

achtet die Farbenreaktionen. In Gläschen A tritt blitzartig die bekannte tiefviolette Färbung auf; Gläschen B (Pyridin) bleibt vollkommen unverändert, ist also fast farblos; Gläschen C ( $\alpha$ -Picolin) weist sofort eine intensive weinrote Färbung auf. Beim Stehen wird B nach und nach rötlich, C dagegen tiefviolett wie A.

Durch die  $\alpha$ -ständige Methyl-Gruppe hat das Pyridin seine starke Affinität zum Eisenatom zum größten Teil eingebüßt. Man kann mit dieser Methode coloristisch die prozentuale Menge Pyridin im technischen  $\alpha$ -Picolin beiläufig bestimmen. Je größer die Menge Pyridin oder anderer nicht  $\alpha$ -methylierter Basen in dem Gemisch ist, um so schwächer fällt die Färbung aus.


## 50. F. Kehrman und Iwan Effront: Über die salzartigen Additionsprodukte der doppelten Kohlenstoffbindung mit Säuren.

(Eingegangen am 29. November 1920.)

### Einleitung.

A. v. Baeyer<sup>1)</sup> hat, auf der vermeintlichen Beobachtung fußend, daß Amylen und Menthen mit Ferrocyanwasserstoff Salze bilden, geschlossen, daß die doppelte Kohlenstoffbindung im Stande sei, unter Addition von Säuren Salze zu bilden. Er sagt darüber l. c.: »Wenn nun eine doppelte Bindung wirklich derartige freie Partialvalenzen<sup>2)</sup> enthält, so war es denkbar, daß dieselben, ähnlich wie die Oxoniumvalenzen des Sauerstoffs, im Stande sind, Säuren ohne Sprengung der doppelten Bindung salzartig festzuhalten«.

Nachdem er aber bald darauf<sup>3)</sup> erkannt hatte, daß seine Beobachtung irrtümlich war, nahm er seine Schlußfolgerung als in den damals bekannten Tatsachen nicht begründet mit den Worten zurück »die Salze der doppelten Kohlenstoffbindung sind daher vor der Hand aus der Literatur zu streichen«.

Wir glauben nun heute, daß v. Baeyer mit seiner Annahme der Existenzfähigkeit salzartiger Additionsprodukte der Kohlenstoff-Doppelbindung dennoch Recht hatte, und zwar aus folgenden Gründen: In erster Linie ist es das früher studierte Verhalten der Triphenylmethan-Farbstoffe bei der Salzbildung<sup>4)</sup>. Eine befriedigende Erklärung der Tatsache, daß die Base  $(C_6H_5)_2C:$   :NH zwei Salzreihen mit starken Säuren bildet, von denen die zweisäurigen

<sup>1)</sup> B. 34, 2685 [1901]. <sup>2)</sup> Im Sinne J. Thieles. <sup>3)</sup> B. 34, 3613 [1901].

<sup>4)</sup> B. 51, 468, 915 [1918].

gelb, die einsäurigen rot sind, gelang durch die Annahme, daß in den zweisäurigen Salzen das doppelt gebundene Zentral-Kohlenstoffatom unter Betätigung von Nebenvalenzen zur Fixierung von Säuren befähigt sei<sup>1)</sup>. —

An zweiter Stelle sind es die seit längerer Zeit bekannten intensivfarbigen Säure-Additionsprodukte der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone vom Typus des Benzal-acetons, Dianisal acetons und ähnlicher Substanzen. Während v. Baeyer und ferner F. Straus<sup>2)</sup> diese Produkte als Oxonium-Salze anzusehen geneigt sind, haben Vorländer<sup>3)</sup> und seine Schüler aus ihren Versuchen den Schluß gezogen, daß die Kohlenstoff-Doppelbindungen die Säuremoleküle festhalten, jedoch verzichten die Letztgenannten prinzipiell darauf, die Eigenschaften der ungesättigten Ketone (wie die der ungesättigten Verbindungen im allgemeinen) durch verschiedene am Keton sitzende Valenzen oder Bindestriche zu erläutern.

### Allgemeiner Teil.

Die direkte Veranlassung, uns mit den Säure-Salzen der ungesättigten Ketone zu beschäftigen, war für uns die Beobachtung v. Baeyers, daß Dianisal-aceton sich in stark rauchender Schwefelsäure mit intensiv smaragdgrüner Farbe löst.

Nimmt man mit Vorländer an, daß die orangegelben einsäurigen und fuchsinroten zweisäurigen Salze durch die beiden Doppelbindungen zustande kommen, so kann die Existenz des grünen Salzes darauf zurückgeführt werden, daß hier der Keton-Sauerstoff als Haftstelle auftritt. Ferner ist, da Dianisal-aceton drei Sauerstoff-Atome enthält, der Einwurf berechtigt, daß es sich hier um dreifache Oxonium-Salze handeln könnte.

Nun gibt aber Dibenzal-aceton, welches nur ein Sauerstoff-Atom enthält, bestimmt sowohl einsäurige, wie auch zweisäurige Salze, die sich durch die Farbe, citronengelb und orangerot, scharf von einander unterscheiden und auch verschiedene Absorptionsspektren<sup>4)</sup> zeigen, so daß hier zum mindesten, außer dem Keton-Sauerstoff, eine der doppelten Bindungen als Haftstelle anzunehmen ist.

Man kann das optische Verhalten des Dibenzal-acetons in Berührung mit starken Säuren nämlich unter keinen Umständen durch

<sup>1)</sup> Daß hier beim Übergang des einsäurigen ins zweisäurige Salz Farberhöhung (negative Farbänderung nach v. Georgievics) eintritt, erklärt sich durch eine gleichzeitige Änderung der Konstitution; vergl. darüber B. 51, 472 [1918].

<sup>2)</sup> B. 37, 3277 [1904].    <sup>3)</sup> B. 36, 1470 [1903]; 36, 3528 [1903].

<sup>4)</sup> Siehe den Versuchs-Teil.

die basischen Funktionen des Sauerstoffs allein erklären, da eine Anlagerung von noch so viel Säuremolekülen an eine einzige Haftstelle niemals eine wesentliche Beeinflussung der Farbe des einsäurigen Salzes bedingt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Körper mit nur einer Haftstelle für Säuren mit dieser immer nur eine Farbe erzeugen; tritt aber eine zweite Haftstelle auf, so ist dieses immer mit dem Auftreten einer zweiten, von der ersten meist sehr verschiedenen Farbe verbunden.

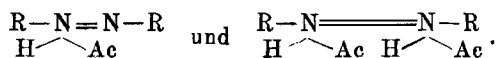
Es war naheliegend, den Schluß zu ziehen, daß das Hinzukommen neuer Doppelbindungen zum Molekül des Benzal-acetons die Anzahl der Farbtöne mit Säuren vergrößern dürfte. Dieses ist nun tatsächlich der Fall, denn Dicinnamyliden-aceton liefert mindestens drei verschiedenfarbige Anlagerungsprodukte mit konz. Schwefelsäure.

Wir haben die vorstehend erwähnten Farbsalze der ungesättigten Ketone spektroskopisch geprüft, und zwar dienten uns im allgemeinen Lösungen in starker Schwefelsäure verschiedener Konzentration, weil diese Säure nicht, wie die Halogenwasserstoffsäuren, die Neigung zeigt, sich an die Doppelbindung atomistisch, d. h. unter Aufhebung derselben und Bildung farbloser gesättigter Verbindungen, anzulagern.

Da viele gesättigte Ketone Oxonium-Salze bilden, so glauben wir, im Gegensatz zu Vorländer, daß auch bei den farbigen Säure-Additionsprodukten der ungesättigten Ketone der Keton-Sauerstoff als Haftstelle in Betracht kommen wird, können jedoch auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials im Einzelfall noch nicht entscheiden, ob jeweils dieser oder die Doppelbindungen, oder gleichzeitig beide als Angriffspunkte für Säuren fungieren. Wir dürfen hoffen, daß das fortgesetzte Studium dieser Erscheinungen die nötige Aufklärung bringen wird, möchten jedoch hier noch einen anderen Ideen-Gang anschließen.

Wie einer von uns früher gefunden hat<sup>1)</sup>, besitzt Azobenzol zwei Haftstellen für Säuren, da es z. B. mit Schwefelsäure zwei verschiedenfarbige Salzreihen gibt.

Da der Annahme, daß die doppelt gebundenen Azo-Stickstoff-Atome fünfwertig wirken können, nichts im Wege steht, so wurden die beiden »Addukte«<sup>2)</sup> wie folgt formuliert:



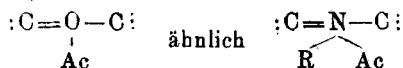
Beide Azobenzol-Addukte entstehen unter Verstärkung der Licht-Absorption des Azobenzols und ferner das Di-Derivat aus dem Mono-

<sup>1)</sup> B. 48, 1933 [1915].

<sup>2)</sup> Von Vorländer an Stelle des Wortes »Additionsprodukt« gebrauchter abgekürzter Ausdruck.

Derivat unter Farbvertiefung (gelb nach rot). Fügt man in das Azobenzol eine Sulfogruppe ein, so addiert es nur noch mit einer Haftstelle und man erhält nur die gelben einsäurigen Addukte; die andere Haftstelle hat in Folge der Sulfonierung des anhängenden Benzolkerns ihre Affinität eingebüßt.

Man sieht also, daß es Faktoren gibt, die das Wirksamwerden der Nebenvalenzen des doppelt gebundenen Stickstoffs aufheben können — a fortiori — also beim Sauerstoff und endlich auch beim Kohlenstoff. Der Vergleich der Sauerstoff- mit den Stickstoff-Verbindungen hat ergeben, daß zwischen OH und NH<sub>2</sub>, O und NH, Oxonium und Ammonium weitgehende Analogie der Funktionen und Eigenschaften bestehen, daß im besondern die ungesättigte Oxonium-Gruppe der Azoniumgruppe ähnlich sich verhält:



Es darf als richtig betrachtet werden, daß die dritte und vierte Valenz des Sauerstoffs in noch höherm Maße Nebenvalenzcharakter haben als die vierte und fünfte Stickstoffvalenz und ferner, daß es sich hier nicht um Unterschiede der Art, sondern nur des Grades handelt.

Nun, was dem doppelt gebundenen Sauerstoff und Stickstoff recht ist, könnte wohl dem doppelt gebundenen Kohlenstoff billig sein, d. h. unter günstigen Umständen wird er, wie der N und O, zwei Nebenvalenzen in Erscheinung treten lassen, die zur Bildung von Additionsprodukten mit Säuren Veranlassung geben können.

v. Baeyer hat einen ähnlichen Gedankengang verfolgt, als er die Salze der doppelten Kohlenstoffbindung fast wie eine Vision im Geiste erschaut hat.

Zweiwertiger Sauerstoff, dreiwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff entsprechen sich ebenso, wie vierwertiger Sauerstoff, fünfwertiger Stickstoff und sechswertiger Kohlenstoff.

Es braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß die vorstehenden Ausführungen mit voller Absicht auf dem Boden der älteren Valenztheorien stehen.

Man kann aber auch die Formulierung den neueren Anschauungen der Wernerschen Schule ganz gut anpassen.

Wer aus physikalischen und anderen Gründen nicht an den sechswertigen Kohlenstoff nach unserer Auffassung glauben will oder kann, dem steht es frei, seine eigenen Erklärungen den Erscheinungen zugrunde zu legen.

Wir möchten aber betonen, daß wesentlich für uns nicht irgend eine Theorie, sondern die Feststellung der Tatsache ist, daß Kohlen-

stoff in demselben Sinne sechswertig sein kann, wie Sauerstoff vierwertig und Stickstoff fünfwertig, ganz gleichgültig, welche Erklärung man geben will.

Wenn nun schließlich auch die Annahme, daß jedes doppelt gebundene C-Atom je ein Säure-Äquivalent fixieren könne, zu einer noch viel größeren Anzahl verschiedenfarbiger Addukte führt, als bisher beobachtet werden konnte (das Benzal-aceton sollte drei anstatt nur einer Haftstelle aufweisen, das Dibenzal-aceton fünf anstatt zwei), so beweist die Tatsache, daß die Maximalzahl der möglichen Addukte noch nicht beobachtet worden ist, vor der Hand nichts gegen die Theorie, denn man kann bisher nur vermuten, wie und wo die möglichst günstigen äußeren Bedingungen zu ihrer Beobachtung herbeizuführen wären.

Immerhin beweist die bereits beobachtete Existenz einer größeren Anzahl verschiedenfarbiger Addukte von Salz-Charakter, als durch Anlagerung an den Sauerstoff allein möglich sind, daß die Kohlenstoff-Doppelbindungen bei ihrer Bildung wirksam sein müssen.

### Versuche.

Alle drei untersuchten Ketone sind durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol bis zu konstantem Schmelzpunkt und Aussehen der Krystalle sorgfältig gereinigt worden.

Vom Dibenzal-aceton haben v. Baeyer, Straus und Vorländer mehrere feste Farbsalze mit 1 und 2 Äquivalent Säure beschrieben und analysiert. Bei Farblosigkeit der Säure sind die einsäurigen citronengelb, die zweisäurigen orangerot. Beiden Salz-Reihen entsprechen die in nachstehenden Tabellen angeführten und spektralanalytisch untersuchten Lösungsfarben.

Auch vom Dianisal-aceton und Dicinnamyliden-aceton sind je zwei verschiedenfarbige Salze mit starken Säuren in fester Form dargestellt und analysiert worden, und zwar rote einsäurige und violette zweisäurige. Außerdem hat v. Baeyer mitgeteilt, daß sich Dianisal-aceton in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, so daß es sich hier zum mindesten um ein dreisäuriges Salz handeln muß. Vom Dicinnamyliden-aceton kann die Existenz eines grünen, wahrscheinlich dreisäurigen Salzes nur ganz vorübergehend wahrgenommen werden, wenn man dessen auf 0° abgekühlte Krystalle mit gekühlter rauchender Schwefelsäure übergießt. Die zuerst auftretende olivengrüne Färbung verschwindet fast momentan unter Übergang in Violett, indem der Körper sulfiert wird. Aber auch in den violetten Lösungen beider Ketone in Schwefelsäure von 90—100% tritt bei Zimmertemperatur langsame Sulfurung ein

Formeln	Sichtbares Spektrum			Bemerkungen
	Absorptions-Kurven	Maxima	Minima	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   \\ \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} \\   & & & &   \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Dibenzal-aceton<sup>1)</sup></p>				Lösung in Alkohol unter Zusatz von 60% konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , zitronengelb
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   \\ \text{C} & = & \text{C} - & \text{C} = & \text{C} \\   & & & &   \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Dibenzal-aceton</p>		485		Lösung in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> von 95—100%, orangegelb
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   \\ \text{C} & = & \text{C} - & \text{C} = & \text{C} \\   & & & &   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 & & & & \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ <p>Dianisal-aceton</p>				Lösung in Alkohol, hell-grünlich-gelb

<sup>1)</sup> Dibenzal-aceton ergibt in verdünnter alkoholischer Lösung  $\frac{n}{1500}$  bis  $\frac{n}{12000}$  keine merkliche Auslöschung im Sichtbaren.

Formel	Sichtbares Spektrum			Bemerkungen
	Absorptions-Kurven		Maxima Minima	
$  \begin{array}{c}  \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   &   \\  \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} \\    & & & & & & & &   \\  \text{CH}_3\text{O} & & & & & & & & \text{OCH}_3 \\    & & & & & & & &   \\  \text{C}_6\text{H}_4 & & & & & & & & \text{C}_6\text{H}_4  \end{array}  $ <p>Dianisal-aceton</p>				Lösung in Alkohol unter Zusatz von 20% konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> orangefarot
$  \begin{array}{c}  \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   &   \\  \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} \\    & & & & & &   \\  \text{CH}_3\text{O} & & & & & & \text{OCH}_3 \\    & & & & & &   \\  \text{C}_6\text{H}_4 & & & & & & \text{C}_6\text{H}_4  \end{array}  $ <p>Dianisal-aceton</p>			510	Lösung in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> von 90–100% <sub>0</sub> violettrot
$  \begin{array}{c}  \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   &   \\  \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} \\    & & & & & &   \\  \text{CH}_3\text{O} & & & & & & \text{OCH}_3 \\    & & & & & &   \\  \text{C}_6\text{H}_4 & & & & & & \text{C}_6\text{H}_4  \end{array}  $ <p>Dianisal-aceton</p>			645	Lösung in rauchender Schwefelsäure von 60% Anhydrid-Gehalt, smaragdgrün





diese Lösungen nehmen dabei, innerhalb einiger Stunden, die Orangerfarbe der einsäurigen Salze an.

Ebenso, wie dieses beim Azobenzol früher beobachtet wurde, bringt der Eintritt einer Sulfogruppe die Wirksamkeit einer Haftstelle zum Verschwinden.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist es daher notwendig, die Schwefelsäure auf 0° abzukühlen und die Messungen ohne Zeitverlust auszuführen.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität.

### 51. Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche: Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1920.)

Trotz der Fortschritte, die die Anwendung von Katalysatoren bei der Durchführung chemischer Prozesse gemacht hat, darf man sich nicht der Einsicht verschließen, daß das Erreichte, gemessen an den ebenfalls auf katalytischer Grundlage beruhenden Leistungen von Tier und Pflanze, noch unzulänglich ist.

Die Wirksamkeit unserer gebräuchlichen Katalysatoren ist zu meist eine gegebene, der wir einflußlos gegenüberstehen. Eine Abstufung der Wirksamkeit nach Belieben des Experimentators ist nur in seltenen Fällen und dann hauptsächlich durch physikalische Maßnahmen, wie Änderung des Drucks, der Temperatur und der Katalysator-Beschaffenheit, möglich. Ihr sind naturgemäß enge Grenzen gesetzt.

Sind bei einem katalytisch beeinflussten Prozeß mehrere Reaktionen möglich, so ist man nicht imstande, willkürlich die Reaktion zu bestimmen, die vor sich gehen soll, sondern ist auf die Gnade und Ungnade des Katalysators angewiesen. Mittel und Wege zu finden, hierin Änderung zu schaffen und Katalysatoren von spezifischer Wirkung aufzubauen, ist daher eine der ersten Aufgaben, welche das Katalysatorproblem stellt.

Die zweite Aufgabe besteht darin, gegebene Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit sowohl in Richtung der Stärke als auch in Richtung des Reaktionsverlaufes zu beeinflussen, eine Aufgabe, die in ihren letzten Konsequenzen zu dem Problem führt, aus an und für sich unwirksamen Stoffen Katalysatoren synthetisch darzustellen. Die Möglichkeit hierzu wird sich aus den späteren Betrachtungen ergeben.

Die bekannteste Beeinflussung eines Katalysators ist seine Vergiftung durch Fremdstoffe, wodurch er jeder Einwirkung auf den