

Seiltrommel und Kurbel auf- und abbewegt werden können, wobei ein Zahnrad mit Sperrklinke für die grobe, und eine einfache Spannvorrichtung für die feine Einstellung angebracht sind. Dieser Apparat, der sich am meisten da empfiehlt, wo das Gasvolumeter zugleich als Luftpumpe gebraucht wird, z. B. bei den schon im Eingang erwähnten Verfahren zur Dampfdichte- und zur Kohlensäure-Bestimmung, der aber auch sonst die Arbeit mit dem Gasvolumeter in allen seinen anderen Anwendungen ungemein erleichtert, soll an einem anderen Orte abgebildet und ausführlicher beschrieben werden, und möchte ich hier nur anführen, dass er von Hrn. Mechaniker Albert Jöge, Rämistrasse, Zürich (ohne Belastung durch irgend welche Patentgebühr u. dgl.) genau nach meiner Anweisung geliefert wird; auch Hr. C. Desaga in Heidelberg kann ihn aus dieser Quelle besorgen. Hr. Jöge liefert übrigens nur das eiserne Stativ mit Zubehör, nicht die Glastheile des Gasvolumeters selbst, die ja überall im Handel zu haben sind.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

471. L. Claisen: Ueber die Condensation des Acetaldehyds mit Aceton.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Während die Vorgänge bei der Condensation einerseits des Acetaldehyds und andererseits des Acetons durch die Arbeiten von Lieben, Kekulé, Wurtz, v. Baeyer und anderen Chemikern eingehend untersucht und vollständig aufgeklärt worden sind, liegen über die Producte, welche bei der Einwirkung condensirender Agentien auf ein Gemisch von Aldehyd und Aceton entstehen, nur dürftige Angaben vor. Nach den Gesetzmässigkeiten, wie ich sie durch frühere Untersuchungen¹⁾ bezüglich der Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ketonen festgestellt habe, würde dabei zunächst die Bildung eines Aethylidenacetons,



also eines Crotonsäure-Methylketons, zu erwarten sein. Bereits vor 10 Jahren²⁾ habe ich versucht, diesen zwischen Crotonaldehyd und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 349, 2460, 2468, 2472; Ann. d. Chem. 218, 121; 223, 137.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2467.

Mesityloxyd intermediären Körper durch Sättigung eines Aldehyd Aceton-Gemisches mit Salzsäuregas zu gewinnen, aber ohne rechten Erfolg, da ich so wenig wie später C. Beyer¹⁾ das entstandene Aethylidenaceton von anderen gleichzeitig gebildeten Producten zu trennen vermochte. Dass indess die Condensation — und sogar viel ausschliesslicher als ich damals glaubte — den angenommenen Verlauf nimmt, ergibt sich aus den späteren Untersuchungen von C. Beyer²⁾ und von Knorr³⁾. Der erstere erhielt, indem er die mit Salzsäure gesättigte Mischung von Aldehyd und Aceton mit salzsaurem Anilin erhitze, $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin, während Knorr durch Behandlung des condensirten Gemenges mit Phenylhydrazin Phenylidimethylpyrazolin gewann. Die Bildung dieser beiden Basen setzt die vorherige Entstehung von Aethylidenaceton oder einer entsprechenden aldolartigen Verbindung voraus und kann also als ein indirecter Beweis für den von mir angenommenen Condensationsmodus gelten, wie dies auch schon von Beyer und Knorr des Weiteren ausgeführt worden ist.

Bei Versuchen, welche ich im vergangenen Semester durch meinen Assistenten, Herrn Dr. Bodewig, anstellen und später durch Herrn Niegemann fortsetzen liess, hat sich gezeigt, dass es recht schwer, wenn nicht unmöglich ist, aus dem Aldehyd-Aceton-Gemisch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel direct Aethylidenaceton auch nur in annähernd reinem Zustande zu gewinnen. Es scheint dies weniger an der früher angenommenen gleichzeitigen Bildung von Crotonaldehyd und Mesityloxyd zu liegen als an der nicht zu verhindernden Entstehung von Paraldehyd, welcher, wie aus dem Folgenden hervorgeht, fast denselben Siedepunkt hat wie das Aethylidenaceton und daher durch fractionirte Destillation nicht beseitigt werden kann. Dagegen lässt sich auf folgendem Umwege leicht zu dem gewünschten Ziel gelangen.

Aceton und Acetaldehyd verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Agentien (verdünnter Alkalien, Kaliumcarbonat, Cyankalium⁴⁾ u. s. w.) ziemlich leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu dem Additionsproduct⁵⁾



1) C. Beyer, Journ. prakt. Chem. 33, 397.

2) ibidem 32, 126; 33, 393.

3) Knorr, diese Berichte XX, 1105.

4) Ueber condensirende Wirkungen des Cyankaliums vergl. Knoevenagel, diese Berichte XXV, 295.

5) Ein Trichlorderivat dieses Ketoalkohols ist das vor einem halben Jahre von Königs durch Vereinigung von Aceton und Chloral dargestellte Chloralacetone, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. (Diese Berichte XXV, 794.)

einer Verbindung, welche intermediär ist zwischen dem Wurtz'schen Aldol und dem von Heintz¹⁾ aus Aceton dargestellten Diacetonalkohol.

Dieser Körper, für den ich den Namen Hydracetylaceton vorschlage, ist eine ketonartig riechende Flüssigkeit von glycolartiger Consistenz, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und unter einem Druck von 19 mm bei 77—78° siedend; ihr specifisches Gewicht (bei 15°) beträgt 0.978.

Vom Aldol unterscheidet sich das Hydracetylaceton dadurch, dass es auch bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillirbar ist; es siedet dann ohne merkliche Wasserabspaltung bei 176—177°. Auffallend ist, dass bei der Reihe: Aldol, $C_4H_8O_2$, Hydracetylaceton, $C_5H_{10}O_2$, und Diacetonalkohol, $C_6H_{12}O_2$, der Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nicht steigt, sondern sinkt; Aldol ist die höchst-siedende, Diacetonalkohol die niedrigst-siedende Verbindung, der Siedepunkt des Hydracetylacetons liegt in der Mitte.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ketoalkohol leicht zu einem krystallinischen, bei 86—87° schmelzenden Phenylhydrazon.

Zur Ueberführung des Hydracetylacetons in Aethylidenaceton braucht ersteres nur mit Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht zu werden. Destillirt man dann die Mischung, entfernt die Essigsäure durch Schütteln mit Potaschelösung und rectificirt, so erhält man das Aethylidenaceton als eine farblose, bei 122° siedende Flüssigkeit von ähnlichem, aber doch nicht so scharf stechendem Geruch wie demjenigen des Crotonaldehyds. Das specifische Gewicht (bei 15°) beträgt 0.861.

In Gemeinschaft mit Hrn. Niegemann bin ich damit beschäftigt, auch die Einwirkung des Formaldehyds auf Aceton zu untersuchen. Lassen sich auch hier die correspondirenden Producte (Methylenaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH_2$ und Hydroformylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$) gewinnen, so würden damit die Acetylverbindungen der wichtigsten Aetherderivate, der Essigsäure, des Acetaldehyds, des Aethylalkohols, des Aethylens und des Aethans selbst, bekannt sein:

- 1) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Acetylrte Essigsäure.
- 2) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$. . Acetylrter Aldehyd²⁾.
- 3) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ Acetylrter Alkohol (noch unbekannt).
- 4) $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH_2$. . Acetylrtes Aethylen (noch unbekannt).
- 5) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. . Acetylrtes Aethan (Methyläthylketon).

1) Ann. d. Chem. 178, 346.

2) Vergl. Claisen und Stylos, diese Berichte XXI, 1144 und spätere Mittheilungen; nach neueren Untersuchungen nur in der tautomeren Form des Acetvinylalkohols, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH(OH)$ existenzfähig (vergl. diese Berichte XXV, 1776).