

Durch ein eingehenderes Studium der hier beschriebenen Körper hoffe ich bald weitere Stützen für diese Auffassung beibringen zu können; namentlich werde ich die Spaltungen der Acetessigätherderivate genauer untersuchen, um festzustellen, ob letztere unter Abspaltung von Kohlensäure condensirte Ketone vom Typus des Mesityloxyds, oder unter Abspaltung von Essigsäure Glieder der Croton- und Zimmtsäurereihe liefern. Auch auf das Nitromethan und seine Homologen, die sich in mancher Hinsicht so eng an den Acetessig- und Malonsäureäther anschliessen, möchte ich diese Condensationsversuche ausdehnen; bei analog verlaufender Reaktion würde man hier die Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen der Aethylen- und Styrolenreihe zu erwarten haben.

**72. L. Claisen und A. Claparède: Ueber Verbindungen des Acetons und Mesityloxyds mit Benzaldehyd und über die Constitution des Acetophorons.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Leichtigkeit, mit der sich Benz- und Acetaldehyd unter Wasseraustritt mit Acetessig- und Malonsäureäther verbinden, veranlasste uns, auch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische von Aldehyden und Ketonen näher zu untersuchen. Im einfachsten Falle, einem Gemenge von Aldehyd und Aceton, kann, falls überhaupt eine gemischte Condensation stattfindet, dieselbe entweder so verlaufen, dass der Aldehydrest in das Aceton eintritt und so ein Aethylidenaceton, das nächstniedere Homologe des Mesityloxyds, erzeugt wird; oder der Acetonrest greift in den Aldehyd ein und es entsteht ein Isopropylidenaldehyd, das nächsthöhere Homologe des Crotonaldehyds. Einfacher liegt die Sache für ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd, insofern hier nur der Benzylidenrest in das Aceton, nicht aber umgekehrt der Acetonrest in das Bittermandelöl eintreten kann. Mit diesem letzteren Falle haben wir uns zunächst

genden Abhandlung beschriebene Cinnamon würden dann als Aethylidenaldehyd, Isopropyliden-, Diisopropyliden- und Dibenzylidenaceton anzusprechen sein. Selbst für die einbasischen Säuren mit dichter Kohlenstoffbindung scheint mir eine solche Benennung rationeller wie die bisher übliche. Bezeichnet man z. B. die verschiedenen Crotonsäuren, Zimmtsäuren u. s. w. als Aethyliden- und Benzylidenessigsäure,  $\alpha$ -Methylen- und  $\beta$ -Methylenpropionsäure, so ist daraus die Constitution und namentlich die Stelle der dichteren Kohlenstoffbindung sofort ersichtlich; für die Zimmtsäure und ihre meist nach der Perkin'schen Reaktion dargestellten Homologen würde sich eine solche Bezeichnung ausserdem eng an die Bildungsweise dieser Säuren anschliessen.

beschäftigt und daran anschliessend auch das Verhalten der Condensationsprodukte des Acetons, des Mesityloxyds und des Phorons, gegen Benzaldehyd untersucht. Die gewonnenen Resultate lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass sich Aceton mit zwei Molekülen Benzaldehyd, Mesityloxyd nur mit einem, Phoron garnicht mehr damit verbindet. Die Schlüsse, die sich daraus für die Constitution des letztgenannten Körpers ergeben, haben wir am Schlusse unserer Mittheilung kurz angedeutet.

Condensation von Benzaldehyd und Aceton (Dibenzylidenacetone:  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ ).

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein solches Gemenge ist schon von Baeyer<sup>1)</sup> flüchtig untersucht worden. Nach ihm entsteht als Endprodukt ein gelbes, in Alkohol unlösliches Harz, als Zwischenprodukt ein ölförmiger, unzersetzt siedender und cumarinartig riechender Körper, der, wie er meint, das Methylketon der Zimmtsäure darstellt. Ob dieser Körper in der That mit dem später von Engler und Leist<sup>2)</sup> auf anderem Wege dargestellten Acetocinnamon identisch ist, lässt sich nach den erwähnten kurzen Angaben kaum entscheiden.

Zu ganz anderen Resultaten gelangten wir, als wir in ein gut abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Aceton Salzsäuregas einleiteten. Die Mischung wurde sehr dickflüssig, färbte sich erst hell-, später tiefdunkelroth und schied nach kurzem Stehen eine grosse Menge rothgefärbter Krystalle ab. Auf Zusatz von Wasser erstarrte die Masse fast vollständig, während zugleich die rothe Färbung verschwand und in ein lichter Gelbbraun überging. Waschen mit etwas Alkohol und Aether und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Aether genügte, die in äusserst reichlicher Menge entstandene Verbindung in vollkommen reinem Zustande zu erhalten; die Analyse ergab folgende, der Formel  $C_{17}H_{14}O$  entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	87.18	87.01	87.13 pCt.
H	5.98	6.00	6.03 -

Somit war, gegen unser Erwarten, nicht ein Mono- sondern ein Dibenzylidenacetone entstanden; dem entsprechend haben wir bei späteren Darstellungen das Verfahren dahin abgeändert, dass wir auf ein Molekül Aceton zwei Moleküle Benzaldehyd anwandten und dieses Gemenge in einer Kältemischung mit Salzsäuregas sättigten; die Bildung harziger Nebenprodukte lässt sich so fast ganz vermeiden und schon nach kurzem Stehen erstarrt das Ganze zu einer compacten,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 82.

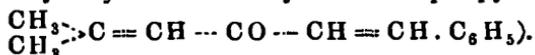
<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 254.

roth gefärbten, blättrig-krystallinischen Masse, die in beschriebener Weise leicht gereinigt werden kann.

Das Dibenzylidenaceton<sup>1)</sup> krystallisirt — am schönsten aus der langsam verdunstenden ätherischen Lösung — in farblosen, oder schwach gelblichen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln und Blättchen. Es schmilzt bei 112°, ist leicht in Chloroform, viel schwerer in Aether, noch schwieriger in Alkohol löslich. In englischer Schwefelsäure löst es sich mit tieforangerother Farbe; mit rauchender Salzsäure übergossen, nehmen die Krystalle eine dunkelzinnberrothe Färbung an, die auf Zusatz von Wasser allmählich wieder verschwindet. Auf der Bildung dieses unbeständigen Salzsäureadditionsproductes beruht jedenfalls auch die prachtvolle Rothfärbung, die das Gemisch von Benzaldehyd und Aceton beim Sättigen mit Salzsäure annimmt.

Das von Baeyer beschriebene, flüssige Condensationsproduct haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet, jedenfalls weil wir unter anderen Bedingungen als jener arbeiteten. Um zu sehen, ob vielleicht bei weniger langer Einwirkung die Reaction bei der Bildung des Monobenzylidenacetons stehen bliebe, haben wir ein Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Aceton sofort nach dem Sättigen mit Salzsäure und noch bevor sich Krystalle ausgeschieden hatten, in Eiswasser gegossen; das mit Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel destillirte fast ganz um 180°, bestand also vorwiegend aus unverändertem Bittermandelöl; nur bei den letzten Tropfen hob sich das Thermometer rasch bis über 300°, wobei ein dickes, krystallinisch erstarrendes Oel überging, dass alle Eigenschaften der eben beschriebenen Verbindung zeigte. Für den kleinen Theil, der sich überhaupt condensirt hatte, war also die Reaction direkt bis zur Bildung des Dibenzylidenderivates vorgeschritten.

Condensation von Benzaldehyd und Mesityloxyd (Benzyliden-Mesityloxyd oder Benzyliden-Isopropyliden-Aceton:



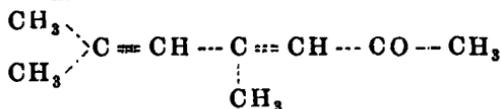
Ein Gemenge gleicher Moleküle Benzaldehyd und Mesityloxyd absorbirt begierig Salzsäuregas und nimmt dabei gleichfalls eine prachtvoll dunkelrothe Farbe an. Da sich nach mehrtägigem Stehen nichts Festes abgeschieden hatte, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und das getrocknete Oel im Vacuum destillirt. Unter einem

<sup>1)</sup> Seiner Formel nach müsste der Körper identisch sein mit dem Cinnamon, dem Keton der Zimmtsäure, dessen Darstellung aus zimmtsäurem Kalk Engler u. Leist (loc. cit.) vergeblich versucht haben. Da die Bildung des Körpers auf diesem Wege eine wesentliche Stütze für die oben angegebene Formel bieten würde, werden wir diesen Versuch wiederholen und sehen, ob sich vielleicht durch Destillation des Kalksalzes im Vacuum ein besseres Resultat erzielen lässt.

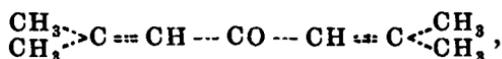
Drucke von 14 mm ging ziemlich die ganze Menge bis auf einen geringen Rückstand bei 178—179° über; das Destillat, ein hellgelbliches Oel von äusserst angenehmem, an Erdbeeren erinnernden Geruche, enthielt noch Spuren eines Salzsäureadditionsproduktes beigemischt, die nur durch mehrmaliges Rektificiren ganz beseitigt werden konnten. Die Analyse zeigte, dass sich ein Molekül Mesityloxyd unter Wasser- austritt zu einer Verbindung  $C_{13}H_{14}O$  vereinigt hatte.

	Berechnet	Gefunden
C	83.87	83.91 pCt.
H	7.53	7.52 - .

Das Mesityloxyd verhält sich also gegen Benzaldehyd anders wie das Aceton; unter sonst gleichen Bedingungen vereinigt sich letzteres mit zweien, ersteres nur mit einem Molekül Benzaldehyd. Daraus darf man wohl schliessen, dass nur in solche Methylgruppen, die direkt mit einer Carbonylgruppe verbunden sind, Benzyliden- oder überhaupt Aldehydreste einzutreten vermögen. Sofern diese Gesetzmässigkeit, für die wir später noch weitere Beweise beibringen werden, allgemein zutrifft, müsste das Phoron, falls ihm die Baeyer-Kekulé'sche Formel:



zukommt, sich ebenso wie das Mesityloxyd noch mit einem Molekül Benzaldehyd vereinigen können. Entspricht aber das Phoron der von dem Einen von uns<sup>1)</sup> aufgestellten und später aus anderen Gründen auch von Heintz<sup>2)</sup> für wahrscheinlicher erachteten symmetrischen Formel:



so muss ihm, da es keine mit Carbonyl direkt verbundene Methylgruppe mehr enthält, die Fähigkeit, sich noch weiter mit Benzaldehyd zu verbinden, abgehen. Letzteres ist nun in der That der Fall; leitet man in ein Gemisch von Phoron und Benzaldehyd Salzsäure, so wird diese zwar lebhaft absorbiert und das Produkt nimmt eine braunrothe Farbe an, unterwirft man aber das Oel nach mehrtägigem Stehen und nachdem man es gewaschen und getrocknet hat, der Destillation, so geht Alles bis auf einen verschwindenden Rückstand bei 180—200°, zwischen den Siedepunkten des Phorons und des Benzaldehyds, über. Phoron also verbindet sich nicht mehr mit letzterem und daraus geht, wie uns scheint, mit Bestimmtheit hervor, dass ihm die zweite der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 4.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 187, 253.

oben entwickelten Formeln zukommt, dass es als ein symmetrisches Keton, als Diisopropylidenacetone zu betrachten ist.

Wir werden diese Untersuchungen fortsetzen und zunächst feststellen, wie sich andere Aldehyde (Acetaldehyd, Salicylaldehyd, Furfural und Chloral) gegen Acetone und dessen Condensationsprodukte verhalten. Auch andere Ketone gedenken wir in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, namentlich das Acetophenon, das sich, wie wir bereits gefunden haben, mit Benzaldehyd sehr leicht zu einem prachtvoll krystallisirenden Monobenzylidenacetophenon verbindet.

Auf das Studium der gemischten Aldehydcondensationen dagegen haben wir verzichtet, nachdem wir aus dem vorletzten Hefte dieser Zeitschrift ersehen, dass bereits Schmidt<sup>1)</sup> mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt ist.

### 73. D. Tommasi: Ueber einen Apparat zur Illustration der Dissociation der Ammoniaksalze.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.]

Um die Dissociation des Ammoniaksalzes in einem Auditorium zu zeigen, bediene ich mich eines Apparates, welchen ich Dissocioskop nenne<sup>2)</sup>.

Er besteht aus einem Glaszylinder von 25—30 cm Länge und 3—4 cm Durchmesser, welcher auf beiden Seiten geschlossen ist, doch so, dass sich im Innern des Cylinders mit Hülfe eines Platindrathes ein Streifen Lacomuspapier aufgehängt befindet. Dieses ist zuvor mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in Wasser durchtränkt<sup>3)</sup>.



Die Lösung des Salzes ist gewöhnlich etwas sauer, deshalb neutralisirt man sie durch einige Tropfen Ammoniak; indessen darf man hiervon nicht zu viel hinzufügen, da dies sonst späterhin die Reaktion beeinträchtigen würde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2842.

<sup>2)</sup> Dasselbe ist von Hrn. Olverguiat in Paris angefertigt und wurde nach Einsenden seitens des Verfassers in der Sitzung durch Hrn. F. Tiemann mit seiner Wirkungsweise vorgeführt.

<sup>3)</sup> Derselbe Apparat kann auch zur Illustration der Zersetzung von anderen Ammoniaksalzen dienen, wenn man an Stelle von Salmiak die Verbindungen von Ammoniak mit Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure nimmt.