

85. C. Engler und A. Leist: Eine weitere neue Methode zur Darstellung von Ketonen.

(Eingegangen am 17. März.)

Die geringe Ausbeute an dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methylketon der Zimmtsäure gab uns Veranlassung, zur Darstellung jenes Ketons statt von der Zimmtsäure von dem weit billigeren Aldehyd der Zimmtsäure auszugehen, insbesondere da wir in dem Lehrbuch der organischen Chemie von Butlerow eine als Originalabhandlung uns unbekannt angegebene Angabe fanden, wonach die Natriumverbindung eines Aldehyds mit der Chlorverbindung eines einwerthigen Kohlenwasserstoffcomplexes das betreffende Keton liefert.

Wir behandelten aus käuflichem Zimmtöl abgeschiedenen reinen Zimmtaldehyd vorsichtig mit Natrium und erhielten dabei unter schwacher Gasentwicklung eine feste grobkristallinische Natriumverbindung, mit deren Reindarstellung wir uns nicht weiter befassten. 1 Gewichtstheil dieser Verbindung wurde mit 1 Gewichtstheil Jodmethyl im zugeschmolzenen Glasrohr 24 Stunden bei 120—130° erhitzt, dann das Produkt der Destillation unterworfen. Aus dem erhaltenen Destillat wurde das zwischen 240 und 245° Siedende abgeschieden und nach nochmaligem Fractioniren analysirt. Die gewonnenen Zahlen stimmen mit der Formel des Acetocinnamons, und auch in den sonstigen Eigenschaften: Geruch, Löslichkeit, Verhalten gegen saure schweflige Säure Alkalien zeigte sich völlige Uebereinstimmung mit dem durch trockne Destillation von zimmtsäurem und essigsäurem Kalk erhaltenen Keton. Die Ausbeute — wir erhielten aus ca. 100 Gr. reinen Zimmtaldehyds nur ca. 5 Gr. des Ketons — war aber so gering, dass an eine praktische Verwerthung dieser Reaction zur Gewinnung von Aceto-Cinnamon nicht zu denken war.

Wir versuchten hierauf, den Zimmtaldehyd auf eine andere Weise in den Methylketon umzuwandeln und bedienten uns hiezu einer Reaction, die zur Bildung von Ketonen bis jetzt noch nicht angewendet worden ist, die aber zu der neuen Synthese der Ketone nach Merz und Kollarits in einer gewissen verwandtschaftlichen Beziehung steht.

Die genannten Chemiker haben durch Erhitzen von Benzoesäure und Benzol bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure Benzophenon dargestellt. Wir gingen von dem Aldehyd und dem Alkohol aus und versuchten durch Abspaltung eines Mol. Wasser aus diesen beiden das betreffende Keton zu erhalten, nur dass wir, da die Phosphorsäure hie und da ungünstige Resultate lieferte, uns theilweise des Chlorzinks als wasserentziehenden Agens bedienten.

Molekulare Mengen Zimmtaldehyd und Methylalkohol wurden am aufwärtsstehenden Kühler mit überschüssigem trockenem Chlorzink

einen Tag lang im Kochen erhalten, schliesslich die flüchtigen Produkte abdestillirt. Auch aus diesem Destillat liess sich Acetocinnamon abscheiden, die Menge desselben war aber wiederum so gering, dass sich auch diese Methode zur Darstellung einigermaßen beträchtlicher Mengen Acetocinnamons durchaus nicht eignet. Auch der unter Anwendung von wasserfreier Phosphorsäure in der verschiedensten Weise abgeänderte Versuch ergab keine günstigeren Resultate.

Um schliesslich zu prüfen, ob die angegebene Bildungsweise des Acetocinnamons eine allgemeine ist, wurden noch Versuche der Darstellung des Benzophenons aus Bittermandelöl und Phenol, sowie des Acetophenons aus Bittermandelöl und Methylalkohol angestellt. Während wir bei ersterem bis jetzt noch kein günstiges Resultat erhielten, ergab der zweite Versuch zweifellos Acetophenon, wenn auch wieder nur in sehr geringer Menge.

Nach diesen Versuchen bilden sich Ketone aus einem Alkohol und einem Aldehyd unter Austritt eines Mol. Wasser nur dann, wenn der Alkohol der fetten Reihe angehört, jedoch auch hiebei verläuft die Reaction in wesentlich anderer Richtung, denn wir mussten immer sehr viel Material verwenden, um das entstehende Keton nur mit Sicherheit nachweisen zu können. Offenbar bilden sich der Hauptsache nach Verbindungen, welche ihrer Constitution nach mit denjenigen übereinkommen, die A. Baeyer durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenole erhalten hat. In der That bemerkten wir bei der Darstellung sowohl des Acetocinnamons als auch des Acetophenons das Auftreten beträchtlicher Mengen von Farbstoffen. Bei ersterem Versuch entstand ein schön rother in Alkohol und Aether löslicher, bei letzterem ein prachtvoll violett gefärbter Farbstoff. Da jedoch die Untersuchung dieser Stoffe uns zu sehr auf das von A. Baeyer bearbeitete Gebiet der Phenol- etc. Farbstoffe geführt hätte, haben wir keine weiteren Versuche mit denselben angestellt.

Bei einem Vorversuch, den wir anstellten, um uns zu überzeugen, ob es möglich wäre, das Acetophenon ebenso wie das Acetocinnamon durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali aus einem Flüssigkeitsgemisch zu extrahiren, fanden wir, dass das Acetophenon mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindung bildet.

Auf Grund der Angaben von E. Schmidt (diese Ber. V. 599), wonach auch die aromatischen die Methylgruppe enthaltenden Ketone sich mit Leichtigkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden sollen, wäre zu erwarten gewesen, dass auch die Verbindung des Acetophenons mit sauren schwefligsauren Alkalien leicht entsteht.

Auch abgesehen von diesem von uns erhaltenen Resultat liegt übrigens noch sehr wenig Material vor, auf Grund dessen die Frage, ob sich aromatische Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien über-

haupt verbinden oder nicht, entscheiden liesse. Auch die Thatsache, dass sich das Acetocinnamon mit saurem schwefligsaurem Kali vereinigt, ist nicht entscheidend, da diese Verbindung in dem vorliegenden Fall sich mehr als Keton einer Phenylacrylsäure verhält, insofern der Benzolkern mit dem CO des Ketons nur in entfernter Verbindung steht.

Halle, den 15. März.

86. Louis Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

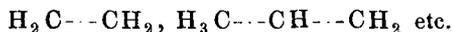
Achter Theil.

Ueber das Methylenmonocyanhydrin $\text{CN} \cdots \text{CH}_2(\text{HO})$.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Monocyanhydrin des Methylen $\text{CN} \cdots \text{CH}_2(\text{HO})$ oder das Nitril der Glycolsäure existirt noch nicht, und ich sehe keine Möglichkeit, es nach den gewöhnlichen Methoden, sei es durch Synthese, sei es durch Analyse, zu erhalten.

Die Reaction des Methylenmonochlorhydrins, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{Cl}$ auf KCN könnte ohne Zweifel dieses Produkt geben, aber auch dieses Monochlorhydrin existirt nicht, und ich glaube nicht, dass man es darstellen wird; denn es scheint mir ebenso unmöglich, an dasselbe Atom C die Radicale Cl und HO zu fesseln, als zwei HO. Als Beweis verbinden sich die Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdots \text{CHO}$ und Acetone $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \cdots \text{CO}$, Oxyde zweiatomiger Radicale, keineswegs mit HCl, um die Monochlorhydrine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdots \text{CH}(\text{OH})\text{Cl}$ und $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \cdots \text{C}(\text{OH})\text{Cl}$ zu geben, während die isomeren Oxyde der Glycole, wie



sich sehr lebhaft damit verbinden und das Aethylenmonochlorhydrin $(\text{OH})\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}$ und Propylenmonochlorhydrin



liefern.

Ebenso wenig kann man erwarten, das Nitril $\text{CN} \cdots \text{CH}_2(\text{OH})$ auf dieselbe Weise wie die gewöhnlichen Nitrile zu erhalten, nämlich durch Wasserentziehung aus dem Amide der Glycolsäure $(\text{OH})\text{CH}_2 \cdots \text{CO}(\text{H}_2\text{N})$ mittelst dazu geeigneter Agentien; wie PCl_5 , P_2O_5 etc. Diese müssen zu gleicher Zeit die Seite Amid $\cdots \text{CO}(\text{H}_2\text{N})$ und die Seite Alkohol $(\text{HO})\text{CH}_2 \cdots$ des Moleküls angreifen. Es ist sicher, dass man mit PCl_5 das einfach gechlorte Acetonitril $\text{ClCH}_2 \cdots \text{CN}$ er-