

athylester, nämlich unter Bromwasserstoffabspaltung Bernsteinsäure und Aethylbromür bildend, oder statt des letzteren kohlenstoffreichere Bromverbindungen durch Vereinigung unter sich oder mit dem Aethylschaffend. Ob das Auftreten von Wasser etwa mit dem von Bernsteinsäureanhydrid in Zusammenhang steht, so dass auch Aethylen resp. Aethylenbromid entstünde, oder ob es etwa das Anhydrirungsprodukt entstandener Bernsteinsäure durch Bromwasserstoff ist, sind noch unerledigte Fragen.

Stuttgart, chem. Laborat. der techn. Hochschule, Februar 1881.

71. L. Claisen: Condensationen der Aldehyde mit Acetessig- und Malonsäureäther.

I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die auf der Condensation aromatischer Aldehyde mit einbasischen Fettsäuren beruhenden Perkin'schen Synthesen der Zimmtsäure und ihrer Homologen legen die Frage nahe, ob man nicht in ähnlicher Weise durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische von Fettaldehyden und einbasischen Fettsäuren, zu den Gliedern der Crotonsäurereihe gelangen könne. Zahlreiche Versuche, die ich in dieser Absicht anstellte und bei denen ich auf Gemenge von Aldehyd oder Acetal mit Essigsäure, Essigäther und Essigsäureanhydrid wasserentziehende Mittel einwirken liess, führten indess nicht zu dem gewünschten Resultate; in allen Fällen erstreckte sich die Condensation lediglich auf den Aldehyd, der, ohne in das Molekül der Essigsäure einzugreifen, in Crotonaldehyd und Aldehydharz umgewandelt wurde. Erst als ich statt der Essigsäure resp. des Essigäthers das Acetylderivat des letzteren, den Acetessigäther, anwandte, fand, und zwar mit überraschender Leichtigkeit, eine wechselseitige Einwirkung in der Weise statt, dass sich ein Molekül Acetessigäther mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigte. Ganz nach demselben Reaktionsschema vermag sich auch Benzaldehyd mit Acetessigäther zu einem entsprechend zusammengesetzten Condensationsprodukte zu verbinden.

Condensation von Acetaldehyd und Acetessigäther.

Ein mit Eiswasser gut abgekühltes Gemisch von Aldehyd und Acetessigäther, gleichviel Moleküle beider enthaltend, vermag fast die Hälfte seines Gewichtes an trockenem Salzsäuregas zu absorbiren.

Die Flüssigkeit färbt sich zunächst hell-, nachher dunkelgelb und scheidet eine untere wässrige Schicht ab, die bei fortgesetztem Einleiten wieder verschwindet. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Eiswasser eingegossen, das ausgefallene Oel erst mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destilliren entwichen zunächst grosse Mengen Salzsäure; bei etwa 200° hörte diese Gasentwicklung auf und fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 205—220° über. Das nochmals rektifizierte und bei 209—213° aufgefangene Produkt ergab bei der Analyse folgende, der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_3$ genau entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	61.54	61.35 pCt.
H	7.69	7.75 -

Die somit durch Zusammentritt gleicher Moleküle Aldehyd und Acetessigäther entstandene Verbindung bildet ein wasserhelles, bei 210—212° siedendes, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel von eigenthümlichem, zugleich ätherartigen und stechenden, an Crotonylderivate erinnernden Geruche. Mit Brom vereinigt sie sich sehr leicht zu einem Dibromid $C_8H_{12}O_3.Br_2$, das nach dem Abdunsten des als Verdünnungsmittel angewandten Chloroforms als dickliches, schwach gelb gefärbtes und nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel zurückbleibt. Von Kalilauge, selbst sehr verdünnter, wird sie allmählich gelöst; durch Zufügen von Salzsäure und Ausschütteln mit Aether kann dieser Lösung ein Körper entzogen werden, der nach dem Verdunsten des Aethers als zäher, nicht krystallisirender, stark sauer reagirender Syrup zurückbleibt und der wohl die dem Aether entsprechende freie Säure darstellt.

Die Reaktion ist eine ungemein glatte und dem entsprechend die Ausbeute eine sehr befriedigende, so dass gleich bei der ersten Darstellung aus 42 g Aldehyd und der zugehörigen Menge Acetessigäther etwa 90 g reinen Produktes gewonnen wurden. Das mit Salzsäure gesättigte Gemisch länger wie die angegebene Zeit stehen zu lassen, ist unzweckmässig, da dann die Ausbeute durch Bildung höher siedender Produkte erheblich beeinträchtigt würde.

Für eine Condensation zwischen Aldehyd und Acetessigäther sind nur zwei Möglichkeiten gegeben; entweder der Aldehydsauerstoff tritt mit zwei Wasserstoffatomen des Acetessigäthers, oder der Ketonsauerstoff des letzteren mit zwei Wasserstoffatomen des Aldehyds als Wasser aus. Im ersteren, dem von vornherein wahrscheinlicheren Falle, bliebe dann nur zu entscheiden, ob die beiden Wasserstoffatome der Methyl- oder der Methylengruppe des Acetessigäthers entnommen werden; dass beide Gruppen je ein Wasserstoffatom abgegeben haben sollten, ist schon dadurch ausgeschlossen, dass das entstandene Pro-

dukt, wie sein Verhalten gegen Brom beweist, eine doppelte Kohlenstoffbindung enthält. Welcher der beiden Fälle hier vorliegt, lässt sich indes leicht durch Uebertragung der Reaktion auf den Benzaldehyd entscheiden; ist es der Aldehydsauerstoff, der in den Acetessigäther eingreift, so muss sich Benzaldehyd ganz ebenso verhalten; anderenfalls würde sich die Reaktion auf die Fettaldehyde beschränken.

Condensation von Benzaldehyd und Acetessigäther. — In ein den beiderseitigen Molekulargewichten entsprechendes Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigäther wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit nahm eine hellbraunröthliche Färbung an und schied schon während des Durchleitens kleine Wassertröpfchen aus, die sich nachher in der Ruhe zu einer unteren wässrigen Schicht vereinigten. Nachdem diese entfernt worden war, wurde durch das Oel, zur Entfernung der darin noch suspendirten Wassertröpfchen, ein langsamer Kohlensäurestrom im Vacuum durchgesaugt. Sobald die Flüssigkeit sich ganz geklärt, wurde sie unter stark vermindertem Drucke (von 17 mm) destillirt; das Thermometer stieg sofort auf 180° und nahezu die ganze Menge ging zwischen 180 und 183° über. Die Analyse dieses Produktes liess keinen Zweifel, dass sich, ganz wie im vorigen Falle, ein Molekül des Aldehyds mit einem Molekül des Aethers zu einer Verbindung $C_{13}H_{14}O_2$ vereinigt hatte:

	Berechnet	Gefunden
C	71.56	71.40 pCt.
H	6.42	6.46 -

Die Verbindung bildet ein dickflüssiges, hellgelblich gefärbtes und stark lichtbrechendes Oel von sehr schwachem, aber angenehmen Geruche. Im luftverdünnten Raume ist sie ganz ohne Zersetzung destillirbar; unter gewöhnlichem Drucke siedet sie bei 295 — 297° , hinterlässt dabei aber einen geringen schwarzen Rückstand¹⁾. Mit Brom vereinigt sie sich zu einem festen, bei 97° schmelzenden Dibromid $C_{13}H_{14}O.Br_2$, das in Chloroform, Benzol und Aether leicht, in Alkohol und Petroläther schwerer löslich ist und sich aus letzteren beim Erkalten der heiss bereiteten Lösungen in hübschen, feinen Prismen wieder abscheidet.

Der Benzaldehyd verhält sich also ganz wie der Acetaldehyd und daraus folgt mit Bestimmtheit, dass es die Aldehydreste sind, die in das Molekül des Acetessigäthers eintreten. Es bliebe also nur zu entscheiden, ob diese Reste mit der Methyl- oder mit der Methylen-Gruppe des letzteren in Verbindung getreten sind. Im letzteren Falle

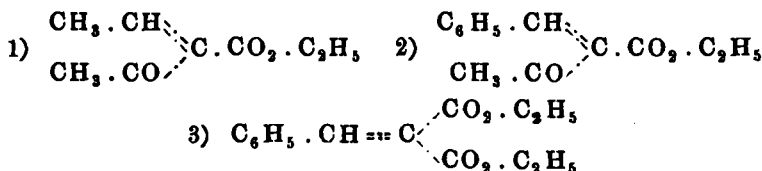
¹⁾ Die Zersetzung ist keine bedeutende, denn das Destillat erwies sich bei der Analyse fast als ebenso rein wie das unter vermindertem Drucke destillirte Produkt (gef. 70.98 pCt. C, 6.42 pCt. H).

müsste der Malonsäureäther, der gleichfalls eine mit zwei Carbonylgruppen verbundene Methylengruppe enthält, sich gegen Aldehyde ganz ebenso wie der Acetessigäther verhalten. Dies ist nun in der That der Fall; Benzaldehyd vereinigt sich bei Gegenwart von Salzsäure sehr leicht mit Malonsäureäther zu einer Verbindung, die die Elemente beider minus einen Moleküls Wasser enthält.

Condensation von Benzaldehyd und Malonsäureäther. Der äussere Verlauf der Reaction ist ziemlich derselbe wie in den vorigen Fällen; das mit Salzsäure gesättigte Gemisch wird bei längerem Stehen sehr dickflüssig, färbt sich hellgelblich, scheidet aber keine wässrige Schicht ab, da der entstandene Aether mit rauchender Salzsäure in jedem Verhältniss mischbar ist; erst nachdem in schon angegebener Weise die absorbirte Salzsäure durch Durchsaugen eines schwachen Luftstroms im Vacuum entfernt worden war, trübte sich die Flüssigkeit und sonderte auf ihrer Oberfläche eine ziemlich beträchtliche Schicht wässriger Salzsäure ab. Als diese abgedunstet und die Flüssigkeit wieder ganz klar geworden war, wurde letztere im Vacuum destillirt, wobei (unter einem Drucke von 17 mm) ziemlich die ganze Menge zwischen 190—193° überging. Die Analyse ergab folgende, der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_4$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	67.74	67.77	67.60 pCt.
H	6.45	6.36	6.26 -

Da sich somit der Malonsäureäther gegen Aldehyde ganz wie der Acetessigäther verhält, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in allen drei Fällen die Aldehydreste in die mit den beiden Carbonylgruppen verbundene Methylengruppe eintreten. So entstehen Verbindungen, die am passendsten wohl als Acet-Aethylidenessigäther, Acet-Benzylidenessigäther und Benzylidenmalonsäureäther¹⁾ zu bezeichnen wären²⁾ und deren Struktur sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:



¹⁾ Die Benzylidenmalonsäure steht in sehr naher Beziehung zu dem von Conrad dargestellten Benzylmonochlormalonsäureäther und der daraus erhaltenen Benzyltartronsäure (vergl. diese Berichte XIII, 2160).

²⁾ Die hier gewählte Bezeichnung scheint mir die geeignetste, da sie sowohl die genetischen Beziehungen dieser Körper wie auch ihre Constitution vollkommen klar und unzweideutig ausdrückt. Auch für die Condensationsprodukte der Aldehyde und Ketone dürfte sich diese Nomenklatur als die einfachste und naturgemässeste empfehlen; Crotonaldehyd, Mesityloxyd, Phoron und das in der fol-

Durch ein eingehenderes Studium der hier beschriebenen Körper hoffe ich bald weitere Stützen für diese Auffassung beibringen zu können; namentlich werde ich die Spaltungen der Acetessigätherderivate genauer untersuchen, um festzustellen, ob letztere unter Abspaltung von Kohlensäure condensirte Ketone vom Typus des Mesityloxyds, oder unter Abspaltung von Essigsäure Glieder der Croton- und Zimmtsäurereihe liefern. Auch auf das Nitromethan und seine Homologen, die sich in mancher Hinsicht so eng an den Acetessig- und Malonsäureäther anschliessen, möchte ich diese Condensationsversuche ausdehnen; bei analog verlaufender Reaktion würde man hier die Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen der Aethylen- und Styrolenreihe zu erwarten haben.

72. L. Claisen und A. Claparède: Ueber Verbindungen des Acetons und Mesityloxyds mit Benzaldehyd und über die Constitution des Acetophorons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Leichtigkeit, mit der sich Benz- und Acetaldehyd unter Wasseraustritt mit Acetessig- und Malonsäureäther verbinden, veranlasste uns, auch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische von Aldehyden und Ketonen näher zu untersuchen. Im einfachsten Falle, einem Gemenge von Aldehyd und Aceton, kann, falls überhaupt eine gemischte Condensation stattfindet, dieselbe entweder so verlaufen, dass der Aldehydrest in das Aceton eintritt und so ein Aethylidenaceton, das nächstniedere Homologe des Mesityloxyds, erzeugt wird; oder der Acetonrest greift in den Aldehyd ein und es entsteht ein Isopropylidenaldehyd, das nächsthöhere Homologe des Crotonaldehyds. Einfacher liegt die Sache für ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd, insofern hier nur der Benzylidenrest in das Aceton, nicht aber umgekehrt der Acetonrest in das Bittermandelöl eintreten kann. Mit diesem letzteren Falle haben wir uns zunächst

genden Abhandlung beschriebene Cinnamon würden dann als Aethylidenaldehyd, Isopropyliden-, Diisopropyliden- und Dibenzylidenaceton anzusprechen sein. Selbst für die einbasischen Säuren mit dichter Kohlenstoffbindung scheint mir eine solche Benennung rationeller wie die bisher übliche. Bezeichnet man z. B. die verschiedenen Crotonsäuren, Zimmtsäuren u. s. w. als Aethyliden- und Benzylidenessigsäure, α -Methylen- und β -Methylenpropionsäure, so ist daraus die Constitution und namentlich die Stelle der dichteren Kohlenstoffbindung sofort ersichtlich; für die Zimmtsäure und ihre meist nach der Perkin'schen Reaktion dargestellten Homologen würde sich eine solche Bezeichnung ausserdem eng an die Bildungsweise dieser Säuren anschliessen.