

163. P. N. Raikow: Ueber die Condensation des Acetons durch Kochen mit überschüssigem Zinkchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule zu Sofia.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor mehr als Jahresfrist habe ich die Untersuchung der Condensation des Acetons unter dem Einflusse einer überschüssigen Menge Zinkchlorid unternommen. Obgleich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sehe ich mich durch eine Arbeit von Hrn. A. Lucas zur Veröffentlichung dieser kurzen Mittheilung veranlasst.

Durch Destillation frisch gereinigtes Aceton wurde in einen Rundkolben mit viel trockenem Zinkchlorid gebracht und das Gemisch am Rückflusskühler längere Zeit auf einem Sandbade gekocht. Das anfangs farblose Gemisch färbte sich beim Kochen zuerst gelb und schliesslich dunkelbraun. Nach etwa zwanzigstündigem Kochen schied sich auf der Oberfläche des Gemisches ein gelbliches, leicht bewegliches Oel ab, dessen Menge sich bald bedeutend vermehrte. Als dem Gemische neue Mengen Zinkchlorid zugesetzt und das Kochen fortgesetzt wurde, wurde das Oel nach und nach unbeweglicher, seine Farbe wurde allmählich dunkler, und es fing an, olivgrün zu fluoresciren. Durch mehrtägiges Kochen wurde das Oel so dickflüssig, dass man den Kolben einige Minuten umgekehrt halten konnte, ohne dass das Oel daraus ausfloss.

Zur Untersuchung wurde ein Oel von mittlerer Consistenz genommen, zu dessen Darstellung das Gemisch 30 Stunden gekocht wurde. Nach Erkalten des Gemisches wurde das aufschwimmende Oel von der zinkhaltigen unteren Schicht direct abgegossen und ohne weiteres der fractionirten Destillation unterworfen. Ein unbedeutender Theil des Oeles ging zwischen 120° und 150° über, von da an stieg das Thermometer ununterbrochen bis auf 390° , wo die Destillation unterbrochen wurde. Der im Destillirkolben zurückbleibende Theil des Oeles erstarrt zu einem harzartigen spröden Körper. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Destillate blieben fast proportional den Temperaturintervallen, in welchen sie aufgefangen waren. Die Trennung der einzelnen Verbindungen aus dem Gemische in ganz reinem Zustande wird voraussichtlich grosse Schwierigkeiten bieten. Dass man es hier mit einem Gemisch aus mehreren Verbindungen zu thun hat, ersieht man aus der Thatsache, dass die niedrigst siedenden Destillate fast farblos und leicht beweglich, die obersten dagegen gelb und sehr dickflüssig sind.

Behufs vorläufiger Feststellung der Art der Condensation, d. h. ob die erhaltenen Condensationsproducte sauerstofffrei oder sauerstoffhaltig sind, habe ich zwei annähernd reine Destillate mit den Siede-

punkten 161—162° und 251—252° analysirt. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Siedepunkt 161—162°:

Gef. Procente: C 87.5, H 11.5.

Siedepunkt 251—252°:

Gef. Procente: C 88.0, 87.9, H 12.0, 11.9.

Die erhaltenen Zahlen sprechen also für sauerstofffreie Condensationsproducte. Ausserdem stimmen sie besser mit den Zahlen für die Terpene, als mit denjenigen für das Mesitylen und seine Condensationsproducte mit Aceton überein:

Ber. für Terpene (C₁₀H₁₆): Procente: C 88.24, H 11.76.

» » Mesitylen (C₉H₁₂): » » 90.00, » 10.00.

Bei einer glatten Condensation des Acetons unter Wasserabspaltung sollten sich eigentlich nur polymere Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel (C₃H₄)_n bilden, deren Procentgehalt C 90 pCt. und H 10 pCt. ist. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, deren Procentgehalt mit demjenigen der Terpene übereinstimmt, ist nur dann möglich, wenn die Condensation von Sprengung der Kohlenstoffkette des Acetons oder seiner Condensationsproducte begleitet ist. Durch Fortsetzung dieser Untersuchung hoffe ich eine Aufklärung über diese eigenartige Condensation des Acetons zu erbringen.

Sofia, im Januar 1897.

Berichtigung.

Jahrgang 30, Heft 6, S. 680 muss Gleichung (2) lauten:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = x_1 \quad \text{statt} \quad \frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - 1} = x_1$$