

wodurch nicht nur bewiesen wird, dass die analysirte Substanz noch chlorhaltig ist, sondern dass sie α -Dinitrochlorbenzol enthält; ob dieses als solches nur verunreinigt vorliegt oder ob es mit Aceton in Form des einfachen Additionsproduktes funktioniert, darüber werden mir hoffentlich bald die Analysen, die ich mit den weiter zu reinigenden Nadeln ausführen will, Rechenschaft geben.

Freiburg i. Br., 4. November 1881.

458. L. Claisen und A. Claparède: Condensationen von Ketonen mit Aldehyden.

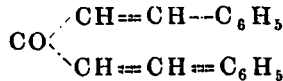
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. November.)

I. Condensation von Aceton und Benzaldehyd.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ gaben wir an, dass Aceton und Benzaldehyd sich bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasseraustritt direkt zu Dibenzylidenaceton (Cinnamon)



verbinden. Das theoretisch als Zwischenglied zu erwartende Monobenzylidenaceton (Zimmtsäuremethylketon) konnte damals von uns nicht erhalten werden, auch dann nicht, als wir auf ein Molekül Aceton nur ein Molekül des Aldehyds in Anwendung brachten. Erst neuerdings ist es uns gelungen, auf anderem Wege diesen Körper darzustellen und wir erlauben uns, durch dessen kurze Beschreibung, sowie durch einige nachträgliche Bemerkungen über das Dibenzylidenaceton unsere erste Mittheilung zu vervollständigen.

Dibenzylidenaceton. — Fast noch leichter wie nach dem früher angegebenen Verfahren erhält man diesen Körper, indem man zu einem mit Kältemischung stark abgekühlten Gemenge von 20 Theilen Benzaldehyd, 6 Theilen Aceton und 40 Theilen Eisessig 30 Theile engl. Schwefelsäure zutropfen und das Ganze 6—8 Stunden in Eiswasser stehen lässt. Giesst man die tiefdunkelrothe Mischung dann in Eiswasser, so scheidet sich eine anfangs rothbraune, nach Waschen mit Natronlauge gelbliche, feste Masse ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aether reines Dibenzylidenaceton liefert. Auch bei längerer Einwirkung sehr verdünnter Natronlauge

¹⁾ Diese Berichte XIV, 350.

auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton bilden sich ansehnliche Mengen des Körpers, und die von Schmidt¹⁾ unter diesen Bedingungen erhaltene, angeblich nach der Formel $C_{41}H_{34}O_3$ zusammengesetzte Verbindung ist eben nichts anderes wie reines Dibenzylidenacetone (vergl. die folgende Abhandlung).

Bezüglich der Eigenschaften holen wir nach, dass die Krystalle des Körpers nicht, wie wir früher angaben, dem quadratischen, sondern nach genaueren Messungen Hrn. Dr. Bodewig's dem monoklinen System angehören ($a : b : c = 4.886 : 1 : 1.378$; $\beta = 78^\circ 43'$; meist Zwillinge nach $\infty P \infty$, tafelförmig nach derselben Ebene).

Beim Destilliren scheint sich der Körper grösstentheils zu zersetzen; man erhält ein flüssiges, kohlenwasserstoffartig riechendes Destillat, aus dem sich nach einiger Zeit wieder etwas unverändertes Keton abscheidet. Daraus erklärt sich, warum es Engler und Leist²⁾ nicht gelang, durch Destillation von zimmtsäurem Kalk das Keton der Zimmtsäure darzustellen; keine besseren Resultate ergab uns die Destillation des Kalksalzes im Vacuum: wir erhielten ein dickflüssiges, braungefärbtes, nicht erstarrendes Oel, das sich in Aether leicht löste und demnach schwerlich Cinnamon enthalten konnte.

Auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Ketons in Chloroform scheiden sich kleine, weisse, bei $206-208^\circ$ schmelzende, in Chloroform und Alkohol schwer lösliche Nadelchen eines Produktes aus, das sich bei der Analyse als Dibenzylidenacetontetrabromid³⁾ zu erkennen gab (Gefunden 57.55, Berechnet für $C_{17}H_{14}O \cdot Br_4$ 57.56 pCt. Br).

Monobenzylidenacetone, $C_6H_5 \dots CH = CH \dots CO \dots CH_3$ (Zimmtsäuremethylketone). — Wir erhielten diesen Körper zuerst, als wir ein den entsprechenden Molekulargewichten proportionales Gemisch von Aceton, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr längere Zeit auf $160-170^\circ$ erhitzen. Bei nachheriger Destillation ging zunächst sehr viel unveränderte Substanz über, schliesslich aber stieg das Thermometer bis etwa 240° und von da ab bis gegen 270° destillirte ein gelbliches, angenehm riechendes Oel, das beim Schütteln mit Natriumbisulfatlösung zu einer festen Masse erstarrte, im Wesentlichen also die Eigenschaften des von

¹⁾ Ebendasselbst XIV, 1461.

²⁾ Diese Berichte VI, 256.

³⁾ Ebenso liefert das früher beschriebene Benzylidenmesityloxyd ein Tetrabromid, $C_{13}H_{14}O \cdot Br_4$, das sich aus heissem Petroläther beim Erkalten in farblosen, bei 118° schmelzenden Prismen abscheidet:

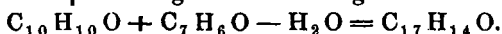
C	80.88	80.89
H	2.77	2.77
Br	63.24	62.77.

Engler und Leist ¹⁾ durch Destillation von zimmtsäurem, mit essigsaurem Kalke dargestellten Acetozinnamons besass. Etwas besser gestaltete sich die Ausbeute, als wir die Menge des Essigsäureanhydrids verdoppelten, der Mischung ein wenig Chlorzink zufügten und dieselbe in Röhren eingeschlossen 8—10 Stunden im Dampfbade erhitzen; das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Wasser gewaschen, darauf alles bis 200° Siedende abdestillirt und der dickflüssige, viel Harz enthaltende Rückstand im Vacuum fraktionirt. Durch oft wiederholte Destillation (nachher bei gewöhnlichem Drucke) erhielten wir schliesslich ein constant bei 259—262° siedendes Produkt, das sofort nach dem Destilliren krystallinisch erstarrte und bei der Analyse sich als reines Monobenzylidenaceton, $C_{10}H_{10}O$ erwies: ²⁾

	Berechnet	Gefunden
C	82.19	82.13 pCt.
H	6.85	6.70 -

Frisch destillirt ist das Monobenzylidenaceton ein hellgelbliches, sehr angenehm riechendes, etwas dickliches Oel, das durch Spuren von Verunreinigungen bisweilen lange flüssig erhalten wird, in ganz reinem Zustande jedoch bald nach der Destillation zu einer prachtvollen, fast farblosen Krystallmasse starkglänzender dicker Tafeln erstarrt. Bei raschem Erstarren (Einwerfen eines Krystalls und Umschütteln) steigt die Temperatur ganz erheblich; grössere Mengen erwärmten sich bisweilen von 24° bis auf 37—38°. Der Körper siedet ohne Zersetzung bei 260—262° (Therm. ganz in Dampf) und schmilzt bei 41—42°. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist er leicht, in Petroläther reichlicher nur in der Wärme löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten theils ölförmig, theils krystallisirt ab. Seine Lösung in englischer Schwefelsäure zeigt dieselbe schön orangerothe, bei Wasserzusatz wieder verschwindende Färbung wie auch das Dibenzylidenaceton.

Ein Gemisch von Monobenzylidenaceton und Benzaldehyd erstarrt auf Zusatz von englischer Schwefelsäure nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, aus der sich in schon beschriebener Weise leicht Dibenzylidenaceton isoliren lässt. Der Vorgang ist leicht verständlich und entspricht folgender Gleichung:



Mit einem Molekül Brom vereinigt sich das Keton in Chloroformlösung leicht zu einem schön krystallisirenden Dibromid,



¹⁾ Diese Berichte VI, 255.

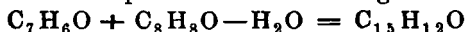
²⁾ Auch nach diesem Verfahren ist die Ausbeute eine ganz unverhältnissmässig geringe; viel leichter erhält man den Körper nach der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Methode durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton,

das in Chloroform und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich ist; aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in hübschen, farblosen, kurzen Nadeln, die bei 124—125° schmelzen und sich kurz darauf unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzen.

Wie erwähnt, haben schon Engler und Leist das Zimmtsäuremethylketon durch Destillation von zimmtsaurem mit essigsauerm Kalk dargestellt. Da ihre Angaben — ihr Produkt ist flüssig und siedet bei 240—241° — nicht unwesentlich von den unserigen abweichen, haben wir auf's Neue das Keton auf diesem Wege bereitet und mit unserem Produkte verglichen. Die Ausbeute ist, wie auch die Genannten angeben, eine recht geringe; aus dem Destillat konnte, neben viel Aceton, Styrol und wahrscheinlich auch Polystyrol, eine relativ geringe Menge eines öligen Körpers erhalten werden, der hauptsächlich bei 245—260° siedete, in einer Kältemischung zum Theil erstarrte, nachher aber wieder flüssig wurde. Da die Menge zu öfterem Fractioniren nicht ausreichte, wurde daraus das Dibromid bereitet, das aus siedendem Alkohol gleich dem vorhin beschriebenen in kurzen Nadelchen krystallisirte und wie jenes bei 124—125° schmolz. An der Identität beider Ketone kann demnach kein Zweifel sein.

II. Condensation von Acetophenon und Benzaldehyd.

Ebenso leicht wie mit Aceton verbindet sich Benzaldehyd mit Acetophenon, indem entsprechend der Gleichung:



ein Benzylidenacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH = CH \dots CO \dots C_6H_5$ (Zimmtsäurephenylketon), entsteht. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten in folgender Weise:

Ein im Verhältniss der Molekulargewichte bereitetes Gemisch aus Acetophenon und Benzaldehyd wird unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas gesättigt und gut verstopft einige Tage stehen gelassen. Ziemlich bald, meist schon nach 12 Stunden, erstarrt das Ganze zu einer kompakten, gelbbräunlichen, blätterigen Krystallmasse, die im Wesentlichen aus einem Salzsäureadditionsprodukt des condensirten Ketons besteht. Nachher erhitzt man einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei das Produkt schmilzt und sowohl die gelöste wie grösstentheils auch die chemisch gebundene Salzsäure abgibt; alsdann lässt man wieder erstarren, saugt das noch anhaftende Oel ab und krystallisirt die bräunliche Krystallmasse aus siedendem Petroläther um. Ein Theil scheidet sich gleich beim Erkalten, ein anderer erst nach weiterem Verdunsten in schönen, gelblichen Krystallen ab; als letzter Rückstand bleibt meist ein öliges Gemenge von Benzylidenacetophenon mit unverändertem Benzaldehyd und Acetophenon, das mitsammt dem

erst abgesaugten Oel einer erneuten Behandlung mit Salzsäure unterzogen wird. Die Ausbeute lässt Einiges zu wünschen; 200 g Acetophenon, in Portionen von 10—15 g verarbeitet, gaben nur etwa 130 g reines Benzylidenacetophenon.

Auch durch Zusatz von Schwefelsäure zu einem mit Eisessig verdünnten und abgekühlten Gemenge von Benzaldehyd und Acetophenon lässt sich der Körper leicht darstellen; gleichfalls entsteht er in ziemlicher Menge bei längerem Erhitzen des Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160—170°.

Die Analyse ergab folgende, mit der Formel $C_{15}H_{12}O$ genügend übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	86.54	86.44 pCt.
H	5.77	5.80 -

Der Körper krystallisiert aus heissgesättigter, petrolätherischer Lösung beim Erkalten in grossen, oft mehrere Centimeter langen und ziemlich breiten, hellgelblichen, durchsichtigen Prismen; aus langsam verdunstenden Lösungen in wohlausgebildeten, dicken, meist sechsseitigen Tafeln. Die Krystalle gehören, nach freundlicher Mittheilung Hrn. Dr. Lehmann's, dem rhombischen System an; meist sind es Combinationen der basischen Fläche und des Makropinakoids mit einem Prisma, dessen stumpferer Winkel $94^{\circ} 53\frac{1}{2}'$ beträgt. Bei längerem Aufbewahren werden sie allmählich matt und ganz undurchsichtig, ohne dass mit dieser Umwandlung eine Aenderung im Schmelzpunkt verbunden ist. Der Körper schmilzt bei $57-58^{\circ}$ und siedet, bei raschem Destilliren fast ohne Zersetzung, bei $345-348^{\circ}$ (Therm. nur bis 30° im Dampf). Er löst sich leicht in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, sehr schwierig und nur beim Erwärmen in Petroläther. — Das Dibromid, $C_{15}H_{12}O.Br_2$, leicht durch Zusatz von Brom zu der Lösung des Körpers in Chloroform zu erhalten, bildet farblose, kurze Prismen, die ohne Zersetzung bei $156-157^{\circ}$ schmelzen und sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen.

Salzsäureverbindung des Benzylidenacetophenons, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Chlorhydrozimmtsäurephenylketon)¹⁾. Zur Darstellung dieses Körpers

¹⁾ Beide Formeln sind denkbar, sofern sich der Körper erst durch nachträgliche Anlagerung von Salzsäure an primär entstehendes Benzylidenacetophenon bildet. Wahrscheinlicher aber ist er ein Zwischenprodukt der Reaktion und seine Bildung so zu erklären, dass Salzsäure und Benzaldehyd zunächst zu einem unbeständigen Benzylidenchlorhydrin, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot OH$, zusammentreten, das sich sofort unter Wasseraustritt mit Acetophenon verbindet:

$$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot OH + CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

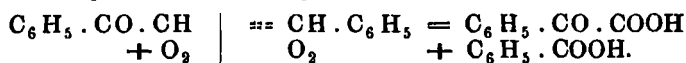
Unter dieser Voraussetzung könnte dem Körper natürlich nur die erstere der obigen Formeln zukommen, und seine Bildung würde aledann genau der des β -Chlorbutyraldehyds bei der Aldehydcondensation mittelst Salzsäure entsprechen.

verfährt man ganz wie oben angegeben, nur mit dem Unterschiede, dass die erstarrte Masse nachher nicht geschmolzen, sondern direkt in einer mässigen Menge siedenden Alkohols gelöst wird. Beim Erkalten geseht diese Lösung zu einem Magma weisser Krystallblättchen des chlorhaltigen Produktes, während alles vorhandene (grösstentheils wohl erst beim Kochen sich bildende) Benzylidenacetophenon in der Mutterlauge gelöst verbleibt. Eine Chlorbestimmung des vorher nochmals aus siedendem Aether umkrystallisirten Produktes liess keinen Zweifel, dass in der That ein Additionsprodukt von obiger Formel $C_{15}H_{13}ClO$ vorlag:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.52	14.29 pCt.

Der Körper krystallisirt (am besten aus langsam verdunstenden ätherischen Lösungen) in farblosen Blättchen des rhombischen Systems, deren ebene Winkel $106^{\circ} 15'$ resp. $73^{\circ} 45'$ betragen; zu dieser Basis tritt häufig noch ein Brachypinakoïd mit den ebenen Winkeln von etwa 127° auf der basischen Fläche. Rasch erhitzt schmelzen die Krystalle bei $119-120^{\circ}$, bei langsamem Erhitzen viel niedriger, meist schon bei $110-112^{\circ}$; im Momente des Schmelzens verwandeln sie sich unter Salzsäureentwicklung in das chlorfreie Keton, so dass die wieder erstarrte Probe bei ferneren Bestimmungen den Schmelzpunkt des letzteren (etwa $55-58^{\circ}$) zeigt. In kaltem Alkohol und Aether ist die Verbindung sehr schwer, leichter in siedendem löslich.

Oxydation des Benzylidenacetophenons. Bei längerem Digeriren mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade löst sich das Keton zum Theil auf, während der Rest sich in eine gelbliche, klebrige Masse verwandelt. Durch Ausschütteln der von dem Harz abgegossenen Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren erhielten wir eine weisse, krystallinische, mit etwas Oel imprägnirte Masse, in welcher neben viel Benzoësäure auch die Anwesenheit kleinerer Mengen Benzoylameisensäure mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die Oxydation vollzieht sich also, wie es scheint, hauptsächlich nach folgendem Schema:



Verhalten des Ketons beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (Rückspaltung desselben in Benzaldehyd und Acetophenon). Nachdem der Eine von uns nachgewiesen¹⁾, dass die Condensationsprodukte des Acetons sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure leicht in ihre Generatoren zurückspalten, so dass aus Mesityloxyd Aceton, aus Phoron zunächst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 19.

Mesityloxyd und Aceton zurückgebildet wird, schien es uns von Interesse, auch das Verhalten des Benzylidenacetophenons beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren kennen zu lernen. Dasselbe wurde mit dem dreifachen Gewichte Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in Röhren eingeschlossen und zunächst einige Stunden auf 110—115°, dann, als hierbei noch keine Veränderung wahrzunehmen war, auf 160—170° erhitzt. Aber auch jetzt war noch keine Einwirkung zu bemerken und erst als wir obiger Mischung noch einen Gewichtstheil Salzsäure (von 1.12 spec. Gew.) zufügten und die Temperatur während einiger Stunden auf 180—200° steigerten, zeigte der nach dem Oeffnen der Röhren stark hervortretende Geruch nach Bittermandelöl und Acetophenon, dass in der That eine partielle Rückspaltung stattgefunden hatte. Um den Betrag dieser Spaltung annähernd kennen zu lernen, wurde das Oel von der aufschwimmenden, wässerigen Schicht getrennt, getrocknet und destillirt; reichlich ein Drittel ging unter langsamem Steigen des Thermometers bei 180—205°, also zwischen den Siedepunkten des Benzaldehyds und Acetophenons über, der Rest erwies sich durch seinen Siedepunkt (340—350°) als unverändertes Keton. Die Gegenwart des Benzaldehyds in der unteren Fraktion konnte leicht nachgewiesen werden, indem wir das Oel in Berührung mit Sodalösung längere Zeit an der Luft stehen liessen; die alkalische Lösung, von dem ungelösten Acetophenon getrennt, gab alsdann auf Salzsäurezusatz einen reichlichen Niederschlag von Benzoesäure.

Das Zimmtsäurephenylketon verhält sich also den Condensationsprodukten des Acetons ganz analog und kann gleich diesen, wenn gleich schwieriger, in die Produkte, aus denen es entstand, wieder zurückverwandelt werden. Wir gedenken diese Versuche noch auf andere Ketone der Zimmtsäure sowie auf deren Aldehyd auszudehnen und hoffen auch bei diesen ein ähnliches, durch Wasseraufnahme bedingtes Zerfallen des Moleküls an der Stelle der „dichteren“ Kohlenstoffbindung nachweisen zu können.

Umwandlung des Ketons in Dibenzylmethan. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor lässt sich das Keton leicht in dasselbe Dibenzylmethan, $\text{CH}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, umwandeln, welches Gräbe¹⁾ durch Reduktion des Dibenzylketons erhielt. Eine Anzahl Röhren wurden mit je 10 g Keton, 12 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 2.6 g amorphem Phosphor beschickt und 6—7 Stunden auf 180—190° erhitzt; alsdann war aller Phosphor verschwunden und das Keton in ein dunkelgefärbtes Oel umgewandelt. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion wurde mit

¹⁾ Diese Berichte VII, 1627.

Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand rektifizirt; aus ihm erhielten wir nach mehrmaligem Fraktioniren reichliche Mengen einer constant bei 290—295° siedenden, in einer Kältemischung nicht erstarrenden, farblosen Flüssigkeit, die sich bei der Analyse als reines Dibenzylmethan erwies. Nebenbei waren kleine Mengen eines höher (über 360°) siedenden Oeles entstanden, dessen Reindarstellung uns indessen nicht gelang.

Auch die ungesättigten Ketone lassen sich also nach Gräbe's Verfahren in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe umwandeln und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man so aus Mono- und Dibenzylidenaceton leicht Mono- und Dibenzylpropan erhalten wird.

III. Aceton und andere Aldehyde.

Nicht immer verlaufen die Condensationen der Ketone mit Aldehyden so glatt, wie in den vorbeschriebenen Fällen. So scheint sich z. B. bei Sättigung eines Gemisches von Aceton und Aldehyd viel Crotonaldehyd und Mesityloxyd zu bilden, deren naheliegende Siedepunkte die Abscheidung eines vielleicht gleichzeitig entstandenen „gemischten“ Condensationsproduktes sehr erschweren. Auf ein Gemisch von Aceton und Chloralanhydrid wirkt gasförmige Salzsäure gar nicht ein; destillirt man nach mehrtägigem Stehen, so geht Alles bis auf einen geringen, festen Rückstand (Metachloral?) unter 100° über. Durch Einleiten von Salzsäure in Gemenge von Salicylaldehyd mit Aceton oder Mesityloxyd erhielten wir nur schlecht charakterisirte, zum Theil harzige und zur weiteren Untersuchung wenig einladende Produkte.

Auch aus Aceton und Furfurol konnte mittelst Salzsäure kein Condensationsprodukt gewonnen werden, da selbst bei stärkstem Abkühlen (bis zu — 40°) baldige Schwärzung und schliesslich vollständige Verharzung eintrat. Anscheinend etwas bessere Resultate wurden erhalten, als wir in das Gemisch nur wenige Blasen Salzsäure einleiteten, dasselbe dann einige Wochen stehen liessen und schliesslich, nach Durchschütteln mit Natronlauge zur Entfernung der gelösten Salzsäure, im Vacuum fraktionirten. So gelang es uns in der That, eine kleine Menge höhersiedender, krystallinischer Substanz abzuscheiden, die wir anfänglich für ein dem Cinnamon entsprechendes Difurfurylidenderivat hielten, die sich aber später als identisch mit dem Monofurfurylidenceton erwies (vergl. die folgende Abhandlung). Die Beobachtungen Schmidt's über Condensationen des Acetons mittelst wässriger Alkalien waren uns damals noch nicht

bekannt; durch sie veranlasst, haben wir später den Versuch wiederholt, mit alleiniger Weglassung des nachherigen Behandeln mit Natronlauge; es ergab sich, dass nunmehr keine Spur jenes höher-siedenden Produktes entstand, die Condensation also in der That nur durch die Einwirkung der Natronlauge erfolgt war.

459. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkalilauge.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Die vorhin mitgetheilte Untersuchung bestätigt im Wesentlichen die schon aus früheren Beobachtungen abgeleitete Schlussfolgerung, dass nur in solche Methyl- (und wahrscheinlich auch Methylen-) gruppen, die direkt mit Carbonyl verbunden sind, Aldehydreste eintreten können, dass also die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradikale im Allgemeinen der Anzahl solcher, an Carbonyl gebundenen Methyl- und Methylengruppen des betreffenden Ketons entspricht¹⁾. Daraus erklärt sich, warum Aceton sich mit einem und mit zwei Molekülen, Acetophenon hingegen nur mit einem Molekül Benzaldehyd verbindet; warum nur in eine der drei Methylgruppen des Mesityloxyds Benzaldehyd eintritt, während Phoron gar keine Verbindung mehr damit eingeht.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte indessen Schmidt²⁾ bei seinen Untersuchungen über Condensationen des Acetons mit Aldehyden bei Gegenwart verdünnter Alkalien. Nach ihm sollen sich unter solchen Bedingungen 5 Moleküle Benzaldehyd mit 2 Molekülen Aceton unter Austritt von 4 Molekülen Wasser zu einem Körper $C_{41}H_{34}O_3$ verbinden, während andererseits 3 Moleküle Furfurol mit 2 Molekülen Aceton unter Eliminirung zweier Wassermoleküle zu einem Produkt $C_{21}H_{20}O_6$ zusammentreten.

Zu einer Wiederholung der Schmidt'schen Arbeit bewogen mich hauptsächlich die auffälligen Eigenschaften der von ihm erhaltenen Körper. Das Produkt aus Aceton und Benzaldehyd stimmt in allen

¹⁾ Aehnliches gilt vielleicht auch für die Condensation der Aldehyde mit Aldehyden. Dem entsprechend würde dem aus Furfurol und Propylaldehyd entstehenden Produkte die Formel $C_4H_3O \cdot CH = C \begin{matrix} \text{---} CH_2 \\ \text{---} COH \end{matrix}$ und nicht die von Schmidt für wahrscheinlicher erachtete: $C_4H_3O \cdot CH = CH \text{---} CH_2 \cdot COH$. zukommen. Bekanntlich hat Conrad (Liebig's Ann. 204, 183) nachgewiesen, dass bei der Condensation von Benzaldehyd mit Fettsäuren (Perkin'sche Reaction) der Benzylidenrest immer in die mit Carboxyl direkt verbundene Methylengruppe eintritt.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1459.