

$C_{23}H_{20}O_3S$. 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].

Carbonyl in erster Linie beansprucht, dann wohl auch die aromatischen Reste.
6. Bei der Entstehung der farbigen *A*-Addukte der aromatischen ungesättigten Ketone wirkt der aromatische Rest mit, doch läßt sich eine strukturelle Verschiebung (Chinon-Form) nicht erkennen (Addukten-Färbung).

Die später durch Pfeiffer u. a. auf diese Verhältnisse angewandte Koordinationslehre Werners halten wir für keinen wesentlichen Fortschritt, weil sie sich den von Natur unmöglichen »Bindestrich-Theorien« wieder nähert.

Auf die *A*-Quecksilberhaloid-Verbindungen der ungesättigten Ketone kommen wir zurück, weil sie wegen ihrer Beständigkeit gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel zur Untersuchung auf Additions-Isomerie besonders geeignet erschienen. Sie entsprechen den Addukten, welche Volhard⁵⁾ aus Acetophenon und Benzophenon gewonnen hat; das Quecksilbersalz säße demnach vorwiegend am Carbonyl. Bei den α -ungesättigten Ketonen spricht jedoch die C-Doppelbindung mit, was schon Erdmann bemerkte. Charakteristisch ist, daß sich bei doppeltungesättigten Ketonen nur 1 Mol. Quecksilbersalz addieren läßt (in Übereinstimmung mit Benzol-sulfinsäure (s. oben) und abweichend von anderen Säuren). Unsere Versuche mit Phoron, Dibenzal-aceton u. a. blieben ergebnislos. Im Mesityloxyd-Quecksilberchlorid ist die C-Doppelbindung gegen Kaliumpermanganat ebenso empfindlich, wie im freien Keton; wir führten die Versuche mit Lösungen von reinem Aceton aus, welches zuvor über Permanganat destilliert war. Salzaures Hydroxylamin und Semicarbazid in kalter methyalkoholischer Lösung blieb wirkungslos. Weder mit Quecksilberchlorid noch mit -bromid gelang es, additionsisomere *B*-Verbindungen der ungesättigten Ketone aufzufinden; mit Quecksilbercyanid und -jodid erfolgte unter den gewöhnlichen Bedingungen bei Zimmertemperatur keine Addition.

Beschreibung der Versuche.

Benzal-acetophenon-Quecksilberchlorid.

Man löst 5 g Keton und 65 g Quecksilberchlorid in möglichst wenig heißem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Addukts in langen, schwachgelblichen, nadelförmigen Krystallen aus; nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol 1.4 g. Aus der Mutterlauge erhält man beim Abdunsten noch 5 g desselben Addukts, das, von neuem in Alkohol gelöst, beim Abdunsten des Alkohols rein erhalten werden kann.

Quecksilber und Chlor lassen sich aus alkoholisch-wässriger Lösung als Quecksilbersulfid bzw. Chlorsilber ausfällen. Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennen mit Chromsäure und Schwefelsäure bestimmt.

$C_{15}H_{12}O, HgCl_2$. Ber. C 37.6, Cl 14.8, Hg 41.8.
Gef. » 37.3, » 14.7, » 42.0.

In Alkohol, Aceton und Chloroform ist das Addukt löslich, in Wasser und Benzol unlöslich. Mit kaltem Wasser wird es allmählich, mit heißem Wasser sehr rasch und vollständig in seine Bestandteile gespalten. Auch beim Kochen mit Alkohol zersetzt es sich größtenteils. Bei 92–93° zersetzt es sich, indem das Keton schmilzt und sich vom festen $HgCl_2$ trennt.

Während freies Benzal-acetophenon sich mit rauchender wässriger Salzsäure nur sehr schwach gelblich oder überhaupt nicht färbt, entsteht aus dem Quecksilberchlorid-Addukt mit Salzsäure ein orangegefärbtes Hydrochlorid. Indessen ist die Menge desselben nicht groß. Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über festes Benzal-acetophenon-Quecksilberchlorid bei 0° und bei 18° färbt sich dieses gleichfalls orange durch Bildung eines *A*-Addukts; die Menge

5) A. 267, 184.

des nach der Art A gebundenen Chlorwasserstoffs betrug nur 0.8–1.3%. Der bei weitem größere Teil des Chlorwasserstoffs wird nach B addiert (ber. Cl 6.9, gef. Cl 6.7) unter Verlust des Quecksilberchlorids (ber. Cl 13.8, gef. Cl 14.2), welches beim Auswaschen mit Wasser unter Zurücklassung von Benzal-acetophenon-Hydrochlorid B in Lösung geht.

Versuche, ein Addukt des Hydrochlorids mit Quecksilberchlorid abzuscheiden, mißlangen. Aus Äther und Alkohol krystallisierte das Hydrochlorid unverändert neben Quecksilberchlorid wieder aus. Auch aus Essigester und Aceton erhielten wir kein Anlagerungsprodukt, jedoch färbte sich beim Eintrocknen des Gemisches in Aceton der Rückstand rötlich, in Essigester gelb. Mit Brom in Chloroform behandelt, gibt das Benzal-acetophenon-Quecksilberchlorid unter Zurücklassung von $HgCl_2$ das Dibromid des Ketons, Schmp. 155.5°. Auch dieses Dibromid gibt mit $HgCl_2$, in Aceton gelöst, kein Addukt und, zur Trockne abgedunstet, ein rötlich gefärbtes Gemenge.

Zur Darstellung des Benzal-acetophenon-Quecksilberbromids wurde die Lösung von 5 g Keton und 8.7 g Quecksilberbromid in heißem Alkohol abgekühlt und abgedunstet. Erhalten 10.2 g Addukt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war; schwach gelbliche, prismatische Krystalle.

$C_{15}H_{14}O, HgBr_2$. Ber. C 31.7, Br 28.2, Hg 35.3.

Gef. » 31.7, » 27.8, » 35.2.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 88–90°. In Aceton und Essigester ist das Addukt leicht löslich, in Wasser unlöslich, mit Benzol und Chloroform wird es in unlösliches Bromid und lösliches Keton zerlegt. Mit warmem Wasser zerfällt das Bromid leicht. Durch Alkohol wird es schwieriger als das Chlorid zersetzt. Beim Überleiten von Bromdampf über das feste Addukt oder auch bei Einwirkung von Brom auf das in Chloroform aufgeschlämme Addukt entsteht Benzal-acetophenon-Dibromid (Schmp. 156°) im Filtrat; ungelöst auf dem Filter hinterbleibt reines $HgBr_2$. Ein Dibromid-quecksilberbromid darzustellen, gelang nicht. Die freie C-Doppelbindung ist für die Bildung der hier beschriebenen Quecksilberhaloid-Addukte mindestens ebenso notwendig als das Carbonyl.

Anisal-acetophenon-Quecksilberchlorid.

Aus einer Lösung von 2 g Keton und 2.3 g Quecksilberchlorid in Essigester scheiden sich beim Abdunsten schöne, schwachgelbe Nadeln des Addukts aus. Die gelbe Farbe desselben ist im Vergleich mit den dunkel-roten Säure-addukten der Anisal-ketone besonders bemerkenswert. Mit konz. Salzsäure und Schwefelsäure färbt es sich rot. Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 114°.

$C_{16}H_{14}O_2, HgCl_2$. Ber. C 37.7, Cl 13.9, Hg 39.3.

Gef. » 37.2, » 14.1, » 38.9.

Anisal-acetophenon-Quecksilberbromid.

Aus 4 g Keton und 6.1 g Quecksilbersalz in Lösung von kochendem Essigester krystallisiert das Addukt in schwach gelblichen Nadeln (1.2 g); aus dem Filtrat erhält man bei Abdunsten weitere Krystallisation (6.3 g). Zersetzungspunkt 115–117°.

$C_{16}H_{14}O_2, HgBr_2$. Ber. C 32.1, Br 26.7, Hg 33.5.

Gef. » 31.7, » 26.7, » 33.6.

Dianisalaceton-Quecksilberchlorid.

Das Addukt krystallisiert aus der Essigester-Lösung der Addenden in stark gelb gefärbten Nadeln und enthält auch bei der Anwendung von 2 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. Keton nur 1 Mol. $HgCl_2$; Zersetzungspunkt etwa 159°.

$C_{19}H_{18}O_3, HgCl_2$. Ber. C 40.3, Cl 12.6, Hg 35.4.

Gef. » 39.9, » 12.2, » 35.5.

Auch die braunschwarzen glänzenden Krystalle aus $SiCl_4$ (und SiF_4) und Dianisal-aceton in Benzol-Lösung enthalten nur 1 Mol. Chlorid (bzw. Fluorid).