

Anisal-acetyl-aceton-Hydrochlorid B und Chlorwasserstoff.

Aus einem unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemenge von 34 g Anisaldehyd und 25 g Acetyl-aceton erhielten wir durch Abscheidung mit Petroläther ca. 6 g rohes, wenig röthlich gefärbtes Hydrochlorid; weiße, feine Nadeln aus Petroläther, Schmp. 48–50°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform.

$C_{18}H_{15}O_3Cl$. Ber. C 61.3, H 5.9, Cl 13.9.

Gef. » 61.1, » 6.3, » 13.9, 13.7.

Beim Schütteln mit Wasser von Zimmertemperatur werden kaum Spuren von Chlorwasserstoff abgespalten. Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff färbt es sich röthlich; 0.5 g Substanz erforderten etwa 1 ccm $n/10$ -Barytwasser, dessen Menge bei -18° auf 1.5 ccm anstieg.

Benzal-benzoyl-aceton¹⁵⁾ und Chlorwasserstoff

reagieren miteinander, doch läßt sich das Hydrochlorid nicht fassen; das bei etwa 71° sehr unscharf schmelzende Gemisch der Benzalverbindung mit seinem Hydrochlorid enthielt zwischen $+18^{\circ}$ und -16° 4–5% Cl, beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung 5–6% Cl.

Benzal-benzoyl-aceton und Natrium-malonsäure-äthylester geben ein bei 54° schmelzendes Hydroresorcin-Derivat; einbasische Säure; die wäßrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

$C_{22}H_{20}O_5$. Ber. C 72.5, H 5.5.

Gef. » 72.3, 72.4, » 6.2, 6.1.

164. D. Vorländer und Alexander Friedberg:**Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf α, β -ungesättigte Ketone und deren Halogen-Abkömmlinge.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Um β, β -Diphenyl-propiophenon darzustellen, läßt man nach Kohler¹⁾ Phenyl-magnesiumbromid auf Benzal-acetophenon einwirken. Ein anderes Verfahren, Schütteln von Benzal-acetophenon mit Benzol und konz. Schwefelsäure²⁾, gibt sehr schlechte Ausbeuten. Wir haben gefunden, daß die Grignardsche Mischung durch eine Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid ersetzt werden kann, was bei der Synthese größerer Mengen von Diphenyl-propiophenon für die Darstellung von Tetraphenyl-allen von Bedeutung ist. Allerdings verwandelt sich bei der Reaktion ein Teil des ungesättigten Ketons in harzige Produkte und ein anderer Teil wird gespalten, so daß aus Benzal-acetophenon etwas Acetophenon hervorgeht. Durch Zuleiten von Chlorwasserstoff bzw durch Anwendung von Benzal-acetophenon-Hydrochlorid B kann man diesen Nebenreaktionen leicht entgegenwirken.

Beim Vergleich verschiedener ungesättigter Ketone ergeben sich charakteristische Unterschiede: Benzal-acetophenon³⁾ und Ben-

¹⁵⁾ Knoevenagel, B. 36, 2134 [1903].

¹⁾ Am. 29, 352, 392, 33, 41 [1905], 38, 511 [1907]; C. 1908, I 1180, 1904, II 444, 1905, I 523, 1908, I 225.

²⁾ Kohler, Am. 31, 642; C. 1904, II 445.

³⁾ Claisen, B. 20, 657 [1887].

zal-menthon⁴), welche überwiegende Neigung haben zur Bildung von Addukten der Art B mit Halogenwasserstoff⁵), reagieren leicht mit Benzol und Aluminiumchlorid, Anisal-acetophenon⁶) dagegen, dessen B-Hydrohaloide sehr unbeständig sind⁷), läßt sich unter den gleichen Bedingungen mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht verbinden.

Dieses Verhalten deutet darauf, daß die Aluminiumchlorid-Reaktion nicht auf einer Addition von Benzol an die α, β -Kohlenstoff-Doppelbindung beruht, sondern auf einer Substitution des β -Chlors (bzw. $-\text{AlCl}_2$) in dem zunächst gebildeten B-Hydrochlorid durch Phenyl. Der Vergleich von Benzal-acetaphenon-Hydrochlorid mit freiem Benzal-acetophenon spricht zugunsten der Substitution, da das Hydrochlorid sehr viel glatter reagiert als das ungesättigte Keton. Addition und Substitution könnten gleichwohl nebeneinander hergehen, weil die B-Hydrochloride Addenden-Dissociation erleiden und freie Ketone geben. Das verhältnismäßig günstige Resultat mit dem B-Hydrochlorid des Benzal-acetophenons kann ebensowohl damit erklärt werden, daß der Chlorwasserstoff das Keton gegen die verharzende Wirkung des Aluminiumchlorids schützt.

Der Unterschied zwischen Benzal- und Anisal-acetophenon tritt bei Anwendung der Grignardschen Mischung weniger hervor. Anisal-acetophenon reagiert wie Benzal-acetophenon mit Phenyl-magnesiumbromid. Auch bei der Addition von Benzol-sulfinsäure geben beide Ketone B-Verbindungen. Statt mit fertiger Benzol-sulfinsäure lassen sich, wie wir fanden, die ungesättigten Ketone auch mit einer Mischung von Benzol, welches mit Schwefeldioxyd gesättigt ist, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Reaktion bringen. Die aus Benzol und Schwefeldioxyd nach Friedel und Crafts⁸) entstehende Benzol-sulfinsäure wird dann addiert. Die Benzol-sulfinsäure-Verbindung des Benzal-acetophenons liefert bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid β, β -Diphenyl-propiophenon, indem scheinbar der Benzol-sulfinsäure-Rest ebenso wie das Chlor vom B-Hydrochlorid durch Phenyl ersetzt wird.

Bei anderen Grignard-Synthesen mittels Estern, Aldehyden und Ketton läßt sich das Phenyl-magnesiumbromid nicht durch die Mischung von Benzol, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid ersetzen.

Beschreibung der Versuche.

Benzal-acetophenon, Benzol und Aluminiumchlorid.

Man trägt in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Benzal-acetophenon in 50 ccm Benzol 30 g AlCl_3 ein und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf von ungefähr 1 Stde. fängt die Benzol-Lösung an, sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff gelblich zu färben. Die Färbung wird immer intensiver und geht schließlich in dunkelbraun über. Nach Verlauf von 10—12 Stdn. wird das Reaktionsgemisch durch Hineinwerfen von Eisstücken zersetzt, das entstandene basische Aluminiumsalz durch überschüssige Salzsäure in Lösung gebracht und die etwas trübe Benzolschicht abgehoben, durchfiltriert und eingedunstet. Der bräunlich ge-

⁴) Semmler, B. 37, 234 [1904]. ⁵) B. 36, 1479, 3528 [1903], 37, 1652 [1904].

⁶) Pond, Maxwell und Normann, C. 1899, II 1118.

⁷) Vorländer, A. 341, 35 [1905]. ⁸) A. ch. [6] 14, 443.

färbte Rückstand gibt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, wobei man die Lösung von dem sich zuerst ausscheidenden bräunlichen Harz abgießt, weiße Krystalle von Diphenyl-propiophenon, Schmp. 96°. Zur genaueren Identifizierung mit Kohlers Verbindung wurden das Monobromid (Schmp. 162°) und das Oxim (Schmp. 130°) dargestellt. Bei der Reinigung des rohen Diphenyl-propiophenons gehen beträchtliche Mengen verloren; bei tieferer Temperatur entstehen zwar weniger Harze, doch bleibt das Benzal-acetophenon zum Teil unverändert. Bei längerer Dauer der Einwirkung bildet sich ein in Benzol schwer lösliches Nebenprodukt.

Benzal-acetophenon-Hydrochlorid, Benzol und Aluminiumchlorid.

Die Lösung von 10 g krystallisiertem Hydrochlorid⁹⁾ in 100 ccm Benzol wird bei 30—40° mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es findet sofort eine starke Chlorwasserstoff-Entwicklung statt. Zur Beschleunigung der Reaktion schüttelt man den Kolben fortwährend um. Nach Verlauf von ca. 10 Min. hört die Chlorwasserstoff-Entwicklung im wesentlichen auf, und der Inhalt des Kolbens wird, wie oben bei Benzal-acetophenon angegeben ist, weiter verarbeitet. Nach dem Abdunsten des Benzols bleibt das Diphenyl-propiophenon in fast reinem Zustande zurück. Es wird aus Alkohol umkristallisiert; Ausbeute 10.8 g.

Die Darstellung des Benzal-acetophenon-Hydrochlorids und die des Diphenyl-propiophenons läßt sich am besten zu einem einzigen Verfahren wie folgt vereinigen: Man sättigt die Lösung von 10 g Benzal-acetophenon in 100 g Benzol mit trocknem Chlorwasserstoff, wobei ein Teil des Hydrochlorids sich ausscheidet. Man erwärmt nun die Mischung auf dem Wasserbade, um das Hydrochlorid aufzulösen, kühlte die Lösung auf 40—50° ab, und trägt portionsweise 30 g Aluminiumchlorid ein. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie bei den voranstehenden Versuchen. Ausbeute 12.3 g. Bei der Darstellung ist hauptsächlich darauf zu achten, daß Benzol in hinreichender Menge vorhanden ist, und daß die Temperatur der Lösung bei Behandlung des Hydrochlorids mit Aluminiumchlorid nicht unter 40—45° sinkt, denn sonst scheidet sich das Hydrochlorid aus und wird dadurch der weiteren Einwirkung entzogen. Das Ende der Reaktion läßt sich am deutlichen Nachlassen der Chlorwasserstoff-Entwicklung erkennen.

Anisal-acetophenon, Benzol und Aluminiumchlorid.

Die Lösung von 5 g Anisal-acetophenon in 25 ccm Benzol blieb mit 15 g AlCl_3 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Das Gemisch wurde hierauf, wie bei Benzal-acetophenon beschrieben, weiter verarbeitet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein gelblicher Körper zurück, der sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol durch Schmp. (71°) und Krystallform als unverändertes Anisal-acetophenon erwies. Zur weiteren Identifizierung wurde das Dibromid dargestellt, Schmp. 139°. Bei einem anderen Versuch wurde die Lösung des Ketons in Benzol vor dem Eintragen des Aluminiumchlorids mit Chlorwasserstoff gesättigt und wie beim Benzal-acetophenon 10 Min. geschüttelt. Das Keton blieb unverändert.

Dagegen bildet sich das Phenyl-anisyl-propiophenon leicht aus

⁹⁾ Dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzal-acetophenon in 6 Tln. Eisessig, 2—3-stündiges Stehen und Umkristallisieren aus Eisessig (Anschütz und Monfort, A. 284, 2 [1895]).

Anisal-acetophenon und Phenyl-magnesiumbromid.

Die Verbindung ist inzwischen von Kohler¹⁰⁾ beschrieben worden, Schmp. 90°. Sie wird durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht verändert und gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Färbung. Die letztere Farbreaktion weist auf die Gegenwart unveränderten Anisal-acetophenons hin, kommt aber möglicherweise auch einem Keton mit $C_6H_4 \cdot OCH$, ohne α -Kohlenstoff-Doppelbindung zu. Bei der Einwirkung von Brom auf die gekühlte Chloroform-Lösung erfolgt sogleich Bromwasserstoff-Entwicklung. Das Bromid sollte zur weiteren Synthese eines Anisyl-diphenyl-allens dienen. Nach Versuchen von J. Osterburg¹¹⁾ ließen sich die erforderlichen Zwischenprodukte nicht gut rein darstellen und krystallisieren.

$C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83,5, H 6,3,
Gef. » 83,6, 83,4, » 6,4, 6,6.

Mol.-Gew. Ber. 316, Gef. (in Benzol-Lösung) 313.

Benzal-acetophenon-Dibromid¹²⁾, Benzol und Aluminiumchlorid.

Man läßt eine Lösung von 5 g Dibromid (Schmp. 109°) in 50 ccm Benzol mit 15 g $AlCl_3$ 4 Stdn. stehen. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur viel ruhiger wie bei dem Hydrochlorid. Braunfärbung und Gasentwicklung treten allmählich ein. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes in bekannter Weise erhält man neben einer beweglichen Flüssigkeit einen festen, grau gefärbten Körper. Die Flüssigkeit ist stark halogenhaltig und besitzt einen ungemein ätzenden, die Augen stark angreifenden Geruch (ω -Brom-acetophenon). Der feste Körper dagegen enthält im rohen Zustande nur Spuren von Halogen. Durch 2-3-maliges Umkristallisieren aus Alkohol wird er halogenfrei und schmilzt dann bei 182°. Er bildet weiße Nadeln und ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther und Petroläther.

$C_{27}H_{22}O$. Ber. C 89,5, H 6,1.
Gef. » 89,8, 89,3, » 6,2, 6,4.

Mol.-Gew. Ber. 362, Gef. (in Benzol-Lösung) 328.

Die Ausbeuten sind sehr schwankend und abhängig von der Güte des Aluminiumchlorids. Zuweilen entstehen höher schmelzende Nebenprodukte. Die gleiche Verbindung entsteht nach Versuchen von Bergmann¹³⁾ aus α -Monobrom-diphenyl-propiophenon¹⁴⁾, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit Benzol und $AlCl_3$, so daß ihr die Formel eines α, β, β -Triphenyl-propiophenons, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, zukommt¹⁵⁾.

Monobrom-diphenyl-propiophenon, Benzol und Aluminiumchlorid.

Das Monobrom-diphenyl-propiophenon war aus Diphenyl-propiophenon durch Bromierung in Chloroform-Lösung dargestellt worden, Schmp. 160

¹⁰⁾ C. 1908, I 229.

¹¹⁾ Dissertat., Halle 1906. Über Addukten-Färbung mit H_2SO_4 vergl. unten bei Äthoxy-anisyl-dibenzylketon.

¹²⁾ Pond, York und Moore, Am. 23, 789. ¹³⁾ Dissertat., Halle 1907.

¹⁴⁾ Kohler, Am. 29, 352, 31, 642; C. 1903, I 1180.

¹⁵⁾ von Kohler aus α -Phenyl-zimtester + $C_6H_5 \cdot MgBr$ dargestellt, C. 1906, I 348.

—162°, 2 g Bromid in 20 ccm Benzol kamen mit 3 g AlCl_3 während 5 Stdn. bei Zimmertemperatur zur Einwirkung. Das Triphenyl-propiophenon bleibt beim Abdunsten der in üblicher Weise gewaschenen Benzol-Lösung kry-stallinisch zurück; weiße Nadeln aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol, Schmp. 180—181°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 89.5, H 6.1.

Gef. » 89.7, 89.5, » 6.1, 6.2.

Mol.-Gew. Ber. 362, Gef. (in Benzol-Lösung) 351.

Benzal-menthon, Benzol und Aluminiumchlorid.

Das Benzal-menthon war aus Menthon, Benzaldehyd und alkohol. Kali-lauge dargestellt worden¹⁶⁾; Sdp. 190—195°. Man versetzt die Lösung von 5 g Benzal-menthon in 25 ccm Benzol mit 15 g AlCl_3 und lässt die Mischung bei Zimmertemperatur 5 Stdn. stehen. Das Benzol hinterlässt nach dem Waschen mit Salzsäure eine von Öl durchtränkte Krystallmasse. Das Öl besteht vorwiegend aus Menthon. Das feste Reaktionsprodukt, Diphe-nylmethyl-menthon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, schmilzt nach dem Um-krystallisieren aus Alkohol-Wasser bei 157°; leicht löslich in Schwefel-kohlenstoff, Eisessig u. a.; konz. Schwefelsäure gibt keine Färbung.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 86.2, H 8.7.

Gef. » 86.2, 86.4, » 8.9, 9.1.

Mol.-Gew. Ber. 320, Gef. (in Benzol-Lösung) 275.

α -Benzal- β , β -diphenyl-propiophenon-Hydrochlorid-B, Benzol und Aluminiumchlorid.

Die Lösung von 1.5 g β , β -Diphenyl-propiophenon in 8 g Benzaldehyd wurde bei 0° mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, dann bei Zimmer-temperatur in verschlossenem Gefäß 3 Tage stehen gelassen. Das auskry-stallisierende, weiße Hydrochlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, Schmp. 185°; konz. Schwefelsäure gibt unter Abgabe von Chlorwasserstoff eine gelbbraune Lösung; erhalten 0.9 g.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{OCl}$. Ber. C 81.85, H 5.6, Cl 8.6.

Gef. » 81.5, 81.7, » 5.6, 5.7, » 8.5, 8.5.

Das Chlor im Hydrochlorid haftet ziemlich fest und lässt sich nicht leicht mit Pyridin u. a. als Chlorwasserstoff abspalten. Beim Erwärmen mit Benzol und AlCl_3 wurde der Benzal-Rest abgespalten unter Rückbildung von Diphenyl-propio-phenon.

Benzal-acetophenon, Benzol, Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid.

Man sättigt eine Lösung von 10 g Benzal-acetophenon in 100 ccm Benzol mit Schwefeldioxyd unter Kühlung mit Wasser. Dann werden unter Um-schütteln und fortdauernder Kühlung 30 g Aluminiumchlorid in die Lösung eingetragen. Dabei entweicht Schwefeldioxyd. Die Lösung färbt sich tief dunkelbraun. Nach ca. 10 Min. versetzt man das Reaktionsgemisch mit Eis und löst die Aluminiumverbindungen im Scheidetrichter mit Salzsäure. Es bleibt ein in kaltem Benzol schwerlöslicher, gelblicher Körper zurück. Beim Kochen desselben mit Benzol geht ein Teil in Lösung, welcher beim Erkalten der Benzol-Lösung in Form schneeweisser Krystallchen ausfällt, während ein anderer Teil als gelbe, amorphe, Masse zurückbleibt. Bei schnellem Arbeiten und guter Kühlung ist die Menge des gelblichen Rückstandes gering.

¹⁶⁾ Semmler, B. 37, 234 [1904].

Die weiße krystallinische Verbindung ist die Benzol-sulfinsäure-Verbindung des Benzal-acetophenons. Sie ist weder in verd. Säuren noch in Alkalien löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich allmählich mit schwach citronengelber Farbe auf, die beim Erhitzen in Dunkelbraun übergeht. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heißem Benzol, ferner löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, nahezu unlöslich in Petroläther. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt sie bei 155° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Braunfärbung.

Die Kohlenstoff-Bestimmungen wurden mit Chromsäure und Schwefelsäure ausgeführt, da die Verbrennung mit Bleichromat Schwierigkeiten machte.

$C_{21}H_{18}O_3S$. Ber. C 72.0, S 9.1.

Gef. » 72.2, 71.7, » 9.3, 9.2.

Mol.-Gew. Ber. 350, Gef. (in Naphthalin-Lösung) 343.

Durch 2-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 20-proz. Kalilauge wird die Verbindung in Benzal-acetophenon und benzol-sulfinsaures Kalium gespalten. Die gleiche Verbindung scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 10 g Benzal-acetophenon in 50 ccm Äther mit einer Lösung von 14 g Benzol-sulfinsäure in 50 ccm Äther ab. Nach 24-stündigem Stehen wird sie abfiltriert und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 155°. (Ber. C 72.0, S 9.1. Gef. C 71.8, S 9.4.) Trotz des Überschusses an Benzol-sulfinsäure wird nur 1 Mol. addiert.

Benzol-sulfinsäure-Benzal-acetophenon, Benzol und Aluminiumchlorid.

Läßt man eine Lösung von 1 g der Benzol-sulfinsäure-Verbindung in 100 ccm Benzol mit 3 g Aluminiumchlorid 6 Stdn. stehen, so enthält die Lösung Diphenyl-propiophenon, das, wie früher beschrieben, abgeschieden wurde. Die Reaktion ging auch nach Zusatz von überschüssiger Benzol-sulfinsäure (1 g) vor sich. Der Rest $C_6H_5SO_2$ wird durch Phenyl verdrängt.

Anisal-acetophenon, Benzol, Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid.

Ebenso wie beim Benzal-acetophenon entsteht das Additionsprodukt mit Benzol-sulfinsäure entweder beim Sättigen einer Lösung von 10 g Anisal-acetophenon in 50 ccm Benzol mit Schwefeldioxyd und Zusatz von 30 g Aluminiumchlorid oder direkt aus 5 g Keton und 6.5 g Benzol-sulfinsäure in 25 ccm Äther; weiße Krystalle aus Alkohol, Schmp. gegen 177° (unter Zersetzung und Braunfärbung).

$C_{22}H_{20}O_4S$. Ber. C 69.5, S 8.4.

Gef. » 69.5, 69.6, » 8.2, 8.7.

Bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid blieb sie unverändert, oder sie wurde in der Wärme tiefergehend zersetzt.

Addukt aus Dibenzal-aceton und Benzol-sulfinsäure.

In Übereinstimmung mit den Versuchen von Kohler und Reimer¹⁷⁾ wird bei beiden Verfahren nur 1 Mol. Benzol-sulfinsäure addiert, gleichgültig ob die Säure in großem Überschuß direkt oder im Entstehungszustand einwirkt. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 168–170°, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff; gelbe, in der Hitze rotbraune Lösung mit konz. Schwefelsäure.

¹⁷⁾ Verbindung aus Toluol-sulfinsäure: C. 1904, I 876.

$C_{23}H_{20}O_3S$. Ber. C 73.4, S 8.5.
Gef. » 73.2, 73.3, 73.2, » 8.7, 8.6, 8.6.

α, α' -Dibenzal-cyclopentanon und Benzol-sulfinsäure.

Auch hier wird trotz Anwendung von 2 Mol. Benzol-sulfinsäure kaum mehr als 1 Mol. von dem ungesättigten Keton bei 1-tägigem Stehen der Benzol-Lösung aufgenommen; lanzzettförmige Krystalle aus Weingeist, Schmp. 155°.

$C_{25}H_{22}O_3S$. Ber. S 8.0. Gef. S 8.6.

165. D. Vorländer und Egon Eichwald: Über die Addukte der α -ungesättigten Ketone mit Quecksilberhaloiden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Da einander nahestehende Reagenzien wie Phenyl-hydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin oft einen sehr verschiedenen Angriffspunkt an den α -ungesättigten Ketonen finden, bald an der C-Doppelbindung, bald am Carbonyl, wohl auch an beiden, so ist keinesfalls vorauszusetzen, daß Salze sich an derselben Stelle des Ketons addieren wie Säuren. Bei den von Strauß¹⁾, von E. Erdmann²⁾ und von Rosenheim³⁾ dargestellten Addukten ungesättigter Ketone mit Metallsalzen treten Unterschiede im Vergleich mit den Säure-Addukten schon in der Farbe hervor.

Denkt man sich das Additionsvermögen eines Moleküls, die Beziehungen zum Addenden ausgedrückt durch ein über dem ganzen Molekül liegendes Kraftlinienfeld, so könnten die hinzukommenden Addenden große Teile des Feldes beanspruchen, doch auch die Dichte des Feldes beeinflussen, so daß über gewissen Stellen des Moleküls die Kraftlinien einander näherrücken, und eine große Spannung zwischen den Addenden auch nach der Addition erhalten bleibt. Dies sei das Bild für die Entstehung der Addukte der Art A. Anders bei den Addukten der Art B. Hier kommt weniger das Gesamtfeld als die Spannung einzelner Stellen des Moleküls zur Wirkung, und diese örtliche Differenz erscheint nach der Addition weitgehend entspannt; daher erleiden die Addenden bei dem Vorgang B wesentliche Änderungen in ihrem Einzelcharakter, der bei A erhalten bleiben kann. Das hier gezeichnete Bild, welches vielleicht heute nicht mehr so fremdartig erscheint, als vor 20 Jahren⁴⁾, soll ferner veranschaulichen, was tatsächlich experimentell feststeht, und mehr oder weniger bei allen Additionsvorgängen wiederkehrt:

1. Das Additionsvermögen hängt ab vom Zusammenwirken aller Teile des Moleküls mit denen des hinzukommenden Addenden, niemals vom einen oder anderen der Addenden allein. 2. Ein und dasselbe Molekül vermag je nach der Art des Addenden beide Arten von Addukten zu bilden, und diese können ineinander übergehen (Additions-Isomerie). 3. Addukte A sind leicht, Addukte B schwerer in die Addenden zu dissoziieren (Addenden-Dissoziation). 4. Die A-Addukte entstehen momentan besonders leicht auch bei tieferen Temperaturen, während die Bildung der B-Addukte langsam verläuft und in der Kälte stark verzögert werden kann. 5. Der Ort der Bindung zwischen den Addenden läßt sich bei den Addukten der Art A nicht genauer feststellen. Bei ungesättigten Ketonen werden C-Doppelbindung und

¹⁾ B. 37, 3277 [1904]. ²⁾ B. 37, 4571 [1904]. ³⁾ B. 37, 3662 [1904].

⁴⁾ Vorländer, B. 36, 1488 [1903].