

## Anhang.

Das früher von H. Rupe und J. Brin dargestellte *Camphancarbinol*<sup>1)</sup>, sowie das daraus durch Wasserabspaltung gewonnene *Methylenecamphan* sind bisher noch nicht optisch untersucht worden.

Camphancarbinol		Polarisation			
		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$\alpha_d$	7,52°	9,47°	11,14°	14,33°
$d_d^{20} = 0,9601$	$[\alpha]_d^{20}$	15,66	19,73	23,21	29,86
	$[M]_d$	26,33	33,18	39,04	50,14

Methylenecamphan		Polarisation			
		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$\alpha_{20}$	– 0,08	– 0,11	– 0,10	– 0,15

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn a. Rh.]

## Zur Kenntnis der Chinhydrone;

von Paul Pfeiffer.

(Experimentell bearbeitet von F. Goebel und Olga Angern.)

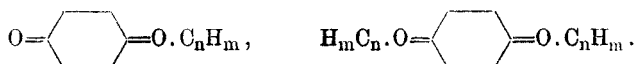
Mit 6 Figuren im Text.

[Eingelaufen am 13. Oktober 1924.]

Die Chinhydrone, zu denen wir heute alle diejenigen farbigen Verbindungen der Chinone mit aromatischen Substanzen rechnen, die in Lösung im Gleichgewicht mit den Komponenten stehen, werden jetzt allgemein als Molekülverbindungen betrachtet. Der endgültige Beweis für diese Annahme liegt in der Tatsache, daß außer den Vereinigungen der Chinone mit Phenolen und

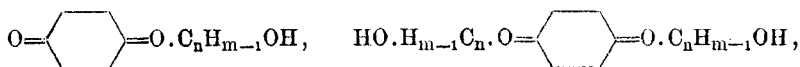
<sup>1)</sup> Helv. chim. acta VII, 510 (1924).

Aminen auch solche mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen existieren, die den ersteren in Zusammensetzung und Eigenschaften völlig entsprechen.<sup>1)</sup> Für die Kohlenwasserstoff-Chinhydrone läßt sich aber eine Konstitutionsformel auf rein valenzchemischer Basis überhaupt nicht aufstellen. Für sie kommt nur eine koordinations-theoretische Formel in Betracht, in der die Valenzfelder der ungesättigten Ringkohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffmoleküle von den Valenzfeldern der Sauerstoffatome der chinoiden Komponente abgesättigt werden:

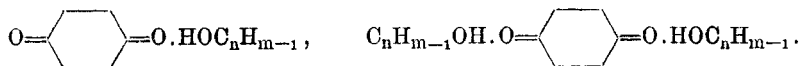


Ähnliches gilt für die Phenoläther-Chinhydrone; wir müssen sie als die Methoxy-, oder allgemeiner als die Alkyloxyderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone betrachten.

Über die nähere Konstitution der Phenol-Chinhydrone, der Chinhydrone im engeren Sinn des Wortes, weichen die Ansichten der einzelnen Forscher noch stark voneinander ab. Zwar rechnet man auch sie ganz allgemein zu den Molekülverbindungen, doch ist man sich über die Anlagerungszentren der Komponenten nicht einig. Während ich selbst der Ansicht bin, daß die Hydroxylgruppe der phenolischen Komponente an der gegenseitigen Bindung der Komponenten *nicht* beteiligt ist, daß also die Phenol-Chinhydrone als Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoff Chinhydrone aufzufassen sind:



nehmen andere Forscher<sup>2)</sup> an, daß gerade die phenolische Hydroxylgruppe, im speziellen ihr Wasserstoffatom, die Verknüpfung der Komponenten übernimmt:



In jüngster Zeit ist vor allem Goldschmidt<sup>3)</sup> auf Grund seiner Untersuchung der Metallsalze der Phenol-Chinhydrone für die letztere Auffassung eingetreten.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 1 (1914); 412, 253 (1916); siehe auch W. Schlenk, A. 363, 313 (1908); 368, 271 (1909) und H. Haack, B. 42, 4595 (1909).

<sup>2)</sup> R. Willstätter und J. Piccard, B. 41, 1458 (1908).

<sup>3)</sup> St. Goldschmidt und Fr. Christmann, B. 57, 711 (1924).

Auch bei den Amin-Chinhydrone sind, wie bei den Phenol-Chinhydrone, zwei verschiedene konstitutionelle Auffassungen möglich. Entweder liegen in ihnen Aminoderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone vor (Pfeiffer), oder aber Verbindungen, in denen die Komponenten durch die Aminogruppen aneinander gebunden sind.

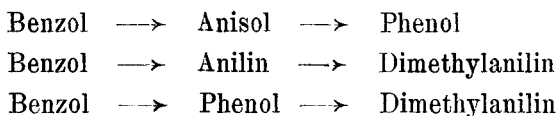
Für die einheitliche konstitutionelle Auffassung der Chinhydrone, nach der in all diesen Verbindungen, unabhängig davon, ob es sich um Kohlenwasserstoff-, Phenol- oder Amin-Chinhydrone handelt, die Komponenten durch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome der benzoiden Komponente miteinander verknüpft sind, spricht m. E. vor allem der Umstand, daß wir nur so verstehen können, daß die Chinhydrone den Farbgesehen folgen, die uns von hydroxyl- und aminhaltigen Farbstoffen her geläufig sind.

Es ist allgemein bekannt, daß durch die Einführung einer Hydroxylgruppe oder einer Aminogruppe in einen farbigen Komplex (ein Chromogen) die Farbe im allgemeinen vertieft, durch Methylieren der Hydroxylgruppe diese tiefe Farbe aber wieder erhöht, durch Methylieren der Aminogruppe aber noch weiter vertieft wird. Gerade diese Gesetzmäßigkeiten finden wir nun bei den Chinhydrone wieder, wie die nachstehende Tabelle der Lösungsfarben einiger Chinone zeigt:

0,01 g Substanz in 1 cem Lösungsmittel.

	Chinon	2,5-Dichlor- chinon	Chloranil	$\alpha$ -Naphtho- chinon	Anthra- chinon
Benzol	grünstichig gelb	hellgelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb	fast farblos
Phenol	gelbstichig orange	orangerot	blutrot	goldgelb	grüngelb
Anisol	goldgelb	gelborange	orangerot	grünstichig gelb	schwach grünstichig gelb
Anilin	tief orangerot	violett	violett	orangerot	orange gelb
Dimethyl- anilin	undurch- sichtig rotviolett	undurch- sichtig blau	tief blau	rubinrot	rotorange

Wir entnehmen ihr, daß sich die benzoiden Komponenten nach zunehmender Farbtiefe der Lösungen in die Reihen



einordnen, was natürlich erscheint, falls die OH-, OR-, NH<sub>2</sub>-, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-haltigen Chinhydrone Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone sind, aber unverständlich bleibt, sobald wir diese farbvertiefenden Gruppen durch Bindung an die chinoiden Komponenten absättigen. Daß diese Reihenfolge der Addenden geradezu typisch für Chinhydrone und verwandte Verbindungen ist, bei den Additionsprodukten anderer Ketonklassen aber eine ganz andere Gestalt annehmen kann, werden wir in der nächsten Abhandlung sehen.

Unsere Auffassung, daß die Phenol-Chinhydrone als Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone zu betrachten sind, wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß ihre Farben nicht parallel den Halochromieerscheinungen der Chinone mit Säuren gehen (siehe nachstehende Tabelle). Das letztere sollte aber der Fall sein, falls die Phenolchinhydrone entsprechend der Konstitution:  $O=\text{C}_6\text{H}_4=O \cdot \text{HOC}_6\text{H}_5$  als Phenolate aufzufassen wären; denn zwischen diesen und den halochromen Verbindungen, wie  $O=\text{C}_6\text{H}_4=O \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  usw. würde ja weitgehende konstitutionelle Analogie bestehen.

0,01 g Substanz in 1 cem Lösungsmittel.

	Chinon	Dichlorchinon	Durochinon	$\alpha$ Naphthochinon	Anthrachinon
Phenol	gelbstichig orange	orangerot	gelb	goldgelb	grüngelb
Dimethylanilin	undurchsichtig rotviolett	undurchsichtig blau	orangerot	rubinrot	rotorange
Anilin	tief orangefarben	violett	gelbstichig orange	orangerot	orange-gelb
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bläugelb <sup>1)</sup>	grünlichgelb	orangerot	gelborange	orange-stichig gelb

<sup>1)</sup> Primäre Lösungsfarbe in eiskalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; nach wenigen Sekunden Braunfärbung.

Wir sehen, daß Chinon und Dichlorchinon, die mit Phenol eine orange bzw. orangerote Farbe geben, sich ohne merkliche Farbvertiefung in konzentrierter Schwefelsäure lösen, während Tetramethylchinon, dessen Lösungsfarbe in Phenol nur gelb ist, sich orangerot in konzentrierter Schwefelsäure löst. Ferner sehen wir, daß zwischen Chinon einerseits und  $\alpha$ -Naphthochinon und Anthrachinon andererseits ein ganz ähnlicher Gegensatz besteht; Chinon gibt eine relativ tiefe Farbe mit Phenol, Naphthochinon und Anthrachinon eine solche mit Schwefelsäure.

Ich glaube also, daß vorderhand kein Grund vorliegt, die Ansicht zu verlassen, nach der sich Kohlenwasserstoff-Chinhydrone einerseits und Phenol- und Amin-Chinhydrone andererseits in ihrer Konstitution weitgehend entsprechen. Wird dem zugestimmt, so können wir die zuletzt erwähnten Tatsachen folgendermaßen umschreiben: Es gibt Chinone, die eine ausgesprochene Affinität zu ungesättigten Ringkohlenstoff-Atomen haben, andererseits solche mit besonders ausgeprägter Affinität zum sauren Wasserstoffatom. Erstere könnten wir als carbophile, letztere als hydrophile Chinone bezeichnen. An der Spitze der carbophilen Chinone würden dann die chlorierten Chinone, an der Spitze der hydrophilen Chinone die methylierten Chinone stehen.

Unabhängig von der Feststellung der speziellen Konstitution der Chinhydrone ist die Beantwortung der Frage, welche Atomgruppen im Chinonmolekül maßgebend für die Fähigkeit der Chinone zur Bildung von Chinhydronen sind. Im Molekül des Chinons sind die beiden Atomgruppierungen:

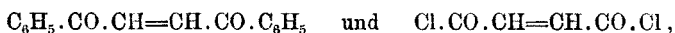
$$\begin{array}{ccc} \text{I} & & \text{II} \\ \text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R} & \text{und} & \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \end{array}$$

enthalten. Läßt sich nun zeigen, daß zu den Verbindungen des Typus I oder zu den Verbindungen des Typus II, oder vielleicht sogar zu beiden Verbindungstypen charakteristische Chinhydrone gehören, so folgt, daß der im Chinon enthaltene Sechsering ohne *wesentliche* Bedeutung für den Chinoncharakter ist.

Daß wir die Verbindungen des Typus I, mit zwei Carbonylen, die durch eine Äthylenlücke voneinander getrennt sind, zu den Chinhydronebildnern rechnen müssen, habe ich bereits gezeigt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer und Th. Böttler, B. 51, 1819 (1918); P. Pfeiffer und E. Flater, B. 55, 413 (1922).

Es sei hier vor allem an die Ketone und Säurechloride des Typus:



ferner an die Verbindungen der Maleinsäureanhydrid- und Maleinsäureimidreihe erinnert, deren farbige Molekülverbindungen mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen usw. weitgehend den Farbgesetzen der gewöhnlichen Chinhydrone gehorchen.

Über das Verhalten der doppelt ungesättigten Ketone (gemäß II) gegen aromatische Substanzen liegen bisher nur wenige Angaben vor, von denen vor allem die von Kurt H. Meyer<sup>1)</sup> über die Naphtholverbindungen des Dianisalacetons und des Fluorenons und die von Schlenk und Knorr<sup>2)</sup> über die Aminverbindungen des Fluorenons hervorgehoben seien; sie werden von den Autoren als Analoga der Chinhydrone betrachtet.

Um nun völlig sicher zu sein, daß sich von den doppelt ungesättigten Ketonen typische Chinhydrone ableiten, war zunächst das vorliegende experimentelle Material wesentlich zu erweitern, vor allem durch Darstellung farbiger Kohlenwasserstoff- und Phenolätherverbindungen, die noch völlig fehlten; dann mußte noch gezeigt werden, daß auch auf diesem Gebiete die weiter oben erwähnten Gesetze über die Chinhydronfarben gelten.

Zum Nachweis der gesuchten Verbindungen haben wir zunächst in systematischer Weise Schmelzkurven der Kombinationen zwischen ungesättigten Ketonen einerseits und aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Aminen, Phenolen und Phenoläthern andererseits aufgenommen. Es gelang uns so, die Existenz einer Reihe neuer Verbindungen ungesättigter Ketone mit Phenolen und Naphtholen nachzuweisen; doch geben die Kurven keine Anzeichen dafür, daß auch feste Kohlenwasserstoff- und Phenolätherverbindungen existieren.

Die wichtigsten Schmelzkurven sind in den folgenden Tafeln zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Kurt H. Meyer, B. 43, 163 (1910).

<sup>2)</sup> W. Schlenk und Knorr, A. 368, 286 (1909).

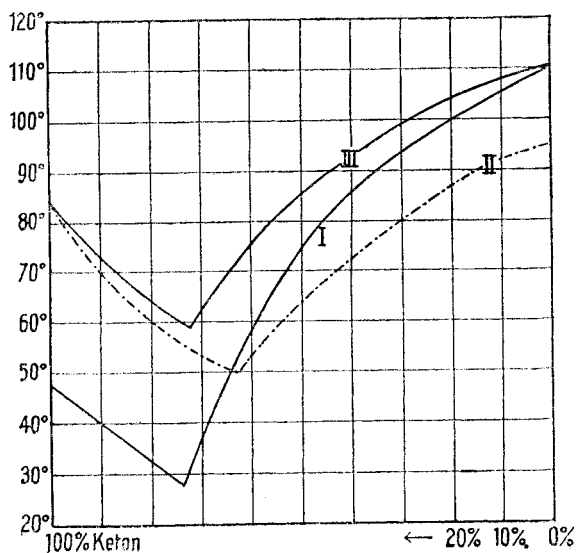


Fig. 1. I. Benzophenon + Resorcin II. Fluorenon + Aacenaphthen  
III. Fluorenon +  $\beta$ -Naphthylamin.

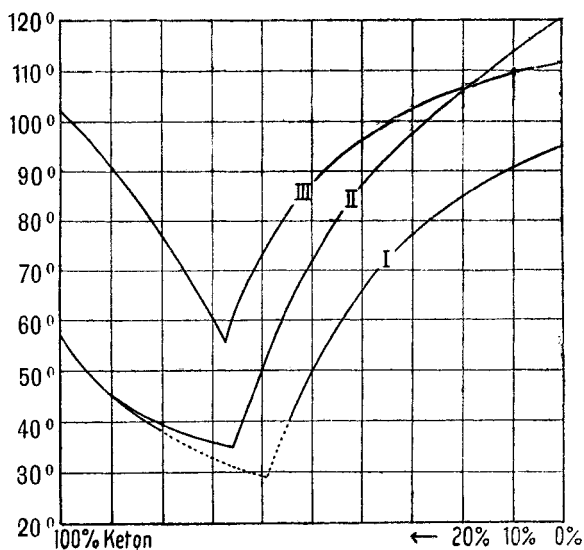


Fig. 2. I. Chalkon +  $\alpha$ -Naphthol II. Chalkon +  $\beta$ -Naphthol  
III. Cinnamylidenacetophenon + Resorcin.

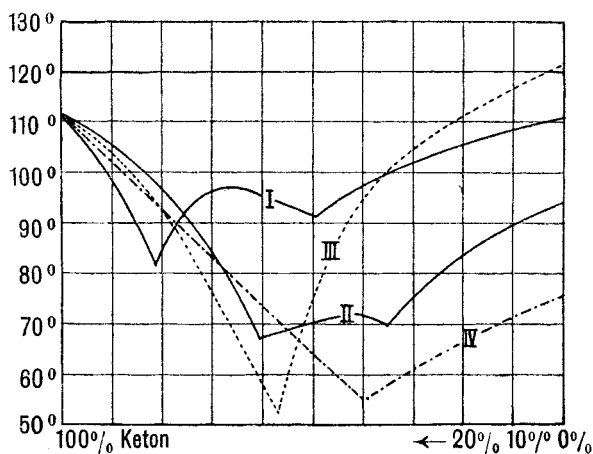


Fig. 3.

- I. Dibenzalacetone + Resorcin      II. Dibenzalacetone +  $\alpha$ -Naphthol  
 III. Dibenzalacetone +  $\beta$ -Naphthol    IV. Dibenzalacetone + Phenyllessigsäure.

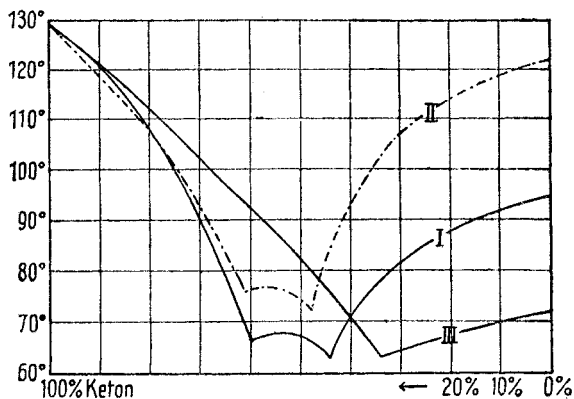


Fig. 4.

- I. Dianisalacetone +  $\alpha$ -Naphthol    II. Dianisalacetone +  $\beta$ -Naphthol  
 III. Dianisalacetone + Nerolin.



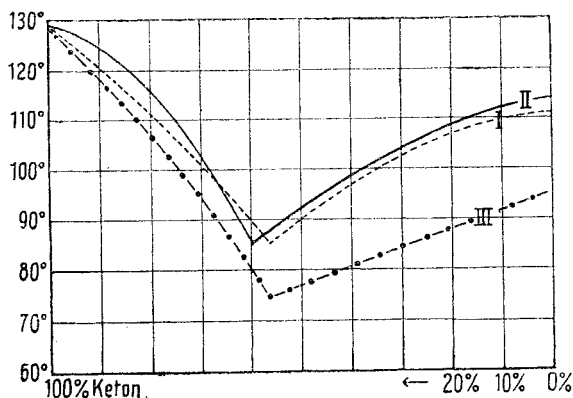


Fig. 5.

- I. Dianisalacetone +  $\beta$ -Naphthylamin II. Dianisalacetone + *m*-Nitranilin  
 III. Dianisalacetone + Acenaphthen.

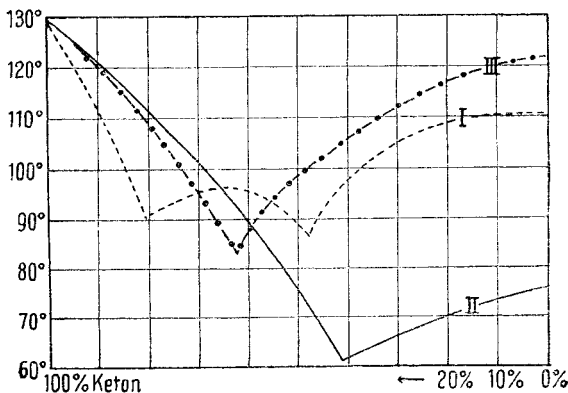


Fig. 6.

- I. Dianisalacetone + Resorcin II. Dianisalacetone + Phenyllessigsäure  
 III. Dianisalacetone + Benzoesäure.

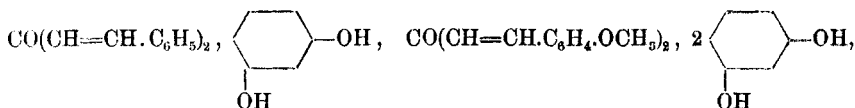
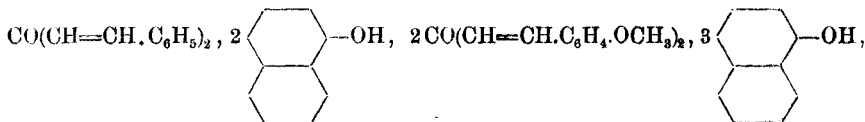
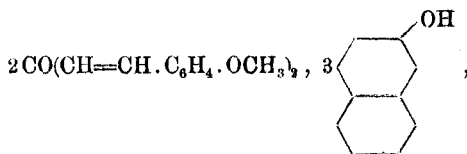
Der Kohlenwasserstoff Acenaphthen, der sich so leicht mit Chinonen vereinigt, gibt weder mit Dianisalacetone, noch mit Fluorenone eine krystallisierte Verbindung, ebensowenig existiert eine Verbindung zwischen  $\beta$ -Naphtholmethyläther und Dianisalacetone oder zwischen  $\beta$ -Naphthylamin und Dianisalacetone bzw. Fluorenone oder zwischen *m*-Nitranilin und Dianisalacetone. Auch die Phenole Resorcin und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol lassen sich nicht mit allen untersuchten Ketonen vereinigen. So zeigen die Kurven der Kombinationen Benzophenone + Resorcin, Chalkon +  $\alpha$ -Naphthol, Chalkon +  $\beta$ -Naphthol, Cinnamylidenacetophenone + Resorcin, Dibenzalacetone +  $\beta$ -Naphthol keine Anzeichen für die Existenz krystallisierter Additionsprodukte. Positive Resultate wurden aber in folgenden Fällen erhalten:

Dibenzalacetone + Resorcin,

Dianisalacetone + Resorcin,

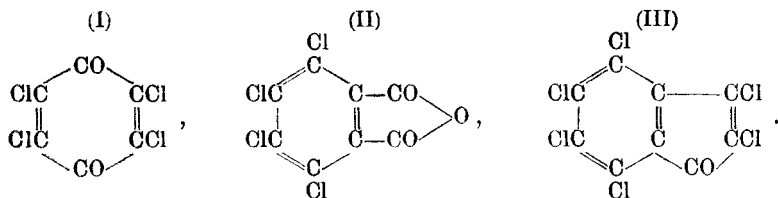
Dibenzalacetone +  $\alpha$ -Naphthol,Dianisalacetone +  $\alpha$ -Naphthol,Dianisalacetone +  $\beta$ -Naphthol.

Aus den Kurvenmaxima ergeben sich die Formeln:

*gelbe Nadeln**orangefarbene Prismen**kanariengelbe Prismen**orangefarbene Nadeln**feine gelbe Nadeln*

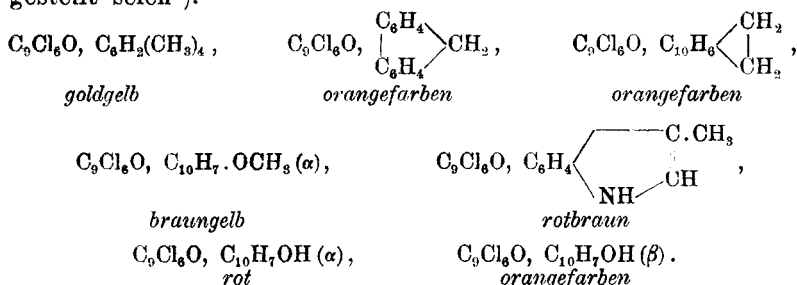
die dadurch bestätigt werden konnten, daß es gelang, die betreffenden Verbindungen aus geeigneten Lösungsmitteln in analysenreiner, krystallisierter Form zu isolieren. Alle diese Verbindungen, von denen die Vereinigung von Dianisalacetone mit  $\alpha$ -Naphthol schon von Kurt H. Meyer beschrieben worden ist, sind tieferfarbig als ihre Komponenten.

Wenn wir auch so einige neue Phenolverbindungen ungesättigter Ketone erhalten hatten, so waren wir doch unserem eigentlichen Ziel der Darstellung farbiger Kohlenwasserstoff- und Phenolätherverbindungen der Ketone nicht näher gekommen. Schließlich führte folgende Überlegung zum Ziel. In der Chinonreihe lassen sich Kohlenwasserstoff- und Phenolätherverbindungen besonders leicht dann in krystallisierter Form darstellen, wenn die chinoide Komponente möglichst weitgehend halogenisiert ist. Das gleiche gilt für die entsprechenden Verbindungen der Phthalsäureanhydridreihe. Die besten „chinoiden“ bzw. „Anhydrid“-Komponenten für Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-Chinhydrone sind demnach Tetrachlorchinon (I) und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (II), und die entsprechenden Bromverbindungen:



Es war also zu erwarten, daß wir bei den ungesättigten Ketonen dann Erfolg haben würden, wenn wir auch hier zu halogenisierten Verbindungen übergingen. Nun sind leider die in der Äthylenlücke völlig halogenisierten Ketone der Dibenzalacetoneihe noch nicht bekannt, wohl auch schwer zugänglich. Dafür steht uns aber in dem Zinckeschen Perchlorindon (III) ein völlig chloriertes Keton zur Verfügung, bei dem, wie bei den nahverwandten Ketonen der Dibenzalacetoneihe die Ketongruppe zwischen zwei Äthylenlücken eingeschaltet ist, ein Keton, welches außerdem in seinem konstitutionellen Aufbau weitgehende Analogie mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid aufweist.

Dieses Keton entsprach in der Tat voll und ganz unseren Erwartungen. Es vereinigt sich, wie Chloranil und Tetrachlorphthalsäureanhydrid, mit Phenolen, Aminen, vor allem aber auch mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu wohl charakterisierten, farbigen Molekülverbindungen, die, soweit sie analysiert worden sind, in folgendem tabellarisch zusammengestellt seien<sup>1)</sup>:



Um nun sicher zu sein, daß wir es bei unseren farbigen Molekülverbindungen der ungesättigten Ketone wirklich mit Verbindungen zu tun haben, die konstitutionell ganz den Chinhydrone entsprechen, war noch, gemäß unserem Programm, festzustellen, ob die Lösungsfarben der ungesättigten Ketone

<sup>1)</sup> Perchlorindon selbst ist goldgelb gefärbt.

den für die Chinhydrone charakteristischen Farbgsetzen folgen. Inwieweit dies der Fall ist, mögen die folgenden beiden Tabellen zeigen:

0,01 g Substanz in 1 cem Lösungsmittel.

	Benzol	Anisol	Guajacol <sup>1)</sup>	Anilin	Dimethyl-anilin
<i>Perchlorindon</i>	gelb	gelb	orangerot	tiefblutrot	undurchsichtig braunviolett
<i>Dibromindon</i>	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orange gelb	blutrot	tiefblutrot

0,05 g Substanz in 1 cem Lösungsmittel

(beim Dicinnamylidenaceton 0,01 g).

	Benzol	Anisol	Phenol	Anilin	Dimethyl-anilin
$\begin{matrix} \text{O} & \begin{cases} \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \end{matrix}$	grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelb	goldgelb	orange-gelb
$\begin{matrix} \text{O} & \begin{cases} \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{cases} \end{matrix}$	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orange-stichig gelb	tiefgelb	orange-stichig gelb
$\begin{matrix} \text{O} & \begin{cases} \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{cases} \end{matrix}$	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orange-gelb	tiefgelb	tiefgelb
$\begin{matrix} \text{O} & \begin{cases} (\text{CH}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \end{matrix}$	grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelb	gelb	orange-gelb

Die für die Chinhydrone gültige Regel, daß sich die benzoiden Komponenten nach zunehmender Farbtiefe der Lösungen in die auf S. 244 aufgeführten Reihen einordnen lassen, finden wir auch hier wieder<sup>2)</sup>, nur daß bei den Lösungen der ungesättigten Ketone die Farbunterschiede nicht so stark ausgeprägt sind, wie bei den entsprechenden Lösungen chinoider Substanzen.

<sup>1)</sup> Guajacol kann bei der Bestimmung der Lösungsfarben als Ersatz für Phenol dienen.

<sup>2)</sup> Mit der Einschränkung, daß zwischen den Benzol- und Anisollösungen mit bloßem Auge kein Farbunterschied zu erkennen ist.

Durch die hier mitgeteilten Tatsachen über das Verhalten ungesättigter Ketone des Typus:



gegen Kohlenwasserstoffe, Phenoläther, Phenole und Amine erscheint mir im Zusammenhang mit dem schon früher beschriebenen Verhalten der Dicarbonylverbindungen

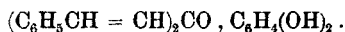


der endgültige Nachweis erbracht zu sein, daß die Fähigkeit der Chinone zur Chinhydronebildung in keinem direkten Zusammenhang mit ihrer Sechseringstruktur steht, vielmehr durch ihre ungesättigte Ketonnatur bedingt wird.

### Versuchsteil.

#### a) Phenolverbindungen ungesättigter Ketone.

##### 1. Dibenzalaceton-Resorcin (1 : 1).



Aus einer Lösung gleicher Mole der beiden Komponenten in wenig heißem Benzol scheiden sich beim Erkalten einheitliche gelbe Nadeln vom Schmelzp.  $95^{\circ}$  aus. Trocknen auf Ton neben Chlорcalcium.

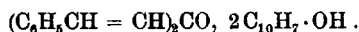
*Analyse.* Zweimaliges Ausziehen der ätherischen Lösung der Verbindung mit zweifach normalem wäßrigen Alkali; dann dreimaliges Waschen der ätherischen Schicht mit Wasser und Abdampfen des Äthers. Der Rückstand ist reines Keton.

0,1726 g Subst.: 0,1182 g Keton.

Ber. 68,0

Gef. 68,5 Proc. Keton.

##### 2. Dibenzalaceton- $\alpha$ -Naphthol (1 : 2).



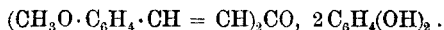
Man schmilzt je 0,3 g der Komponenten vorsichtig zusammen, läßt erkalten und löst die erstarrte Schmelze in etwa 1 ccm heißem Benzol. Beim Erkalten der dunkelorange Lösung scheiden sich gut ausgebildete, kanariengelbe Prismen ab. Schmelzpunkt etwa  $68^{\circ}$ . Trocknen auf Ton neben Chlорcalcium.

*Analyse.* (Verfahren siehe unter 1.)

0,1345 g Subst.: 0,0618 g Keton.

Ber. 44,8

Gef. 45,9 Proc. Keton.

3. *Dianisalaceton-Resorcin* (1:2).

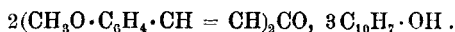
Man löst 0,5 g Dianisalaceton und 0,7 g Resorcin in möglichst wenig heißem Eisessig. Beim Erkalten krystallisieren aus der roten Lösung einheitliche, orangefarbene, unregelmäßig geformte Prismen aus, die bei etwa 88—90° schmelzen. Trocknen neben Chlorcalcium.

*Analyse.* (Verfahren siehe unter 1.)

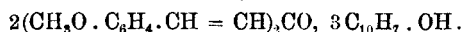
0,3249 g Subst.: 0,1860 g Keton. — 0,2028 g Subst.: 0,1152 g Keton.

Ber. 57,4

Gef. 57,2, 56,8 Proc. Keton.

4. *Dianisalaceton- $\alpha$ -Naphthol* (2:3).

In geringer Abänderung des Verfahrens von K. H. Meyer<sup>1)</sup>, wurde die Verbindung folgendermaßen erhalten: Eine Lösung von 0,4 g Keton und 0,4 g  $\alpha$ -Naphthol in 1 ccm heißem Toluol wurden in einem offenen Schälchen zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich feine, orangefarbene Nadeln aus, die bei 69° schmolzen. *Analyse* siehe bei K. H. Meyer.

5. *Dianisalaceton- $\beta$ -Naphthol* (2:3).

Man schmilzt 1,6 g Dianisalaceton und 1,2 g  $\beta$ -Naphthol (Molekularverhältnis 2:3) zusammen, läßt die erstarrte Schmelze 12 Stunden lang stehen und löst sie dann in 3 ccm Toluol unter Erwärmen auf. Die sich beim Erkalten zunächst abscheidenden Kryställchen werden abfiltriert; aus dem Filtrat krystallisiert das reine Additionsprodukt in Form kleiner Blättchen von unregelmäßiger Gestalt aus, die sich aus feinen Nadeln zusammensetzen. Die Krystalle sind gelb gefärbt, sie werden 12 Stunden lang über Paraffin getrocknet. Schmelzpunkt 73—74°.

*Analyse.* Fünfmaliges Ausschütteln der Chloroformlösung der Verbindung mit zweifach normalem wäßrigem Alkali; dann dreimaliges Waschen der Chloroformschicht mit Wasser und Abdampfen des Chloroforms.

0,1830 g Subst.: 0,1060 g Keton.

Ber. 57,7

Gef. 57,9 Proc. Keton.

<sup>1</sup> B. 43, 164 (1910).

## b) Molekülverbindungen des Perchlorindons.

Das Perchlorindon  $C_9Cl_6 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CCl \end{smallmatrix} CCl$  wurde ausgehend von Brenzcatechin über das Hexachlordiketotetrahydrobenzol durch Umlagerung desselben mit wäßriger Soda in die Hexachloreyclopentenoxycarbonsäure, und längeres Erhitzen der Säure mit Wasser erhalten.<sup>1)</sup> Aus Eisessig unkrystallisiert, bildet das Perchlorindon goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 151—152°; in der Literatur ist der Schmelzpunkt zu 148—149° angegeben.

1. *Perchlorindon-Acenaphthen* (1:1)  $C_9Cl_6O$ ,  $C_{12}H_{10}$ .

Man löst 0,25 g Perchlorindon und 0,1 g Acenaphthen (Molekularverhältnis 1  $\frac{1}{4}$ :1) in 5 ccm heißem Eisessig; aus der noch warmen Lösung scheiden sich beim Abkühlen orangefarbene Nadeln aus, die sofort abfiltriert und 16 Stunden lang über Natronkalk getrocknet werden. Die Verbindung erweicht bei 129° und schmilzt bei 132—133°.

0,0977 g Subst.: 0,1698 g AgCl.

Ber. 43,34

Gef. 42,99 Proc. Cl.

2. *Perchlorindon-Fluoren* (1:1)  $C_9Cl_6O$ ,  $C_{13}H_{10}$ .

Man löst 0,2 g Perchlorindon und 0,2 g Fluoren (Molekularverhältnis 1:2) in 3 ccm heißem Eisessig. Aus der noch heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten orangefarbene Nadeln aus, die abgesaugt und über Natronkalk getrocknet werden. Schmelzp. 100—102°.

0,0992 g Subst.: 0,1706 g AgCl.

Ber. 42,30

Gef. 42,54 Proc. Cl.

3. *Perchlorindon-Durol* (1:1)  $C_9Cl_6O$ ,  $C_6H_2(CH_3)_4$ .

Aus der Lösung von 0,25 g Perchlorindon und 0,15 g Durol (Molekularverhältnis 1:1,5) in 3 ccm heißem Eisessig krystallisieren beim Erkalten goldgelbe Nadeln aus. Trocknen neben Natronkalk. Zersetzungspunkt 70—71°.

0,0942 g Subst.: 0,1706 g AgCl.

Ber. 45,18

Gef. 44,80 Proc. Cl.

4. *Perchlorindon-Skatol* (1:1)  $C_9Cl_6O$ ,  $C_9H_9N$ .

Man löst 0,26 g Perchlorindon und 0,15 g Skatol (Molekularverhältnis 1:1,5) in 1,5 ccm Eisessig. Es scheidet sich allmählich ein dunkelbraunes

<sup>1)</sup> Th. Zincke u. Fr. Küster, B. 21, 2719 (1888); Th. Zincke u. H. Günther, A. 272, 253 (1893).

Produkt ab, das aus mikroskopisch feinen, rotbraunen Prismen besteht. Schmelzp. 119—121°.

0,0984 g Subst.: 0,1809 g AgCl.

Ber. 45,56

Gef. 45,80 Proc. Cl.

### 5. Perchlorindon- $\alpha$ -Naphthol (1 : 1).

a) *Produkt aus Benzollösung* ( $C_9Cl_6O$ ,  $C_{10}H_7.OH$ ,  $0,5C_6H_6$ ). Man löst 0,2 g Perchlorindon und 0,2 g  $\alpha$ -Naphthol unter schwachem Erwärmen in 2 ccm Benzol. Beim Erkalten scheidet sich ein dunkelroter Krystallbrei aus, der abgesaugt und 15 Stunden lang im Vakuum über Natronkalk und Paraffin getrocknet wird. Unter dem Mikroskop bildet das Additionsprodukt ganz feine, unregelmäßig geformte Kryställchen.

*Analyse. Benzolhaltige Substanz:* 0,0790 g Subst.: 0,1302 g AgCl. — 0,0754 g Subst. verloren, auf 95° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,0060 g an Gewicht.

Ber. Cl 40,92

Gef. 40,77

„  $C_6H_6$  7,50

„ 7,96.

*Benzolfreie Substanz:* 0,0628 g Subst.: 0,1100 g AgCl.

Ber. Cl 44,24

Gef. 43,33.

b) *Produkt aus Eisessiglösung*  $C_9Cl_6O$ ,  $C_{10}H_7OH$ ,  $0,5CH_3.COOH$ . Aus einer Lösung von 0,2 g Perchlorindon und 0,2 g  $\alpha$ -Naphthol (Molekularverhältnis 1 : 2) in 1,5 ccm heißem Eisessig scheidet sich das Additionsprodukt beim Abkühlen in roten Prismen ab, die unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussehen. 12 Stunden lang Trocknen über Natronkalk. Schmelzp. 108 bis 109°.

*Analysen von Proben verschiedener Darstellung:* 0,0987 g Subst.: 0,1646 g AgCl. — 0,1002 g Subst.: 0,1710 g AgCl. — 0,0918 g Subst.: 0,1562 g AgCl. — 0,0578 g Subst. verloren bei 95° 0,0030 g an Gewicht.

Ber. Cl 41,64

Gef. 41,25, 42,22, 42,10

„  $CH_3.COOH$  5,87

„ 5,19.

### 6. Perchlorindon- $\beta$ -Naphthol (1 : 1) $C_9Cl_6O$ , $C_{10}H_7.OH$ , $0,5C_6H_6$ .

Aus der warmen Lösung von 0,2 g Perchlorindon und 0,1 g  $\beta$ -Naphthol in 0,5 ccm Benzol scheidet sich beim Erkalten (in einem Kölbchen) ein orangefarbener Krystallbrei ab. Fünf Tage lang Trocknen über Chlorcalcium und Paraffin im Vakuum. Schmelzp. 88—91° unter vorhergehendem Sintern. Unter dem Mikroskop unregelmäßig geformte kleine Kryställchen.

0,1010 g Subst.: 0,1708 g AgCl.

Ber. 40,92

Gef. 41,84 Proc. Cl.



7. Perchlorindon- $\alpha$ -Naphtholmethyläther (1:1)  $C_9Cl_6O$ ,  $C_{10}H_7 \cdot OCH_3$ .

Man löst Perchlorindon unter vorsichtigem Erwärmen in wenig  $\alpha$ -Naphtholmethyläther und läßt erkalten. Es krystallisieren braungelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 100—103° aus. Sie werden zunächst auf Ton vorgetrocknet und dann zwischen 2 Tonplatten abgepreßt.

0,0882 g Subst.: 0,1496 g AgCl.

Ber. 42,96

Gef. 41,96 Proc. Cl.

Der Unterschied zwischen berechnetem und theoretischem Wert wird dadurch bedingt, daß die letzte Spur von anhaftendem Naphthol-methyläther nur sehr schwer zu entfernen ist.

## c) Erstarrungspunkte ketonhaltiger Gemische.

Die Erstarrungspunkte der ketonhaltigen Schmelzen wurden in einem Gefäß bestimmt, das etwa 5 cm weit war und sich am untern Ende auf 1 cm verengte. Dicht oberhalb der Verengung war ein seitlicher Tubus zum Einfüllen der Substanzen angebracht. In dem Glasgefäß befand sich ein Glasrührer und das Thermometer zur Ablesung der Erstarrungstemperaturen. Umgeben war das Schmelzgefäß von einem 8 cm weiten Mantelgefäß, das direkt erwärmt und abgekühlt werden konnte. Im Zwischenraum zwischen innerem und äußerem Gefäß war ebenfalls ein Thermometer vorhanden.

Die Ausführung der Versuche geschah im allgemeinen auf die übliche Weise, und zwar so, daß man die Schmelze unter stetem Rühren sich langsam abkühlen ließ. War der Erstarrungspunkt ein wenig unterschritten, so setzte im allgemeinen (eventuell erst nach Zufügen von Impfsubstanz) die Erstarrung ein und das Thermometer stieg etwas, um bald wieder zu fallen. Die maximale Temperatur wurde als Erstarrungstemperatur notiert.

Meist wurden Serienversuche durchgeführt, indem zur reinen Komponente A steigende Mengen von B und zur reinen Komponente B steigende Mengen von A zugefügt wurden. Waren die Komponenten relativ leicht zersetzlich, so mußte jedes Gemisch besonders eingewogen und untersucht werden.

In den folgenden Tabellen sind unter  $t$  die Erstarrungstemperaturen und unter  $p$  die Prozentgehalte der Schmelzen an Keton angegeben.

## 1. Benzophenon + Resorcin (Kurventafel I).

Benzophenon war in reinem Zustand käuflich zu haben; Schmelzp. 48°. Das Resorcin des Handels wurde zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert; Schmelzp. 110°.

$p$	21,9	39,5	53,6	63,7	73,0	87,0 Proc.
$t$	99	86	68—69	50	29—30	38°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich recht schwer feststellen. Die Erstarrungstemperatur der Schmelze mit 73 Proc. Keton-gehalt ließ sich nur so bestimmen, daß die Schmelze zunächst

durch dreiwöchentliches Stehen zum Erstarren gebracht und dann sehr vorsichtig aufgetaut wurde. Die Schmelzen (bei etwa gleichem Gehalt an den beiden Komponenten) waren schwach gelblichbraun gefärbt, die erstarrten Massen waren farblos.

### 2. Fluorenon + Acenaphthen (Kurvventafel I).

Fluorenon wurde nach der Vorschrift von Graebe und Rateau<sup>1)</sup> durch Oxydation von käuflichem Fluoren mit Natriumbichromat in Eisessiglösung erhalten. Ausbeute 82 Proc. der Theorie; Schmelzpunkt des Fluorenon 83—84°. Das käufliche Acenaphthen war für unsere Zwecke genügend rein; Schmelzp. 95°.

<i>p</i>	84,2	74,3	65,3	56,6	49,8	43,7	35,4	28,4	20,8 Proc.
<i>t</i>	64	56	51,2	57,5	64	69	73,5	78	83°.

Das Krystallisationsvermögen der Schmelzen war ausgezeichnet. Eine Verbindung der Komponenten existiert nicht.

### 3. Fluorenon + $\beta$ -Naphthylamin (Kurvventafel I).

Das käufliche  $\beta$ -Naphthylamin schmolz bei 111°; sein Reinheitsgrad genügte für unsere Zwecke.

#### Versuchsserie.

<i>p</i>	11,0	26,1	35,0	44,9	59,1	68,8 Proc.
<i>t</i>	109	102	96	89	77	62°.

#### Einzelversuche.

<i>p</i>	91,5	83,6	70,3	72,3	79,8 Proc.
<i>t</i>	74	69	61	59	64,5°.

Die Erstarrungspunkte waren leicht und sicher zu finden; die Schmelzen (bei etwa gleichen Mengen der Komponenten) waren rotorange gefärbt; nach dem Erstarren war die Farbe rein gelb.

### 4. Chalkon + $\alpha$ -Naphthol (Kurvventafel II).

Chalkondarstellung nach v. Kostanecki<sup>2)</sup> durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon. Schmelzpunkt des reinen, aus Alkohol umkrystallisierten Produktes 57—58°. Reinigung des käuflichen  $\alpha$ -Naphthols durch Destillation und Umkrystallisieren des Destillats aus Benzol; Schmelzpunkt 94°.

#### Versuchsserie I.

<i>p</i>	10	19,1	30,8	44,2	54,7 Proc.
<i>t</i>	89	87—88	77	60	40°.

<sup>1)</sup> A. 279, 257 (1894).

<sup>2)</sup> B. 29, 1492 (1896).

## Versuchsserie II.

<i>p</i>	94,8	79,7 Proc.
<i>t</i>	49	38°.

Die dem Eutektikum benachbarten Teile lassen sich nicht aufnehmen, da die betreffenden Schmelzen nicht erstarren wollen. Farbe der Schmelzen (bei etwa gleichen Mengen der Komponenten) schwach orange gelb; die erstarrten Schmelzen sind hellgelb gefärbt.

5. Chalkon +  $\beta$ -Naphthol (Kurventafel II).

Das käufliche  $\beta$ -Naphthol wurde destilliert und dann aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzp. 122°.

## Versuchsserie I.

<i>p</i>	88,1	75,5	62,7	51,4	38,9 Proc.
<i>t</i>	44	37	42—43	69	89°.

## Versuchsserie II.

## Einzelversuche.

<i>p</i>	10,0	19,6	30,8 Proc.	<i>p</i>	93,7	81,5 Proc.
<i>t</i>	112	106	97—98°.	<i>t</i>	48—49	40°.

Das Diagramm ließ sich im Gegensatz zur Kombination 4 auch in der Nähe des Eutektikums aufnehmen. Eine feste Anlagerungsverbindung existiert nicht. Die Farbe der Schmelzen (bei etwa gleich großen Mengen der Komponenten) ist orangefest gelb; sie erstarren fast farblos.

## 6. Cinnamylidenacetophenon + Resorcin (Kurventafel II).

Cinnamylidenacetophenon wurde nach der Angabe von Scholtz<sup>1)</sup> dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert: goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°. Resorcin war käuflich zu haben; aus Benzol umkrystallisiert: Schmelzp. 110°.

## Versuchsserie I.

## Versuchsserie II.

<i>p</i>	81,8	73,0 Proc.	<i>p</i>	6,0	15,0 Proc.
<i>t</i>	80	65°.	<i>t</i>	104—105	103°.

## Versuchsserie III.

<i>p</i>	27,0	35,4	42,5	55,8	61,7 Proc.
<i>t</i>	101	99	94	81	71°.

Die Feststellung der Erstarrungspunkte bereitete keine Schwierigkeiten. Eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

<sup>1)</sup> B. 28, 1730 (1895).

Die bei etwa gleichen Mengen der Komponenten orangefarbenen Schmelzen wurden beim Erstarren wieder gelb.

### 7. Dibenzalaceton + Resorcin (Kurventafel III).

Darstellung des Dibenzalacetons nach Claisen<sup>1)</sup> aus Benzaldehyd und Aceton. Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes 110—112°.

#### Versuchsserie I.

<i>p</i>	91,0	81,3	73,5	62,2	55,5	49,0	43,6 Proc.
<i>t</i>	100	82	95	96	93	91	95°.

#### Versuchsserie II.

<i>p</i>	5,0	18,5	29,6	39,4 Proc.
<i>t</i>	110	106	102	98°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich sämtlich leicht durch direktes Beobachten des ersten Auftretens von Kryställchen finden. Das Diagramm zeigt ein gut ausgeprägtes Maximum bei 67—68 Proc. Keton; für eine Verbindung mit dem Molekularverhältnis 1:1 der Komponenten berechnet sich ein Ketongehalt von 68,0 Proc.; eine solche Verbindung ließ sich in reinem Zustande isolieren (siehe S. 253).

### 8. Dibenzalaceton + $\alpha$ -Naphthol (Kurventafel III).

#### Versuchsserie I.

<i>p</i>	9,8	16,4	28,1	47,7 Proc.
<i>t</i>	90	87	78	71°.

#### Versuchsserie II.

<i>p</i>	90,6	50,5	47,1	42,8	39,0	36,4	32,7 Proc.
	93—94	70	71	72	72	71	73°.

#### Versuchsserie III.

<i>p</i>	64,6	60,9	55,3 Proc.
<i>t</i>	75	69	69°.

Das Diagramm besitzt ein flaches Maximum, welches einer Verbindung von 1 Mol. Keton auf 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthol entspricht. Eine solche Verbindung ließ sich in der Tat in reinem Zustand isolieren (siehe S. 253).

<sup>1)</sup> A. 223, 139 (1884).

9. *Dibenzalaceton* +  $\beta$ -*Naphthol* (Kurventafel III).

## Versuchsserie I.

<i>p</i>	7,4	20,2	28,7	39,6	48,5 Proc.
<i>t</i>	118	111	106	96	79°.

## Versuchsserie II.

<i>p</i>	86,0	73,1	61,2 Proc.
<i>t</i>	100	82	59°.

Die Aufnahme des Diagramms bot keine besonderen Schwierigkeiten. Eine chemische Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

10. *Dibenzalaceton* + *Phenyllessigsäure* (Kurventafel III).

Phenyllessigsäure war in reiner Form vom Schmelzp. 76° käuflich zu haben.

## Versuchsserie I.

<i>p</i>	86,5	80,0	63,4	49,6	41,8 Proc.
<i>t</i>	99	92	77	64	58°.

## Versuchsserie II.

<i>p</i>	8,2	21,1	31,7	41,0 Proc.
<i>t</i>	72	65	60	58°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich ohne Schwierigkeit bestimmen. Eine Verbindung existiert in festem Zustand nicht. Die Schmelzen sind rotstichig orange, werden aber beim Erstarren fast farblos.

11. *Dianisalaceton* +  $\alpha$ -*Naphthol* (Kurventafel IV).

Darstellung des Dianisalacetons nach Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> aus Anisaldehyd und Aceton über Anisalaceton. Schmelzp. 129°.

## Versuchsserie I.

<i>p</i>	89,8	80,3	66,2	59,5	53,5	47,7	43,8 Proc.
<i>t</i>	122	109	82	67	68	66	62—63°.

## Versuchsserie II.

<i>p</i>	6,1	14,4	28,7	33,6 Proc.
<i>t</i>	93	90	83	78°.

Es existiert ein schwaches, aber deutliches Maximum, welches auf die Verbindung 2 Keton + 3 Naphthol schließen

<sup>1)</sup> B. 35, 1192 (1902).

läßt. Diese ist schon von K. H. Meyer<sup>1)</sup> rein dargestellt worden.

12. *Dianisalaceton* +  $\beta$ -*Naphthol* (Kurventafel IV).

Versuchsserie I.

p	4,1	16,1	24,8	32,9 Proc.
t	120	116	112	105°

Versuchsserie II.

p	67,5	61,9	51,0	42,6	36,6 Proc.
t	103—104	79	75	85	98°

Versuchsserie III.

p	86,2	68,5	56,2	47,2 Proc.
t	114—115	90	77	76°

Die Erstarrungskurve zeigt ein flaches, aber deutliches Maximum, welches auf eine Verbindung von 2 Mol. Keton + 3 Mol.  $\beta$ -Naphthol hinweist. Eine solche Verbindung ließ sich in der Tat isolieren (vgl. S. 254).

13. *Dianisalaceton* + *Nerolin* (Kurventafel IV).

Nerolin wurde durch Methylieren von  $\beta$  Naphthol mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten. Aus Äther umkrystallisiert: Schmelzp. 72°.

Versuchsserie I.

p	90,3	83,3	72,9	64,5	57,4	53,0	50,2 Proc.
t	121	116	103	97	88,5	86	84°.

Versuchsserie II.

p	7,1	18,7	26,6	34,0	44,2	50,0 Proc.
t	71	68	66	64	75	83,5°

Die leicht zu bestimmenden Erstarrungstemperaturen zeigen, daß in festem Zustand keine Verbindung zwischen Dianisalaceton und Nerolin existiert.

14. *Dianisalaceton* +  $\beta$ -*Naphthylamin* (Kurventafel V).

$\beta$ -Naphthylamin war käuflich zu erhalten. Schmelzp. 111—112°.

Versuchsserie I.

p	83,3	71,4	62,5	48,8	37,5	27,7 Proc.
t	115	103	93	91	98	104°.

---

<sup>1)</sup> B. 43, 164 (1910).

## Versuchsserie II.

p	7,4	19,4 Proc.
t	110	107°.

Die leicht zu bestimmenden Erstarrungspunkte weisen auf keine Verbindung zwischen Dianisalaceton und  $\beta$ -Naphthylamin hin.

15. Dianisalaceton *m*-Nitrانilin (Kurventafel V).

*m*-Nitrانilin war käuflich in genügend reiner Form zu erhalten. Schmelzp. 114°.

## Versuchsserie I.

p	91,3	71,2	60,9	48,8	39,3 Proc.
t	126	105	88	93	99°

## Versuchsserie II.

p	16,7	27,4 Proc.
t	110	105°.

Die Erstarrungspunkte waren leicht festzustellen. Eine Verbindung zwischen Dianisalaceton und *m*-Nitrانilin existiert in festem Zustand nicht. Die gelbstichig roten Schmelzen werden beim Erstarren rein gelb.

## 16. Dianisalaceton + Acenaphthen (Kurventafel V).

Acenaphthen vom Schmelzpunkt 95° war in reiner Form käuflich zu haben.

## Serienversuche.

p	63,2	40	31,6 Proc.
t	85	80,5	83,5°.

## Einzelversuche.

p	86,9	73,7	69,1 Proc.
t	114	100	93°.

Die Schmelzen krystallisieren gut; eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

## 17. Dianisalaceton + Resorcin (Kurventafel VI).

## Serienversuche I.

p	89,7	83,9	76,5	69,3	60,5	51,5	44,8 Proc.
t	111	100	92—93	95	96	91	92°.

## Serienversuche II.

p	9,1	23,1	35,1 Proc.
t	110	108	103°.

Die Schmelzpunktskurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum, welches auf eine Molekülverbindung von der Zusammen-

setzung 1 Mol Keton + 2 Mol. Resorcin hinweist. Diese Verbindung ließ sich in reinem Zustand isolieren (vgl. S. 254).

18. *Dianisalaceton + Phenylessigsäure* (Kurventafel VI).

Serienversuch I.

<i>p</i>	73,1	65,8	54,9	43,1	33,8 Proc.
<i>t</i>	109	94—95	81—83	64—65	64—65°.

Serienversuch II.

<i>p</i>	8,1	17,4	32,1 Proc.
<i>t</i>	74	71	66—67°.

Die leicht zu bestimmenden Erstarrungspunkte zeigen keine Verbindung des Dianisalacetons mit Phenylessigsäure an. Die kanariengelben Schmelzen werden beim Erkalten fast farblos.

19. *Dianisalaceton + Benzoesäure* (Kurventafel VI).

Die käufliche Benzoesäure schmolz bei 121°; sie war für unsere Versuche genügend rein.

Serienversuch I.

<i>p</i>	7,5	14,9	25,9	34,3	42,3	49,1	58,0 Proc.
<i>t</i>	121—122	119	113—114	109	104	100	91—92°.

Serienversuch II.

<i>p</i>	81,7	72,7	61,5	53,3 Proc.
<i>t</i>	111	99	85	95°.

Eine krystallisierte Verbindung von Dianisalaceton und Benzoesäure ließ sich nicht nachweisen. Die Schmelzen sind orangestichig gelb gefärbt, beim Erstarren werden sie hell gelbstichig.