

Es erscheint demnach aussichtslos, für die Hexanitrokobaltiate eine besondere Struktur der Salpetrigsäurereste zur Erklärung der Eigenschaften heranziehen zu wollen. Am meisten fällt die Beständigkeit dieser Nitrite auf, denn man sollte erwarten, daß ein Salz mit sechs Nitrit- und drei Ammonium- oder Äthylammoniumgruppen einer energischen Verbrennung fähig sei, da Nitrite in Gegenwart von oxydierbaren Stoffen gefährliche Explosionen veranlassen können, wie z. B. das von K. A. Hofmann¹⁾ beschriebene Doppelsalz KCN.KNO_2 und die von Angeli²⁾ dargestellten Gemische. Auch das Ammoniumnitrit selbst detoniert, wie Berthelot³⁾ angibt, sehr heftig und zwar schon bei 60°.

Es gelang uns aber weder bei dem Ammonium- noch bei dem Äthylammoniumsalz der Nitritosäure, $\text{Co(NO}_2)_6\text{H}_3$, auch nur eine Verpuffung herbeizuführen. Auf eine glühende Eisenplatte geworfen, verschwanden diese Stoffe nur unter stellenweisem Aufglühen, und selbst explodierendes Knallquecksilber (bis zu 0.3 g) vermochte keine Detonation auszulösen.

Es ist demnach dringend geboten, diese Körperklasse thermochemisch zu untersuchen, um festzustellen, ob bei der Betätigung von Nebenvalezen Energiequanten umgesetzt werden, die denen der Hauptvalezen vergleichbar sind, so daß die auffallende Beständigkeit der Kobaltinitrite aus hohen Werten der Bildungswärmen herzuleiten wäre.

463. A. E. Arbusow: Über die Darstellung von Ketonacetalen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts zu Nowo Alexandria.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

Im letzten Hefte der »Berichte« (vergl. No. 11, S. 3020) findet man eine Publikation von den HHrn. H. Reitter und Edgar Hess: »Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester«, in welcher die Autoren eine neue Modifikation der bekannten Darstellungsmethode von Claisen zur Darstellung von Ketonacetalen angeben.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **10**, 259.

²⁾ Chem.-Ztg. **21**, 893. ³⁾ Diese Berichte **6**, 1559 [1873].

Seit 2 Jahren mit der Claisenschen Reaktion zur Darstellung der Ketonacetale beschäftigt, bin ich durch das Erscheinen der besagten Publikation gezwungen, die Resultate, die ich in Händen habe, in unveränderter Form zu publizieren, um so mehr, da ich mich, entgegen den Autoren der genannten Abhandlung, mit der Ausarbeitung der theoretischen und praktischen Modifikation gerade derjenigen Claisenschen Reaktion beschäftigte, welche in der Publikation dieser Autoren unter Nr. 2 figurirt, d. h. derjenigen Modifikation, welche nach den Worten der Autoren praktisch keine positiven Resultate gibt; denn sie sagen:

»Bei mehreren Versuchen, die Reaktion 2, welche uns zunächst die zweckdienlichste schien, praktisch kennen zu lernen, sind die für die Kondensation geeigneten Bedingungen leider nicht getroffen worden. Wohl wurde in unseren Destillaten wiederholt der charakteristische pfefferminzartige Geruch des Orthoacetonäthers beobachtet, die Ausbeuten ließen jedoch soviel zu wünschen übrig, daß wir die Versuche abbrachen« (diese Berichte 40, 3021 [1907]).

Beim genauen Studium der Darstellung von Acetalen durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Ketone, bin ich nach zahlreichen Versuchen zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Chemisch reiner Orthoameisensäureäthylester (wahrscheinlich auch andere) reagiert, entgegen den Angaben von Claisen (vergl. diese Berichte 29, 1005, 2931 u. ff. [1896]) in ätherischer, wasser- und alkoholfreier Lösung, sowie auch ohne Lösungsmittel, absolut nicht mit chemisch reinen Ketonen.

2. Der Orthoameisensäureester des Äthylalkohols, in Lösung oder auch bei Gegenwart einer großen Menge des einfachen Alkohols, reagiert mit Ketonen unter Bildung von Ketonacetalen und von Ameisensäureäthylester.

3. Der Alkohol erscheint in oben angeführter Reaktion nicht als einfaches Lösungsmittel, sondern nimmt aktiven Anteil an der Reaktion bei der Bildung von Acetalen.

4. Orthoameisensäureäthylester reagiert mit Ketonen bei Gegenwart von starken Mineralsäuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure usw., unter Bildung von Acetalen, wobei eine große Wärmeentwicklung stattfindet.

5. Die Menge der Mineralsäuren in der oben genannten Reaktion läßt sich auf sehr geringe Quantitäten beschränken (weniger als ein Tropfen), ohne Einfluß auf die Endresultate der Reaktion; die Mineralsäuren treten hier somit als typische Katalysatoren auf.

6. Orthoameisensäureäthylester reagiert bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Mineralsäuren unter Bildung von Acetalen leicht mit

Ketonen der Fettreihe, schwerer mit denen der fettaromatischen und aromatischen, noch schwieriger mit denen der cyclischen Reihe.

7. Die cyclischen Ketone, so z. B. Menthon, Pulegon, liefern mit Orthoameisensäureäthylester nicht die Acetale, sondern die Zerfallsprodukte der letzteren: Alkohol und Äther der ungesättigten Alkohole.

Alle näheren Daten gedenke ich in kürzester Zeit zu publizieren, vorläufig führe ich nur einige Versuche an, welche die gemachten Angaben erhärten sollen.

Darstellung von Aceton-acetal bei Gegenwart von Alkohol.

Es wurden zur Darstellung angewandt: 320 g Orthoameisensäureester vom Sdp. 145°, der durch wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes) gereinigt war, 100 g wasserfreier Alkohol und 125 g chemisch reines Aceton (aus Bisulfit). Nach ungefähr einer Stunde steigerte sich die Temperatur von 17° Zimmertemperatur auf 35°. Das Volumen der Flüssigkeit verringerte sich stark, und es entwickelte sich der intensiv pfefferminzartige Geruch vom Diäthyläther des Orthoacetons. Nach 5 Tagen wurden die Produkte der Fraktionierung unterworfen, wobei erhalten wurden:

1. Ameisensäureäthylester, $\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Sdp. 54.5—55.5°, 162 g Ausbeute (ca. theoretisch).
2. Äthylalkohol, Sdp. 77—78°, und
3. Orthoaceton-diäthyläther $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. 114—115°. Ausbeute 211 g (75 % der theoretischen Menge).

Darstellung des Acetophenon-acetals bei Gegenwart von Alkohol.

Zur Reaktion wurden angewandt 100 g kryst. Acetophenon, 140 g Orthoameisensäureester und 200 g frisch destillierter wasserfreier Alkohol.

Nach 7 Tagen war der Geruch des Acetophenons verschwunden, die Reaktion also beendet. Nach Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck und unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes (die leichter siedenden Anteile wurden bei gewöhnlichem Druck abdestilliert) erhielt man Acetophenon-acetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Sdp. 103.5—104° bei 17 mm Druck. Ausbeute 150 g, also 93 % des theoretischen Wertes.

Darstellung des Aceton-acetals bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Angewandt wurden 30 g Orthoameisensäureester und 11.6 g Aceton. Man läßt aus einer Capillare 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu-

fließen. Sofort beginnt die Einwirkung. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark; anfangs zumeist grün, färbt er sich nunmehr dunkel; nach 5—10 Minuten konnte man annehmen, daß die Reaktion beendet sei. Schon bei der ersten Destillation erhält man 2 Fraktionen.

1) Von 60—80°, 14.9 g. 2) Von 80—120°, 23 g.

Der Rest beträgt 3.6 g. Aus der 2. Fraktion wurde nach wiederholtem Destillieren reines Acetal isoliert mit dem Sdp. 114°.

Darstellung des Monochloraceton-acetals
(bisher noch unbekannt).

Zur Reaktion wurden angewandt 28 g Chloraceton (Kahlbaum), 44.4 g Orthoameisensäureester, 35 g Alkohol unter Zusatz eines halben Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbte sich nach einiger Zeit gelb. Am zweiten Tage wurde dieselbe intensiv rot, und der stechende Chloracetongeruch verschwand. Nach der Trennung wurden 40 g eines farblosen Produktes erhalten, von angenehmem Geruch, Sdp. 57° bei 12 mm, 162—163° bei gewöhnlichem Druck (ohne Korrektion), $d_0^{14} = 1.0002$. Die Analyse ergab, daß ein ganz reines Acetal des Monochloracetons entstanden war.

0.4962 g Sbst.: 0.4181 g AgCl. — 0.4306 g Sbst.: 0.3623 g AgCl.

Daraus berechnen sich 20.84 und 20.81% anstatt der theoretischen 21.32% Cl, nach der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Die Ausbeute betrug ca. 90% der theoretischen Menge.

Mit dieser Mitteilung will ich mir das Recht für die weitere theoretische Bearbeitung der zur Darstellung von Acetalen durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Ketone bei Gegenwart von Alkohol und starken Mineralsäuren dienenden Reaktion vorbehalten.

Nowo Alexandria (Rußland), 8. Juli 1907.

464. Otto Hahn: Über die Strahlung der Thoriumprodukte.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

In einer unlängst in diesen Berichten erschienenen Mitteilung über »ein neues Zwischenprodukt im Thorium«¹⁾ habe ich kurz über Versuche berichtet, die zu dem Ergebnis geführt hatten, daß der Zerfall des Thoriums in das Radiothorium nicht unmittelbar vor sich geht; daß vielmehr zwischen beiden ein weiteres Produkt existiert, das im Gegen-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1462 [1907].