

Substanzen Anwendung finden können, wo es sich um eine Untersuchung der anderen organisirten Elemente handelt. Nach diesem Verfahren erhielt ich z. B. schöne Präparate aus gepulvertem Zimmt und aus Cacao, nachdem das Fett mit Aether ausgezogen worden war.

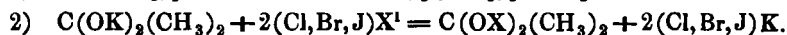
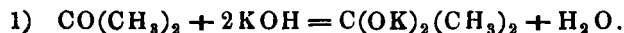
Kopenhagen, Universitätslaboratorium, 1. November 1881.

457. C. Willgerodt: Ueber die Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenirte Verbindungen in Acetonlösungen.

(Eingegangen am 5. November.)

I. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf ein Chloroform-acetongemisch: Darstellung des Acetonchloroforms, $\text{CO}(\text{H}_3)_2\text{CHCl}_3$.

Schon seit längerer Zeit bin ich mit dem Studium über die Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenirte Verbindungen in Acetonlösungen beschäftigt; ich bezweckte mit diesen Arbeiten die Darstellung der entsprechenden Acetonale, d. h. derjenigen dreikernigen Aether, in denen die beiden Aetherradikale, $\leftrightarrow\text{O}-\text{X}'$, an das mittlere Kohlenstoffatom des Acetons an Stelle von Sauerstoff angelagert sind. Liessen sich dieselben gewinnen, so müsste sich die Umsetzung nach folgenden Gleichungen vollziehen:



Leider bin ich heute noch nicht in der Lage, Rechenschaft darüber abzulegen, ob die Reaktion der monohalogenirten Körper auf Aceton und Kaliumhydroxyd in dem gewünschten Sinne verläuft, wohl aber kann ich mit Sicherheit berichten, dass dies mit Chloroform nicht der Fall ist.

Bei der Behandlung einer Acetonchloroformmischung in angegebener Weise wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der grosse Aehnlichkeit mit dem Campher hat, und somit ein hohes Interesse gewährt; aus diesem Grunde nahm ich denselben von den bis jetzt gewonnenen Verbindungen zuerst in Angriff, um festzustellen, ob derselbe in irgend welcher Beziehung zum Campher stehe, und in welcher Weise er aus Aceton und Chloroform gebildet werde.

Durch Analysen, sowie auch durch die Dampfdichte ist ermittelt worden, dass sich bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Acetonchloroformgemisch das Additionsprodukt Acetonchloroform, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2, \text{CHCl}_3$, bildet.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| C | 26.95 | 27.04 pCt. |
| H | 4.08 | 3.94 - |
| Cl | 59.65 | 60.00 - |

Dampfdichte:
88.5 88.7 pCt.

Es sei hier bemerkt, dass die Chlorbestimmung nach der Methode von Carius und die Dampfdichte nach der von A. W. Hofmann in Anilindampf ausgeführt ist.

Das Acetonchloroform wird immer erhalten, wenn man auf ein ganz beliebiges Gemisch von Aceton und Chloroform feste, gepulverte Aetzkalkalien einwirken lässt; selbstverständlich darf man nicht zu grosse Mengen derselben hinzufügen, weil sonst der sich bildende Körper vollständig umgesetzt und somit nicht gefunden werden könnte.

Ganz leidliche, wenn auch nicht gute Ausbeuten dieses neuen Additionsproduktes werden auf folgende Weise erhalten: In ein Gemisch von 25 g Aceton und 25 g Chloroform werden nach und nach circa 5 g gepulvertes Kaliumhydroxyd mit Hilfe eines Platinspatels eingetragen. Die Reaktion beginnt sofort nach dem ersten Zusatz der Base und wird bei weiterem Eintragen bald so heftig, dass das Flüssigkeitsgemenge in wallendes Sieden geräth. Zur Dämpfung der Reaktion stellt man den Kolben, worin der chemische Process vollzogen wird, in kaltes Wasser; das Kochen der Flüssigkeit hört dadurch fast sofort auf, beginnt aber bald wieder, wenn man den Kolben aus dem Wasser entfernt und von Neuem Kalihydrat einträgt. — Nach beendigter Einwirkung setzt sich eine weisse, oft gelblich gefärbte, feste Masse zu Boden, die in Chloroform und Aceton ungelöst bleibt und zum Theil aus Chlorkalium besteht. Nachdem man das Reaktionsgemenge einige Male tüchtig durchgeschüttelt hat, wird die überstehende farblose oder schwach gelbgefärbte Flüssigkeit sehr rasch vollkommen klar und kann von der festen Substanz abgegossen werden; letztere wird, um das entstandene organische Produkt vollständig zu gewinnen, mit Aether ausgewaschen und der ätherische Auszug mit der Acetonchloroformflüssigkeit in einem Destillirkolben vereinigt; hierauf verbindet man denselben mit einem längeren Kühler und erhitzt ihn so lange im Wasserbade, bis nichts mehr übergeht. Es hinterbleibt in dem Kolben ein meist gelblich gefärbtes, dickes, schweres Oel, das, in kaltes Wasser gegossen, zu Boden sinkt und nach kurzer Zeit zu einer festweichen Masse erstarrt; diejenigen Oeltropfen aber, die beim Eingiessen durch Ausbreiten auf der Wasseroberfläche erhalten werden, gehen sehr bald in lange, wasserhelle Krystalle über.

Die aus dem Kolben im Wasserbade übergehende Flüssigkeit ist ein Aetheracetonchloroformgemisch, das sich zur weiteren Darstellung des Acetonchloroforms sehr gut eignet.

Bevor ich den Aether zum Abspülen der sich bildenden Salze anwandte, wurde durch einen Versuch constatirt, dass gepulvertes Kalihydrat auf ein Aetherchloroformgemisch bei den gegebenen Bedingungen nicht einwirkt. Aus diesem Grunde durfte Aether unbeschadet der beschriebenen Reaktion als Verdünnungsmittel verwendet werden, weil er nur eine Mässigung derselben veranlasst. — Zur Gewinnung von grösseren Mengen des Acetonchloroforms wird das Destillat wiederum mit 5 g Aetzkali nach und nach versetzt, nach beendigter Einwirkung wird die Flüssigkeit vom Festen abgesssen, es wird mit wenig Aether nachgespült, damit die Verdünnung nicht zu gross wird, und schliesslich werden die unveränderten, leicht flüchtigen Flüssigkeiten wiederum im Wasserbade abdestillirt, wodurch abermals ein öliger Rückstand gewonnen wird. — In dieser Weise wird mit ein und derselben Flüssigkeitsmenge so lange gearbeitet, bis mit Kaliumhydroxyd keine Einwirkung mehr erfolgt. — Oft stellt sich die Reaktion durch zu starke Verdünnung mit Aether nur sehr langsam und schwach ein; in einem solchen Falle wurde dieselbe dann unterstützt durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Kochen der Flüssigkeit. Stellt sich gar keine oder nur noch schwache Reaktion ein, was man dadurch mit Leichtigkeit ersieht, dass beim Abdestilliren der Flüssigkeit kein Oel oder doch nur geringe Mengen desselben gewonnen werden, so hat man nur nöthig Chloroform nachzugüssen, um den chemischen Process sofort wieder zu beleben.

Nach der angegebenen Vorschrift kann man in einem Tage ganz ansehnliche Mengen des Acetonchloroforms fabriciren, wenn man drei bis vier Kolben nebeneinander aufstellt und dieselben im gedachten Sinne beschickt.

Die kleinen, nach jeder einzelnen Operation gewonnenen, vorzüglich noch mit Chloroform verunreinigten Mengen des neuen Körpers lassen sich in verschiedener Weise reinigen.

Anfangs wurde das bei jedem einzelnen Versuch gewonnene Oel in Wasser gegossen, nach Entfernung des letzteren das nicht fest gewordene Oel möglichst abtropfen gelassen, der feste Rückstand zwischen Filtrirpapier abgepresst und so von dem noch anhängenden Oele zum grössten Theile befreit. Die Pressmasse erscheint oft weiss, oft gelb gefärbt und lässt sich durch Lösen und Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether weiter reinigen. Stark gelb gefärbtes Acetonchloroform erhält man vollständig farblos, wenn man dasselbe aus einem Kolben mit Wasserdämpfen destillirt; und da bei dieser Operation das verunreinigende Oel (zum grössten Theile Chloroform) bei nicht abgepressten Massen zuerst übergeht, so ist diese letztere

Reinigungsmethode der ersteren weit vorzuziehen, weil nicht unerhebliche Mengen des Acetonchloroforms von den Presspapieren aufgenommen werden, die man nur dadurch wiedergewinnen kann, dass man die Papiere mit Aether oder Alkohol u. s. w. auszieht.

Aus diesem Grunde bringe man grössere Mengen des mit Oel durchtränkten Acetonchloroforms, sowie es bei der Darstellung gewonnen wird, zum Zwecke der Reinigung sofort in einen mit Wasser beschickten Destillirkolben, verbinde das Ansatzrohr mit einer U-Röhre und kühle dieselbe in einem Becherglase mit kaltem Wasser. Beim beginnenden Kochen des Wassers im Kolben geht zunächst immer das der festen Substanz anhaftende Oel über und fällt als schwerer Körper in dem sich in der Röhre ansammelnden Wasser nieder. Sobald sich in dem oberen, kühleren Theile der U-Röhre feste Substanz absetzt, wird die Operation unterbrochen, um eine neue Vorlage zu geben, die sich bei weiterer Destillation mit dem farblosen Acetonchloroform anfüllt; dasselbe ist aber immer noch nicht vollständig rein, selbst wenn man es nun weiter noch aus Aether oder wässrigem Alkohol umkrystallisirt, denn der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanzen ist kein constanter. Grössere, vollständig ungefärbte, wasserhelle oder auch kleinere, weiss aussehende Krystalle zeigten oft einen Schmelzpunkt von $80-81^{\circ}$; manchmal dagegen begann die Substanz bei 80° zu schmelzen und war erst vollständig geschmolzen gegen 96° . Selbst wenn das durch Krystallisation aus Lösungsmitteln gewonnene Acetonchloroform sublimirt wurde, konnte von den verschiedenen Sublimaten kein einheitlicher Schmelzpunkt erhalten werden. Durch Versuche ist festgestellt, dass diese Variation des Schmelzpunktes von Wasser herrührt, das dieser Substanz mit grosser Hartnäckigkeit anhängt; ob dasselbe nur mechanisch anhängendes oder ob es Krystallwasser ist, habe ich bis jetzt noch nicht vollständig festgestellt. Die Chlorbestimmungen von Krystallen, die bei verschiedenen Operationen gewonnen waren, sind ebenfalls nicht übereinstimmend; es wurden bei verschiedenen Analysen 56—57.1 pCt. Chlor gefunden. Ein ein Molekül Wasser haltendes Acetonchloroform verlangt 54.4 pCt., das wasserfreie Produkt dagegen 60 pCt. Chlor. Um das Acetonchloroform vom Wasser zu befreien, muss man es nach meinen bis jetzt gemachten Erfahrungen destilliren; zu diesem Behufe füllt man einen Destillirkolben mindestens bis zur Hälfte mit den aus Alkohol oder Aether umkrystallisirten, zwischen Fließpapier getrockneten Krystallen und erhitzt denselben über einem Drahtnetz oder auch mit blosser Flamme. Bei dieser Operation ersieht man nun, dass den schönen Acetonchloroformkrystallen Wasser anhängt; beim Sieden der Substanz steigt das Thermometer zwischen $90-100^{\circ}$ nur langsam: es geht Wasser über, und erst, nachdem dasselbe vollständig vertrieben ist, steigt das Thermometer ziemlich rasch bis auf $166-167^{\circ}$; man

wechselt nun die Vorlagen und fängt bei weiterem Destilliren reines, bei 167° siedendes Acetonchloroform auf. Die in der ersten Vorlage angesammelte, durch Wasser verunreinigte Masse wird in Aether aufgenommen, krystallisiren gelassen, um wiederum destillirt zu werden; die Destillation verläuft dann in derselben Weise, wie eben beschrieben wurde.

Mit dieser vollständig reinen, mehrmals destillirten, bei 167° aufgefangenen Substanz sind die oben angegebenen Analysen ausgeführt worden.

Dass bei der Darstellung des Acetonchloroforms an Stelle von Kalihydrat auch Natronhydrat angewendet werden konnte, war vorauszusehen; dennoch ist es von mir durch einen Versuch bestätigt worden; es ergab sich dabei, dass das Natriumhydroxyd schwächer reagirt. Calciumoxyd wirkt auf ein Acetonchloroformgemisch nicht ein bei gewöhnlicher Temperatur und auch dann nicht, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erwärmt wird; möglicher Weise stellt sich dann die Reaktion ein, wenn so viel Wasser zugefügt wird, dass sich Calciumhydroxyd bilden kann.

Durch Einschliessen von Aceton und Chloroform in Glasröhren und Erhitzen derselben auf ungefähr 150° konnte das Acetonchloroform nicht erhalten werden.

Zur Kenntniss der Reindarstellung dieses Additionsproduktes sei schliesslich noeh Folgendes erwähnt. Grössere Mengen desselben, die durch mehrtägiges Arbeiten erhalten worden waren, wurden mehrere Tage stehen gelassen; es wurde nach dieser Zeit ein Theil des Oeles fest und schied sich nadelförmig aus. Bei der Destillation der festen Masse konnte der grösste Theil bei 167° aufgefangen werden. Das abgegossene Oel wurde fraktionirt destillirt; die erste Fraktion hatte einen Siedepunkt von unter 100° bis 155° , die zweite von 155 — 165° und die dritte von 165 — 175° (der grösste Theil ging bei 167° über). Die erste Fraktion stellte eine noch ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die durch Bewegung und Wasserzusatz nicht zur Krystallisation zu bringen war. Goss man indessen einige Tropfen davon auf ein Uhrglas, so verdunstete der grösste Theil und es hinterblieben schöne, durchsichtige Krystallnadeln. Die erste Fraktion war somit eine Lösung von Acetonchloroform in Chloroform.

Die zweite Fraktion repräsentirt sich als eine dickliche Flüssigkeit, die durch Schütteln im Kolben nicht fest wird; giesst man aber einen Tropfen davon auf ein Uhrglas, so wird derselbe zusehends festweich; versetzt man das Oel mit Wasser, so wird es sofort festweich. Auch das dicke Oel der dritten Fraktion krystallisirt im Kolben nicht, Tropfen auf dem Uhrglase erstarren sofort; durch Wasserzufuhr wird sofort eine festweiche Masse erhalten. Beim Destilliren

mit Wasserdämpfen lieferte die erste Fraktion bis zum Erscheinen der festen Substanz viel, die zweite Fraktion nur sehr wenig, die dritte kein Oel. Die festen Uebergangsprodukte nun weiter trocken destillirt, gingen zum grössten Theil bei 167° über und wurden beim Eintritt in den Kühler sofort fest.

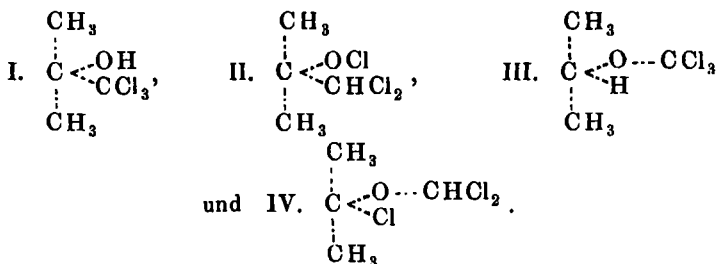
Die Darstellung des Acetonchloroforms eignet sich ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch, durch welchen man die materiellen Wandlungen der Körper beim chemischen Prozess versinnlichen will. Zwei Flüssigkeiten mit ganz besonderem, nicht zu verkennendem Geruche gehen in eine feste Substanz mit Camphergeruch über. — Zur Bildung des Körpers während einer Vorlesung beschrifte man ein enges Reagenrohr mit 2 g Aceton und 1 g Chloroform und trage aus einem gut verschlossenen Glase gepulvertes Kalihydrat ein; durch die eintretende, heftige Reaktion wird gewöhnlich ein Uebersteigen der Masse veranlasst, lässt man davon nun auf Wasser fallen oder giesst man einige Tropfen auf dasselbe und bläst darauf, so erhält man sehr rasch auf der Wasseroberfläche schwimmende Acetonchloroformkrystalle, weil das Aceton von Wasser aufgenommen und das Chloroform durch das Blasen verdunstet wird.

Der Versuch gelingt auch noch gut, wenn man gleiche Theile Aceton und Chloroform anwendet.

Ueber die Eigenschaften des Acetonchloroforms sei Folgendes erwähnt: Sdpt. 167° (uncorr.); Schmp. gegen $96-97^{\circ}$; mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht überzudestilliren, dazu sublimirt es mit einer solchen Leichtigkeit, dass man es durch Erwärmen nicht zu trocknen im Stande ist: selbst die Körperwärme genügt schon zu seiner Verflüchtigung, was man daraus ersehen mag, dass sich die Wände eines mit wenig Substanz versehenen Präparatenglases, das man längere Zeit in der Westentasche trägt, an den, dem Körper abgewendeten Stellen, bald mit Krystallen überziehen. Wirft man kleine Theilchen des festen, noch nicht zu lange destillirten Acetonchloroforms auf Wasser, so tritt eine rasche, ziemlich lange anhaltende Rotation desselben ein. In Wasser ist diese Substanz unlöslich, ausserordentlich leicht löslich aber in Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, woraus sie beim Verdunsten der Lösungsmittel in schönen Krystallen erhalten wird; schlecht eignen sich Petroläther und Benzol zum Umkrystallisiren. Von rauchender Salpetersäure wird das Acetonchloroform aufgenommen und beim Erhitzen umgesetzt, auch concentrirte Schwefelsäure löst es mit Leichtigkeit und zersetzt dasselbe schon in der Kälte, erwärmt man die Lösung gelinde, so entwickelt sich unter starkem Aufschäumen ein Gas von sehr stechendem Geruch, das Lackmuspapier röthet und mit salpetersaurem Silber Chlor-silber bildet, es scheint also das Chloroform in anderer Form abgespalten zu werden und dürfte diese Reaktion bei der Feststellung der

Strukturformel des Acetonchloroforms wohl eine Rolle mitspielen. In einer Flamme verbrennt dieser Körper mit wundervoll grünumsäumter oder auch wohl mit ganz grüner Flamme, ausserhalb der Flamme setzt sich die Verbrennung nicht fort, es herrscht also in diesem Punkte noch vollständige Uebereinstimmung mit dem Chloroform. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird graues Silberpulver ausgeschieden, wenn das Additionsprodukt längere Zeit damit zusammensteht; einen brillanten Silberspiegel liefert dasselbe, wenn es mit salpetersaurem Silber und Anilin in einem Kolben vereinigt wird; diese Reaktion ist aber aus dem Grunde nicht ganz charakteristisch, weil das Anilin allein schon mit Silbersalpeter einen Spiegel erzeugt, wenn auch nicht in dem Maasse und in so kurzer Zeit.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Umsetzungen des Acetonchloroforms zu studiren, um seine Constitution festzustellen. Bei diesen Forschungen darf man wohl folgenden vier Formeln seine Aufmerksamkeit schenken:



Welche Strukturformel hiervon die richtige ist, wird sich ungefähr ermassen lassen, wenn man das vorliegende Additionsprodukt mit reducirenden Mitteln, mit Wasser, Laugen, mit Natriummethylaten, Schwefelsäure u. s. w. behandelt. So müsste der Körper, wenn er nach der Formel I. zusammengesetzt wäre, reducirt Trimethylcarbinol, mit Kalilauge behandelt dagegen das entsprechende Salz der Oxyisobuttersäure (Acetonsäure) liefern, und die Aethylate müssten bei ihrer Einwirkung die Aether einer Orthooxyisobuttersäure erzeugen. Würde man einen Körper von der Formel III. reduciren, so müsste man den Methylisopropyläther erhalten, würde man ihn mit Laugen behandeln, so müsste der Isopropylalkohol neben Chlorkalium und Kaliumcarbonat entstehen, wenn man Natriumäthylat damit zusammenbrächte, so dürfte man Orthokohlensäuretriäthylisopropyläther erwarten; mit concentrirter Schwefelsäure wäre hier die Abspaltung von Phosgen gas denkbar, woran der stechende Geruch des sich entwickelnden Gases auch erinnert.

Hiermit beschliesse ich für jetzt meine Betrachtungen über das Acetonchloroform, will aber noch bemerken, dass ich bereits damit

beschäftigt bin, die Reaktion, nach der dasselbe gebildet wird, zu verallgemeinern; aus diesem Grunde muss ich mir die Arbeiten über die Einwirkung fixer Alkalien auf Keton — und Aldehydhalogenoformgemische vorbehalten.

II. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf ein Acetonbromoform- und Acetonkohlenstofftetrachloridgemisch.

Mit Hülfe der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf eine Mischung von Aceton und Bromoform wird ein Körper erzeugt, der dem Acetonchloroform in vielen Punkten ähnlich ist; es kann kaum daran gezweifelt werden, dass derselbe das Acetonbromoform repräsentirt; eine vollständige Berechtigung, denselben als solches anzusprechen, hat man selbstverständlich erst dann, wenn die noch auszuführenden Analysen darauf stimmen.

Trägt man Pulver von Kalihydrat in ein aus gleichen Theilen Aceton und Bromoform bestehendes Gemenge, so hört man ein Zischen; die Reaktion beginnt sofort ausserordentlich stürmisch und kann durch kaltes Wasser wohl gemässigt, aber nicht zum Stillstand gebracht werden; durch Verdünnen des Bromoforms mit mehr Aceton wird der Process nur wenig gehemmt; starkes Verdünnen mit Aether dämpft die Reaktion etwas. — Die Gewinnung des fraglichen Acetonbromoforms aus dem Reaktionsgemisch ist der des Acetonchloroforms ähnlich: mit Hülfe des erhitzten Wasserbades vertreibt man Aether und Aceton, und im Kolben restirt eine Lösung des neuen Körpers in Bromoform, das sich aus dem Wasserbade nicht überdestilliren lässt, weil sein Siedepunkt bei 150° liegt. Aus diesem Grunde vereinige man die bei jeder Einzelreaktion gewonnenen, öligen Rückstände und destillire dieselben; nachdem ein grosser Theil des Bromoforms bei vorgeschriebener Temperatur übergegangen ist, unterbreche man die Destillation, sobald der Siedepunkt zu steigen beginnt, und treibe den Rest des Kolbeninhaltes mit Wasserdämpfen über. Die Vorlagen werden gewechselt, wenn sich die ersten festen Massen im Kühlrohr zeigen, und darauf so lange weiter destillirt, bis keine feste Substanz mehr übergeht; löst man dieselbe nun in Alkohol oder Aether auf, so gewinnt man daraus lange, schöne Krystalle, denen für gewöhnlich noch ein gelbes Oel anhängt, das man durch Abpressen mit Fliesspapier entfernen kann. — Das so gereinigte Produkt ist vollständig farblos und schmilzt ungefähr beim Siedepunkte des Acetonchloroforms, nämlich gegen 167° .

In einer Flamme brennt es grün umsäumt und erlischt sofort, sobald man es derselben entzieht. Der Geruch ähnelt dem des Acetonchloroforms, ist aber wohl davon zu unterscheiden, da er nebenbei an Pfeffer erinnert.

Durch welche Reaktionen oder auch durch die Zufuhr welcher Agentien sich solche Additionsprodukte aus ihren Componenten bilden lassen, darüber werden hoffentlich die Nebenprodukte, die bei ihrer Darstellung gewonnen sind, und mit denen ich soeben beschäftigt bin, Aufschluss geben.

Tetrachlorkohlenstoff, mit Aceton vermischt und mit Kaliumhydroxyd versetzt, liefert ein Oel, aus dem man, wenn man es dem nun schon mehrfach erwähnten Reinigungsverfahren unterwirft, einen in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper gewinnt, der einen angenehmen Geruch besitzt und ein ungewöhnliches Lösungsvermögen gegen Alkohol und Aether zeigt.

III. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf Benzylchlorid, Jodmethyl, Jodäthyl und α -Dinitrochlorbenzol in Acetonlösungen.

Da diese Untersuchungen noch nicht zum Abschluss gelangt sind, so sei in dieser Abhandlung nur darauf hingewiesen, dass die ersten drei Monohalogenverbindungen, in Aceton aufgenommen, mit Kalihydrat leicht umgesetzt werden können; bei der Umsetzung werden Haloïdsalze und angenehm riechende Flüssigkeiten gebildet; ob die letzteren indessen Acetone sind, die ich darzustellen beabsichtigte, darüber weiss ich bis jetzt noch nichts zu sagen; bei der reichlichen Abscheidung von Chlor- oder Jodkalium scheint es mir aber unwahrscheinlich, dass sich auch hier Additionsprodukte gebildet haben.

Eine Acetonlösung des α -Dinitrochlorbenzols, mit festem oder auch mit in Aceton und wenig Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd versetzt, wird schon in der Kälte sofort wundervoll blauviolett gefärbt; versetzt man dieselbe nach mehrmaligem Aufkochen mit Wasser, so tritt sehr bald Missfärbung ein, und es scheidet sich am Boden des Gefässes ein dunkelgefärbtes Oel ab, das durch längeres Schütteln in den festen Zustand übergeht. Dasselbe Oel erhält man, wenn man das im Ueberschuss zugegebene Aceton aus dem Wasserbade abdestillirt. Die festgewordene Masse aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, liefert lange Nadeln, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren erhöht wird.

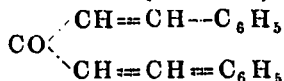
Die Verbrennung einer Substanz, die zuerst bei 42° , später durch Reinigung gegen 48° schmolz, lieferte 37.9 pCt. Kohlenstoff und 2.1 pCt. Wasserstoff. Das Additionsprodukt verlangt 41.4 pCt. Kohlenstoff und 3.4 pCt. Wasserstoff, das Acetonal 44.1 pCt. Kohlenstoff und 2.9 pCt. Wasserstoff und das α -Dinitrochlorbenzol selbst 35.5 pCt. Kohlenstoff und 1.4 pCt. Wasserstoff. Behandelt man diesen nadel förmigen Körper mit einer alkoholischen Anilininlösung, so bildet sich leicht das in rothen Nadeln krystallisirende α -Dinitrophenylanilin,

Freiburg i. Br., 4. November 1881.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

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



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.