

sechste Röhre hergestellt werden. Die Firma C. Desaga hieselbst liefert auch diese, vielleicht zweckmässigste Form der v. Babo'schen Pumpe.

Mit Bezug auf die von Babo selbst hervorgehobene Zerbrechlichkeit des Apparates können wir nur sagen, dass er im Vergleich zum Liebig'schen Kaliapparat, den doch Jedermann benutzt, bei richtiger Handhabung von bedeutender Solidität ist; in störender Weise zerbrechlich ist nur die Fallröhre, ein Umstand mit dem Jeder, der eine Sprengelpumpe benutzt, sich bis auf Weiteres abzufinden hat. Was die Leistungsfähigkeit anbetrifft, so sei kurz folgender Versuch erwähnt. Ein nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evacuirt, nach 50—60 Minuten zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, das Vacuum also ein möglichst vollkommenes geworden. Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandigen Sprengelröhre, so dass sein Schall durch die Thüren des Versuchsraumes vernehmbar war. Erst zuletzt wurde das Vacuum plötzlich schlechter, d. h. es trat unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte sich, dass die Sprengelröhre schliesslich gesprungen, ein Eindringen der äusseren Luft aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber verhindert worden war. Die Pumpe kann nach diesen Erfahrungen als eine der besten bezeichnet werden. Auch zum Auspumpen von Exsiccatoren etc. ist der Apparat in Uebereinstimmung mit v. Babo sehr brauchbar, da selbst hygroskopische Substanzen in der so erreichbaren Leere (über Schwefelsäure erhält man noch ca. 1 mm) mit grosser Schnelligkeit getrocknet werden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

419. St. v. Kostanecki und G. Rossbach: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyl-*p*-tolylketon.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von Alkalien, je nach den Bedingungen vier verschiedene Condensationsproducte (Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone) erhalten werden können. Dieser synthetisirende Einfluss der Alkalien verdient um so grösseres Interesse, als schon bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge 2 Moleküle Benzaldehyd mit 3 Mol.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1488.

Acetophenon zusammentreten können, wenn nur dieses Reagens genügend lange auf das Gemisch der beiden Componenten einwirken kann.

Lässt man nämlich die bei der Darstellung des Benzalacetophenons zurückbleibenden Mutterlaugen, die ja nur sehr wenig 10 procentiger Mutterlange enthalten, 8 — 14 Tage stehen, so scheidet sich ein weisser Körper ab, der als das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon ¹⁾ erkannt wurde. Die Menge desselben ist gering, indem ja die alkoholische Mutterlauge nur wenig Benzalacetophenon enthält, das durch die Einwirkung des Alkalis in das Dibenzaltriacetophenon übergeführt wird. Man kann aber doch auf diese Weise dieses Isomere leicht und in vollständig reinem Zustande gewinnen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der sich aus Benzaldehyd und Acetophenon die Dibenzaltriacetophenone bilden, war sogar, wie wir früher hervorgehoben haben, bei der Darstellung des Benzaldiacetophenons störend, so dass die vollständige Trennung dieses 1.5-Diketons von den geringen Mengen des zugleich entstehenden Triketons mit Schwierigkeiten verbunden war. Wir haben neuerdings in dem Methyl-*p*-tolylketon ein Keton kennen gelernt, das mit dem Benzaldehyd viel schwieriger die entsprechenden Triketone liefert. Es eignet sich hingegen ganz vorzüglich zur Darstellung der 1.5-Diketone, die man sofort im Zustande völliger Reinheit erhalten kann.

Benzalmethyl-*p*-tolylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3)$.

10.6 g Benzaldehyd und 13.4 g Methyl-*p*-tolylketon werden in 100 g Alkohol gelöst und mit 10 g 10procentiger Natronlauge versetzt. Nach einiger Zeit wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange, dicke Nadeln, die bei 77° schmelzen, bei 355° (Thermometer bis 30° im Dampf) unzer setzt destilliren und sich, mit concentrirter Schwefelsäure betupft, orange färben, während die Lösung selbst gelb gefärbt erscheint.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O$.

Procente: C 86.49, H 6.30.

Gef. » » 86.55, » 6.67.

¹⁾ Wir haben früher bei der Beschreibung dieses Condensationsproductes angegeben, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure langsam auflöst, und dass die Lösung erst nach einiger Zeit roth gefärbt erscheint und eine zinnoberrothe Fluorescenz besitzt. Diese Angabe bezog sich auf das bei 40—50° dargestellte Präparat. Offenbar enthielt dasselbe geringe Mengen des höher schmelzenden Isomeren: denn das in der Kälte dargestellte, bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon wird von der concentrirten Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, die bei längerem Stehen in Roth übergeht, die zinnoberrothe Fluorescenz jedoch nicht zeigt.

Benzaldi-Methyl-*p*-tolylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}[\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]_2$.

10 g Benzaldehyd und 26 g Methyl-*p*-tolylketon werden in 100 g Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Hinzufügen von 25 g 40 procentiger Natronlauge $\frac{1}{4}$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Den aus der erkalteten Lösung mit Wasser ausgefällten Niederschlag krystallisirt man zweimal aus Alkohol um. Das so erhaltene Benzaldi-Methyl-*p*-tolylketon bildet glasartige Prismen vom Schmp. 115—116°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zuerst farblos auf. Nach einigem Stehen nimmt diese Lösung eine gelbliche Farbe an und fluorescirt grün.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

Procente: C 84.27, H 6.74.

Gef. » » 84.18, » 6.65.

Die beiden isomeren Dibenzaltri-Methyl-*p*-tolylketone krystallisiren viel schlechter als die früher beschriebenen Dibenzaltriacetophenone und lassen sich nur mit Verlusten an Material reinigen. Wegen des hohen Preises des Methyl-*p*-tolylketons haben wir deshalb nur das sich in der Wärme bildende Isomere näher untersucht.

Dibenzaltri-Methyl-*p*-tolylketon vom Schmp. 228°, $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_3$.

Ein Gemisch von 10.6 g Benzaldehyd, 20 g Methyl-*p*-tolylketon, 100 g Alkohol und 25 g 40 procentiger Natronlauge wurde mehrere Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Den nach dem Zusatz von Wasser erhaltenen Niederschlag haben wir mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt. Bei fortschreitender Reinigung wird das Product immer schwieriger in Alkohol löslich. Wir erhielten schliesslich ein bei 228° constant schmelzendes Krystallpulver, das von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz aufgenommen wurde und bei der Analyse die auf ein Dibenzaltri-Methyl-*p*-tolylketon stimmenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_3$.

Procente: C 85.13, H 6.57.

Gef. » » 84.99, 84.77, » 6.63, 6.58.

Bern. Universitätslaboratorium.