

bekannt; durch sie veranlasst, haben wir später den Versuch wiederholt, mit alleiniger Weglassung des nachherigen Behandelns 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 Mesyloxyds 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⁾ Ähnliches gilt vielleicht auch für die Condensation der Aldehyde mit Aldehyden. Dem entsprechend würde dem aus Furfurol und Propylaldehyd entstehenden Produkte die Formel $C_4H_3O \cdot CH = C < \overset{CH_3}{\underset{COH}{\text{CH}_2}}$ und nicht die von Schmidt für wahrscheinlicher erachtete: $C_4H_3O \cdot CH = CH - \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ zukommen. Bekanntlich hat Conrad (Liebig's Ann. 204, 188) nachgewiesen, dass bei der Condensation von Benzaldehyd mit Fettsäuren (Perkin'sche Reaktion) der Benzylidenrest immer in die mit Carboxyl direkt verbundene Methylengruppe eintritt.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

seinen Eigenschaften so genau mit meinem Dibenzylidenaceton überein, dass man an der Identität beider Körper kaum zweifeln und sich nur fragen kann, ob meine oder die Schmidt'sche Formel dessen Zusammensetzung richtig ausdrückt. Bei dem Furfurolacetonprodukt befremdet der niedrige Schmelz- und Siedepunkt. Wenn Monobenzylidenaceton, $C_{10}H_{10}O$, bei 261° , Benzylidenacetophenon, $C_{15}H_{12}O$, gar erst bei 345° siedet, so kann einem Produkte $C_{21}H_{20}O_6$ doch nicht füglich ein Siedepunkt von 229° zukommen. Der Schmelzpunkt (37.5° nach Schmidt) liegt dem des Monobenzylidenacetons (41°) sehr nahe; da nun, wie Fischer¹⁾ zuerst hervorhob, correspondirende Furfurol- und Benzaldehydderivate häufig annähernd den gleichen Schmelzpunkt besitzen und auch Benzyliden- und Furfurylidenacetessigäther im Schmelzpunkt nur um 2° differiren, so durfte man hier-nach wohl schon vermuthen, der Körper sei nichts anderes, wie ein dem erwähnten Benzylidenderivat analoges Monofurfurylidenaceton. Bei einer gemeinschaftlich mit Hrn. Ponder unternommenen Wiederholung der Schmidt'schen Versuche fand sich diese Vermuthung denn auch in der That bestätigt, während andererseits das Benzaldehydprodukt sich in Zusammensetzung und Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem Dibenzylidenaceton erwies.

Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Furfurol. Furfurol, Aceton, Wasser und verdünnte Natronlauge wurden in den von Schmidt angegebenen Verhältnissen zusammengebracht und etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; unmittelbar nach dem Vermischen trübe sich die anfangs klare Lösung und schon nach einer Stunde hatte sich eine bedeutende Menge Oel am Boden abgeschieden. Statt, wie Schmidt angiebt, die gesammte Flüssigkeit nach vorherigem Neutralisiren mit Wasserdämpfen zu destilliren, wurde das Oel mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand, ein dickliches, gelbliches Liquidum, im Vacuum fraktionirt. Nach zweimaligem Destilliren gingen etwa $\frac{3}{4}$ des Produktes unter einem Drucke von 33 bis 34 mm constant bei $135-137^{\circ}$ über; der dann noch im Kolben verbliebene zäflüssige und braungefärbte Rückstand erstarrte nach längerer Zeit zu einer strahlig-kristallinischen, zum Theil wohl aus Difurfurylidenaceton bestehenden Masse. Die Analyse des Destillates gab folgende, von Schmidt's Analysen um etwa 2.5 pCt. Kohlenstoff differirenden und mit der Formel $C_8H_8O_2$ genau übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.59 pCt.
H	5.88	5.95 -

¹⁾ Ebendas. XIII, 1855.

Der Körper ist also in der That nichts anderes wie Monofurfurylidenedaceton (Furfuracrylsäure = Methylketon) $C_4H_3O \cdot CH=CH \cdots CO \cdot CH_3$.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen im Wesentlichen mit denen des Schmidt'schen Produktes überein. Das anfangs ölige, hellgelblich gefärbte Destillat erstarrt nach kurzer Zeit und fast immer unter merklicher Erwärmung (bisweilen bis zu $37-38^{\circ}$) zu einer kompakten, prismatisch-krystallinischen Masse, die sich an der Luft allmählich bräunt und alsdann auch stärker nach Furfurol riecht wie das frisch destillirte Produkt; in ganz reinem Zustande, etwa aus Petroläther umkristallisiert, ist der Körper fast farblos. Er schmilzt bei $39-40^{\circ}$, also nur einen Grad niedriger wie die entsprechende Benzylidenverbindung¹⁾ und ist unter verminderter Drucke ohne Zersetzung destillirbar. In Alkohol, Aether und Chloroform ist er leicht, in Petroläther schwieriger löslich.

In Acetylchlorid (und Benzoylchlorid) löst sich der Körper nicht, wie Schmidt angiebt, mit grüner, sondern mit hellröthlicher Farbe; erst nach einiger Zeit oder rasch beim Erwärmen nimmt die Lösung eine schön smaragdgrüne, auf Wasserzusatz sofort verschwindende Färbung an. Recht charakteristisch ist auch sein Verhalten gegen englische Schwefelsäure; Spuren der Substanz lösen sich darin mit gelbbräunlicher Farbe, die bei gelindem Erwärmen in ein intensives dunkles Weinrot übergeht.

Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd. Auch hier wurde genau nach den Angaben Schmidt's verfahren und nur insofern ein Unterschied wahrgenommen, als sich zugleich mit dem festen Produkte stets erhebliche Mengen eines gelblichen Oeles abschieden.

Das Oel wurde durch Absaugen entfernt und die feste Substanz aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen Krystalle waren von denen des Dibenzylidenacetons nicht zu unterscheiden, schmolzen wie jene bei 112° und änderten auch bei fernerem Umkristallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr. Ebenso ergab die Analyse vollkommene Uebereinstimmung mit der Formel $C_{17}H_{14}O$ des Dibenzylidenacetons:

	Berechnet	Gefunden
C	87.18	87.29 pCt.
H	5.98	5.96 -

¹⁾ Die gleiche Annäherung zeigen, wie gesagt, die Schmelzpunkte des Benzyliden- und Furfurylidenedacetessigäther; ersterer schmilzt bei $59-60^{\circ}$, letzterer bei 62° .

Schmidt's abweichende Zahlen sind mir ganz unerklärlich, da weder die Reinigung des Körpers noch seine Analyse irgend welche Schwierigkeit bietet.

Das Dibenzylidenaceton ist übrigens nur ein Nebenprodukt der Reaktion; das Hauptprodukt derselben, Monobenzylidenaceton, hat Schmidt seltsamer Weise ganz übersehen. Wie schon erwähnt, scheidet sich zugleich mit dem festen Produkte immer ein gelbliches Öl ab und dasselbe entsteht fast ausschliesslich, wenn man die Mischung, ohne sie zu erwärmen, zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Man braucht nur mit Aether auszuschütteln, die Lösung über Chlorcalcium zu trocknen und nach Abdampfen des Aethers im Vacuum zu fraktioniren, um die Monoverbindung sofort im Zustande vollkommenster Reinheit zu erhalten; die Ausbeute ist eine ganz vorzügliche und beträgt etwa 85 pCt. vom Gewichte des angewandten Benzaldehyds.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge kann man das Monoderivat leicht in das Dibenzylidenprodukt überführen. Löst man ersteres zu etwa 7 Theilen in einem Gemisch von 150 Theilen Alkohol und 200 Theilen Wasser und fügt hierzu noch 5 Theile Benzaldehyd und 20 Theile 10 procentiger Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit momentan milchig und ist nach einigen Stunden in einen dicken, voluminösen, gelblichen Krystallbrei von Dibenzylidenaceton umgewandelt. Die Umsetzung verläuft geradezu quantitativ und sie erscheint namentlich deshalb von Interesse, weil sie gestattet, successive zwei verschiedene Aldehydradikale in das Aceton einzuführen. So erhält man durch Einwirkung von Furfurol auf Monobenzylidenaceton unter ähnlichen Verhältnissen ein Benzyliden-Furfuryliden-Aceton, dessen Beschreibung ich einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Die Einwirkung wässriger Alkalien auf Gemische von Aldehyden und Ketonen unterscheidet sich also in nichts von der anderer condensirenden Agentien. Beobachtungen über die condensirende Wirkung alkalischer Lösungen lagen übrigens schon früher vor; so fand Heintz¹⁾, dass sich Aceton in Berührung mit 19 procentiger Kalilauge in Mesityloxid und Phoron umwandelt. Von Interesse allerdings ist, wie auch Schmidt hervorhebt, dass selbst in so ausserordentlicher Verdünnung die Umsetzung so rasch und vollständig von Statten geht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 118.