_3)_2$,
3. vom Cinnamylidenbenzalacetone $(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O})\text{SbCl}_5\cdot\text{HCl}$; $(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O})\text{SnCl}_4\cdot\text{HCl}$,
4. vom Dicinnamylidenacetone $(\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O})(\text{FeCl}_3)_2$.

Diese Beobachtungen stimmen mit den oben angeführten neueren Ergebnissen von F. Straus vollständig überein. Straus erhielt dieselbe Dibenzalacetone-Eisenchlorid-Verbindung wie wir und stellte

¹⁾ H. Aron, Inaugural-Dissert., Berlin 1903.

²⁾ A. Rosenheim und J. Davidsohn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 35, 450 [1903].

dann weiter durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf diesen Körper ein Hydrochlorid, $C_{17}H_{14}O(FeCl_3 \cdot HCl)$, dar, das unseren Zinntetrachlorid- und Antimonpentachlorid Verbindungen an die Seite zu stellen ist. Ferner erhielt er eine Quecksilberchloridverbindung und ein Hydrochlorid derselben, $C_{17}H_{14}O(HgCl_2 \cdot HCl)$. Diese Hydrochloride vergleicht er mit dem rothen Bishydrochlorid, $C_{17}H_{14}O(HCl)_2$ und meint, dass in diesem nur ein Salzsäuremolekül durch Metallchloride ersetzbar sei.

Gegen diese letztere Annahme spricht nun allerdings die Existenz des Cinnamylidenacetophenon-Eisenchlorids, $C_{17}H_{14}O(FeCl_3)_2$, und des Dicinnamylidenaceton-Eisenchlorids, $C_{21}H_{18}O(FeCl_3)_2$. In allen Hauptpunkten aber bestätigen unsere Resultate die Annahme von Straus, dass die Anlagerung der addirten Moleküle bei den ungesättigten Ketonen nicht an den Kohlenstoffdoppelbindungen erfolge und mithin von der Anzahl derselben unabhängig sei; denn alle von uns untersuchten Ketone mit zwei, drei und vier doppelten Bindungen bilden Additionsverbindungen von ganz analoger Zusammensetzung, mit derselben Anzahl von Metallsalz- bzw. Säure-Molekülen.

Dürfte es hiernach als fast erwiesen gelten, dass die Additionsfähigkeit der ungesättigten, sauerstoffhaltigen Verbindungen, ebenso wie die aller anderen organischen Sauerstoffverbindungen, in erster Linie ihrem Sauerstoffgehalte zuzuschreiben ist, so wird, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, die Reactionsfähigkeit des Sauerstoffatoms durch Anhäufung von Doppelbindungen im Moleküle unzweifelhaft wesentlich gesteigert. Ob man deswegen von einer grösseren »Basicität« des Sauerstoffes sprechen kann, mag, wie schon oben ausgeführt ist, dahingestellt bleiben. Immerhin besteht, wie bei einem Vergleiche der Formeln deutlich wird, offenbar eine gewisse Beziehung zwischen diesen Verbindungen und den Doppelsalzen der betreffenden Metallchloride mit wahren Basen; sie bilden Zwischenglieder zwischen den eigentlichen Additionsverbindungen einerseits und den Salzen organischer Basen mit complexen Metallhalogensäuren andererseits. Nur die folgenden beiden Beispiele, deren Anzahl nach Belieben vermehrt werden könnte, seien zum Belege hierfür angeführt:

$(C_3H_6O)_2SnCl_4$	$(C_{17}H_{14}O)HSnCl_5$	$(C_5H_5N)_2H_2SnCl_6$
Aceton-Zinntetrachlorid ¹⁾ .	Dibenzalaceton-Zinntetrachlorid.	Pyridinchlorhydrat-Zinntetrachlorid.
$(C_3H_6O)SbCl_5$	$(C_{17}H_{14}O)HSbCl_6$	$(C_5H_5N)_3H_3Sb_2Cl_{13}$
Aceton-Antimonpentachlorid ²⁾ .	Dibenzalaceton-Antimonpentachlorid.	Pyridinchlorhydrat-Antimonpentachlorid ²⁾ .

¹⁾ Aron, Dissert., Berlin 1903.

²⁾ Rosenheim und Stellmann, diese Berichte 34, 3377 [1901].

Die Erklärung dieser Verbindungen auf Grund der bisherigen Structurlehre begegnet, wie bei vielen Molekularverbindungen, unüberwindlichen Schwierigkeiten. Aber auch bei Anwendung einer mit Hülfe neuer Hypothesen erweiterten Valenzlehre kommt man hier kaum zu einem Formelbilde, das für die Erklärung der Reactionen wesentliche Vortheile bietet. Der Annahme von der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs fügten sich die hier beschriebenen Verbindungen ebenso wenig ein wie das Dibenzalacetonbishydrochlorid selbst. Will man wegen der Existenz derartiger Verbindungen dem Sauerstoffe noch höhere Werthigkeiten zuschreiben, so kommt man schliesslich, wie es consequent neuerdings Archibald und Mc. Intosh¹⁾ gelegentlich der Darstellung der Salzsäure-Aether-Verbindung, $(C_6H_5O)(HCl)_3$, gefolgert haben, sogar zu zwölfwerthigem Sauerstoff. Hieraus ergeben sich dann Formelbilder, deren Abdruck manche ästhetisch befriedigen mag, die aber zur Erklärung der Reactionen dieser Verbindungen absolut nichts nützen und höchstens die Structurlehre, die in unzähligen anderen Fällen sich so glänzend bewährt, discreditiren können. Wir möchten uns daher der Ansicht von Vorländer²⁾, sowie von Straus³⁾ anschliessen und eine Anwendung von Structurformeln zur angeblichen Erklärung derartiger Additionsverbindungen bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntniss nicht nur für überflüssig, sondern sogar für schädlich und verwirrend halten.

Aus unseren Versuchen glauben wir also folgern zu können, dass die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen bei ungesättigten, sauerstoffhaltigen, organischen Stoffen ebenso wie bei den gesättigten Verbindungen durch ihren Sauerstoffgehalt bedingt ist, und dass die Reactionsfähigkeit des Sauerstoffs durch die Anwesenheit von Kohlenstoffdoppelbindungen im Moleküle gesteigert wird.

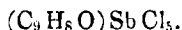
Experimenteller Theil.

Additionsverbindungen des Zimmtaldehydes.

Versetzt man eine Lösung von einer Grammmolekel Zimmtaldehyd in der 4-fachen Menge trockenem, über Chlorcalcium destillirtem Chloroform allmählich unter starker äusserer Kühlung mit einer verdünnten Chloroformlösung einer Grammmolekel Antimonpentachlorid, so scheiden sich sofort glänzende, weisse, durch geringe Zersetzungsproducte etwas bräunlich gefärbte Krystalle ab. Die Verbindung ist luftbeständig und lässt sich unzersetzt auf Thon trocknen.

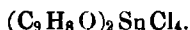
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 919 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 1654 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 3282 [1904].



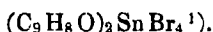
$\text{C}_9\text{H}_8\text{OSbCl}_5$. Ber. Sb 27.94, Cl 41.33.
Gef. » 28.28, 27.86, » 41.57, 41.72.

Die analoge Zinntetrachloridverbindung scheidet sich aus Chloroform bei Zusatz von einem Molekül des Tetrachlorides zu zwei Molekülen des Aldehydes als citronengelbes, luftbeständiges Krystallpulver ab.



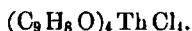
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SnCl}_4$. Ber. Sn 22.59, Cl 27.14.
Gef. » 22.28, » 27.04.

Eine Chloroformlösung von Zinntetrabromid (1 Mol.) giebt bei Zusatz von (2 Mol.) Zimmtaldehyd, ohne dass eine wesentliche Reactionswärme bemerkbar wird, eine reichliche Ausscheidung eines weissen Krystallpulvers. Aus heissem Chloroform umkrystallisirt, zeigt die luftbeständige Verbindung einen Schmp. von 186° .



$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SnBr}_4$. Ber. Sn 16.81, Br 45.58.
Gef. » 16.93, 17.30, » 45.75.

Wasserfreies Thoriumchlorid löst sich, in Aether suspendirt, bei Zusatz von (2 Mol.) Zimmtaldehyd und längerem Kochen am Rückflusskühler fast vollständig auf. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich lange, gelbe, luftbeständige Nadeln ab²⁾.

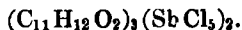


$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{ThCl}_4$. Ber. Th 36.34, Cl 22.24, C 33.84, H 2.52.
Gef. » 36.05, » 21.54, » 34.34, » 2.89.

Sublimirtes Eisenchlorid reagirt sowohl in ätherischer wie in Chloroform-Lösung mit Zimmtaldehyd unter starker Erwärmung und blutrother Färbung des Lösung. Jedoch gelang es bisher nicht, die entstandene Verbindung rein zu isoliren.

Additionsverbindungen des Zimmtsäureäthylesters.

Die Antimonpentachloridverbindung entsteht beim Mischen der Chloroformlösung der Componenten unter starker Reactionswärme. Sie scheidet sich aus der weit eingengten Lösung in tiefgelben, sternförmig verwachsenen Täfelchen aus, die an der Luft sehr hygroskopisch, über Schwefelsäure beständig sind.

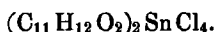


$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$. Ber. Sb 21.08, Cl 31.16.
Gef. » 21.21, » 30.35.

¹⁾ H. Aron, l. c.

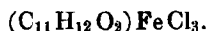
²⁾ A. Rosenheim und J. Davidsohn, l. c.

Die Zinntetrachloridverbindung krystallisirt aus Chloroform in sehr schönen, weissen Krystallnadeln, lässt sich unzersetzt umkrystallisiren und ist vollständig luftbeständig.



$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{SnCl}_4$. Ber. Sn 19.24, Cl 23.30.
Gef. » 18.90, » 24.01.

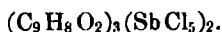
Die Eisenchloridverbindung scheidet sich aus der concentrirten Aetherlösung der Componenten als blutrothes Oel ab, das, in Chloroform gelöst, beim Verdunsten über Paraffin und Schwefelsäure tiefrothe, kleine, ausserordentlich zerfliessliche Krystalle liefert.



$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{FeCl}_3$. Ber. Fe 17.36, Cl 33.02.
Gef. » 17.10, 17.29, » 32.83, 32.64.

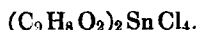
Additionsverbindungen der Zimmtsäure.

Fügt man zu einer Suspension von Zimmtsäure in trockenem Chloroform Antimonpentachlorid, so löst sich die Säure unter deutlicher Reactionswärme auf, und es scheiden sich sofort orangegelbe, gut ausgebildete Krystalle aus. Die Verbindung ist recht beständig; sie scheidet nur an feuchter Luft Antimonsäure ab.



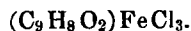
$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$. Ber. Sb 22.35, Cl 34.20.
Gef. » 22.71, » 34.38.

Die Zinntetrachlorid-Zimmtsäure-Verbindung scheidet sich unter denselben Versuchsbedingungen in an und für sich weissen, durch geringfügige Zersetzungsproducte jedoch schwach rosa gefärbten Krystallkrusten aus Chloroform ab; sie ist ganz luftbeständig.



$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{SnCl}_4$. Ber. Sn 21.29, Cl 25.52.
Gef. » 21.00, » 25.54.

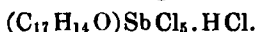
Die Eisenchloridverbindung scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Componenten beim Sieden als blutrothes Oel ab. Dieses wurde abgehoben, eingedunstet und die verbleibende, rothe, halbkrySTALLINISCHE Masse in Chloroform gelöst. Es krystallisirten daraus hellgelbe, gut ausgebildete, an der Luft hygroskopische Krystallnadeln, die zu einer rothen Masse schmolzen und leicht Salzsäure abgaben.



$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{FeCl}_3$. Ber. Fe 18.10, Cl 34.30.
Gef. » 18.90, 19.00, » 33.86, 33.91.

Additionsverbindungen der ungesättigten Ketone.

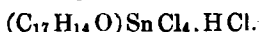
Dibenzalaceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, wurde nach Claisen und Ponder¹⁾ dargestellt. Wurde 1 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid in reichlichem, über Chlorcalcium getrocknetem Chloroform gelöst, mit 1 Mol.-Gew. Dibenzalaceton in concentrirter Chloroformlösung versetzt, so nahm die Flüssigkeit schon bei Zugabe des ersten Tropfens eine dunkelrothe Färbung an, die sich immer mehr vertiefte, und es schied sich augenblicklich ein dunkelbraunes Krystallpulver ab, dessen Menge sich beim Stehen in der Kälte im geschlossenen Gefäss noch vermehrte. Der Körper sah anfangs amorph aus, erwies sich aber, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus kleinen, schön ausgebildeten Krystallen bestehend, die durch langsame Krystallisation aus Aether auch grösser erhalten wurden. Er war über Schwefelsäure getrocknet sehr luftbeständig und wurde von Wasser erst beim Kochen, leichter von Ammoniak und Alkalien, unter Abscheidung von Antimonsäure zerlegt.



$C_{17}H_{15}OSbCl_6$. Ber. Sb 21.10, Cl 37.80.

Gef. » 21.71, » 38.40.

Bei Zusatz von einem Mol.-Gew. Dibenzalaceton zu einer Chloroformlösung von Zinntetrachlorid in der Kälte erhält man eine tiefrothe Lösung, aus der sich beim Verdunsten im Vacuum ziemlich grosse, zinnoberrothe Krystallplatten abscheiden. Diese wurden mit kaltem Chloroform gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und waren vollständig luftbeständig.



$C_{17}H_{15}OSnCl_5$. Ber. Sn 22.33, Cl 33.44.

Gef. » 22.59, » 33.43.

Die Eisenchloridverbindung entsteht unter wesentlich geringerer Reactionswärme als die vorigen beiden Verbindungen. Trägt man in eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Eisenchlorid eine Chloroformlösung von 1 Mol.-Gew. Dibenzalaceton ein, so erhält man eine tiefbraune Lösung, aus der beim Verdunsten schwarze, grünschillernde Nadeln vom Aussehen des reinen, sublimirten Eisenchlorides sich abscheiden. Dieselbe Verbindung hat auch Straus erhalten.



$C_{17}H_{14}OFeCl_3$. Ber. Fe 14.12, Cl 25.80.

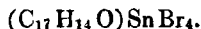
Gef. » 14.36, » 25.10.

Versuche, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung dieser Verbindung ein den vorigen beiden Verbindun-

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 141.

gen analoges Chlorhydrat zu erhalten, verliefen bei uns resultatlos, offenbar, weil wir nicht hinlänglich concentrirte Lösungen angewendet haben; denn neuerdings ist es, wie oben erwähnt, F. Straus (l. c.) gelungen, dieses Chlorhydrat, $(C_{17}H_{14}O)FeCl_3.HCl$, zu isoliren.

Eine analoge Verbindung wie das Eisenchlorid, bildet Zinntetrabromid mit Dibenzalaceton. Aus der braunen Chloroformlösung der beiden Componenten scheiden sich hellrothe, luftbeständige Krystalle ab.

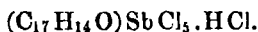


$C_{17}H_{14}OSnBr_4$. Ber. Sn 17.50, Br 47.58.

Gef. » 17.35, » 46.14, 46.91.

Cinnamylidenacetophenon, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$, wurde nach den Vorschriften von Scholtz¹⁾ dargestellt. Die Verbindungen dieses Ketons haben sowohl in Lösung wie in Substanz viel intensivere, dunklere Färbungen als die des isomeren Dibenzalacetons, sind aber zum Theil gleich zusammengesetzt wie jene.

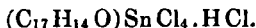
Die Lösung der Antimonpentachloridverbindung in Chloroform ist undurchsichtig tiefviolett mit röthlichem Schimmer und giebt beim Einengen ein schwarzvioletttes Krystallpulver.



$C_{17}H_{14}OSbCl_5$. Ber. Sb 21.10, Cl 37.80.

Gef. » 19.93, 20.05, » 39.21, 39.26.

Die Lösung der Zinntetrachloridverbindung unterscheidet sich von der des vorigen Körpers durch eine mehr blaue, tintenähnliche Farbe. Der Körper selbst ist von der Antimonverbindung kaum zu unterscheiden. Er löst sich mit blutrother Farbe unzersetzt in Aether, wird dagegen von Alkohol und Wasser unter Abscheidung der organischen Substanz und wenig Zinnhydroxyd zersetzt. Er theilt mit dem vorigen Salz die Beständigkeit an der Luft und die geringe Hygroskopicität.

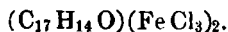


$C_{17}H_{14}OSnCl_5$. Ber. Sn 22.33, Cl 33.44.

Gef. » 22.02, » 34.23.

Die Eisenchloridverbindung wurde auf dieselbe Art, wie die des Dibenzalacetons, durch Zusatz der Chloroformlösung des organischen Körpers zu der ätherischen des Chlorides dargestellt. Die tiefbraune Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit schwarze, an der Luft beständige Krystalle ab, die sich wenig von der Dibenzalaceton-Eisenchloridverbindung unterscheiden. Nach dem Waschen mit Aether und Chloroform wurden die Krystalle getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1730 [1895].

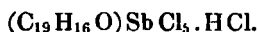


$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OFe}_2\text{Cl}_6$. Ber. Fe 20.03, Cl 38.01.

Gef. » 19.74, 19.67, » 37.81, 38.10.

Cinnamylidenbenzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, wurde nach der Claisen'schen Synthese durch Einwirkung von Zimmtaldehyd und Natronlauge auf Benzalacetone dargestellt. Man erhält es beim Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, tiefgelben Krystallblättchen.

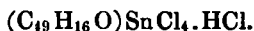
Bei Zusatz von Antimonpentachlorid zur concentrirten Chloroformlösung des Ketons nahm diese eine tiefbordeauxrothe Farbe an und ergab beim Einengen ein schwarzes, grünlich schillerndes Krystallpulver. Die Verbindung ist vollständig luftbeständig und wird beim Kochen in Wasser langsam, bei Zusatz von Alkali schneller zersetzt.



$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OSbCl}_6$. Ber. Sb 20.20, Cl 35.90.

Gef. » 19.18, » 37.20.

Die Zinnverbindung scheidet sich selbst aus verdünnter Chloroformlösung, die tiefroth gefärbt ist, als dunkelblaues Krystallpulver ab.



$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OSnCl}_5$. Ber. Sn 21.20, Cl 31.70.

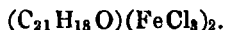
Gef. » 21.60, » 32.16.

Die Eisenverbindung konnte hier nicht in analysenfähiger, fester Form erhalten werden. Die tiefbraunen Lösungen ergaben eine zerfließliche Masse.

Dicinnamylidenacetone, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}$, wurde ebenfalls nach der Claisen'schen Synthese in Gestalt orangegelb gefärbter Nadeln erhalten.

Hier konnten die Antimonpentachlorid- und Zinntetrachlorid-Verbindungen bisher nicht analysenrein gewonnen werden. Sie sind noch intensiver gefärbt als die oben beschriebenen Stoffe; die Antimonverbindung giebt eine violettrothe, die Zinnverbindung eine fast schwarzrothe Chloroformlösung.

Die Eisenchloridverbindung wurde aus der purpurrothen Chloroformlösung der Componenten durch Zusatz von Ligroin in schwarzen, grün schillernden, dem sublimirten Eisenchlorid sehr ähnlichen Krystallnadeln erhalten.



$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{OFe}_2\text{Cl}_6$. Ber. Fe 18.33, Cl 34.86.

Gef. » 18.90, » 35.16.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium. Berlin N., 9. October 1904.