

251. Julius Hesse: Ueber einige Derivate des Acetals.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

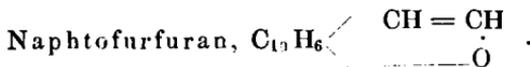
(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor einigen Jahren ist es Hantzsch¹⁾ gelungen, durch Einwirkung von Chloracetessigester auf die Natriumverbindungen von Phenolen Furfurankörper der Naphtalin- und Phenanthren-Reihe, d. i. Cumaronderivate zu bekommen. Es hat dann Pomeranz²⁾ versucht, durch Anwendung von Chloracetal zum Cumaron selbst zu gelangen. Durch Verseifen des bereits von Autenrieth³⁾ beschriebenen Phenoxylacetals erhielt er das Hydrat des Phenoxylacetaldehyds, während das Cumaron nicht dargestellt werden konnte. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist es mir vorläufig bei den Naphtolen gelungen. Furfuranderivate darzustellen von dem Typus:



Diese Körper addiren, wie vorauszusehen, Brom und Chlor und bilden, dem Cumaron analog, Mono- und Dihalogenide. Mit concentrirter Schwefelsäure geben sie, wie die jeweiligen Methylnaphtofurfurane grüne Färbungen, welche durch Natronlauge in Braun übergehen. Durch Erhitzen geht die hellgrüne Farbe beim α -Naphtofurfuran in Blaugrün, beim β -Naphtofurfuran in Chromgrün über. Die Lösungen in Alkohol und Aether fluoresciren bläulich.

Aequimolekulare Mengen von Naphtol, Kali in der 10-fachen Menge absol. Alkohol und Chloracetal werden im Rohr 8—10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Zweckmässig wird bei Anwendung von 10 g Naphtol ein Ueberschuss von 2 g zugegeben. Der dunkel gefärbte Röhreninhalt wird zur Entfernung von dem gebildeten Chlornatrium und überschüssigem Naphtol mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Aether aufgenommen, nach dem Trocknen mit Pottasche und Filtriren der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie.



α -Naphtofurfuran, weisse Blättchen, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 59° und siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 288° (unc.)

1) Diese Berichte 19, 1290 ff.

2) Monatshefte 15, 739.

3) Diese Berichte 24, 162.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O$.

Procente: C 85.77, H 4.76

Gef. » » 85.86, » 4.81.

β -Naphtofurfuran, mit denselben Eigenschaften, schmilzt bei 65° und siedet bei 280° (uncorrig.)

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O$.

Procente: C 85.77, H 4.76

Gef. » » 86.04, » 5.07.

Verwendet man jedoch zu der Condensation anstatt alkoholischer Kalilauge eine Lösung von Natrium in Alkohol, so verläuft die Reaction anders. Es bildet sich: Naphtoxylacetal. Für die Darstellung genügt ein Erhitzen auf 180 bis 200° während 3 Stunden; längeres Erhitzen vermehrt die Ausbeute nicht.

β -Naphtoxylacetal, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OC_2H_5)_2$,

gelbes Oel, siedet unter einem Druck von 60 mm bei 240° , erstarrt bei -15° noch nicht, von eigentümlichem Geruch, giebt mit conc. Schwefelsäure unter Verharzung die charakteristische Grünfärbung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das Aldehydhydrat über. Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}O_2$.

Procente: C 73.85, H 7.69.

Gef. » » 73.94, » 7.44.

Da bei der Condensation von Phenol und Kresol mit Hilfe von Natriumalkoholat das entsprechende Acetal entstand, so war zu versuchen, ob sich bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge, den Naphtofurfuranen entsprechend, vielleicht Benzo- und Tolu-Furfuran bilden würde. Die Erwartung wurde jedoch nicht erfüllt. Es bildeten sich in beiden Fällen die Acetale.

Zur Darstellung der Kresoxylacetale habe ich äquimolekulare Mengen von Chloracetal, *m*- bzw. *p*-Kresol und Natrium, in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst, im Rohr 3 Stunden lang auf $180 - 200^{\circ}$ erhitzt. Das Reactionsproduct, in dem sich ausser Chlor-natrium eine kleine Menge Harz gebildet hatte, wurde mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt zwischen 60 und 70 pCt. der Theorie.

p-Kresoxylacetal, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$,

farblos, mit Wasserdämpfen flüchtig, siedet bei $262 - 263^{\circ}$ (uncorrig.)

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$.

Procente: C 69.64, H 8.73.

Gef. » » 69.48, » 9.09.

p-Kresoxylacetaldehydhydrat, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO + H_2O$.

Kocht man das Acetal mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler, so geht es in das Hydrat des Kresoxylacetaldehyds über, das aus der Flüssigkeit in langen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Von wenig dabei gebildetem Harz wird es durch Uebertreiben mit Wasserdampf befreit. Bei sehr guter Kühlung scheidet das Hydrat sich in feinen weissen Nadeln quantitativ im Destillat aus. (60.7 pCt. des angewandten Acetals). Es schmilzt bei 65° , hat wachsartigen Glanz, fühlt sich fett an und riecht durchdringend aromatisch. In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Mit conc. Schwefelsäure verharzt es mit violetter Farbe.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.34, H 7.14.

Gef. » » 64.20, » 7.34.

Unter einem Druck von 50 mm verliert das Hydrat sein Hydratwasser gegen 60° . Bei 175° destillirt der Aldehyd als schwach gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit. Da er von geringen Mengen des Hydrats nicht zu befreien war, so ergaben die Analysen keine befriedigenden Resultate.

Die Lösung des Aldehydhydrats in Wasser reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung beim Kochen. Sie giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin einen gelben Niederschlag.

p-Kresoxylacetaldehydhydrazon,

$C_7H_7O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$,

krystallisirt aus Alkohol, Petroläther, Benzol in Nadeln vom Schmp. 106° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: N 8.57.

Gef. » » 8.85.

p-Kresoxylacetaldoxim, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$, bildet sich, wenn man eine wässrige Lösung des Aldehydhydrats mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda zusammenbringt und über Nacht stehen lässt. Es scheiden sich zahlreiche feine Nadeln aus, die aus Alkohol, Aether, Ligroin, Petroläther in rhombischen Tafeln vom Schmp. 68° krystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: N 8.55.

Gef. » » 8.44.

Kocht man die wässrige Lösung des Hydrats mit überschüssigem Silberoxyd am Rückflusskühler 2 Stunden, so scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln von *p*-Kresoxylessigsäure aus, welche, durch Ueberführen in das Bleisalz gereinigt, den richtigen Schmelzpunkt 135° zeigten. (Gabriel: $135 - 136^\circ$).¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 14, 923.

Die Abkömmlinge des *m*-Kresols waren denen des *p*-Kresols analog, ebenso die Darstellung.

m-Kresoxylacetal, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet bei 262—263° (uncorrig.)

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$.

Procente: C 69.64, H 8.73.

Gef. » » 69.42, » 8.83.

m-Kresoxylacetaldehydhydrat, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot H_2O$, schmilzt bei 56°, sonst seinem Isomeren sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.28, H 7.15.

Gef. » » 64.39, » 7.33.

Das *m*-Kresoxylacetaldehydhydrazon,

$C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol, Petroläther, Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 6.66.

Gef. » » 74.96, » 6.73.

Das *m*-Kresoxylacetaloxim, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$, krystallisirt aus Ligroin in verfilzten weissen Nadeln, aus Aether, Alkohol ebenfalls in Nadeln vom Schmp. 82°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: N 8.49.

Gef. » » 8.02.

Das Chloracetal, das zu diesen Versuchen angewandt wurde, ist nach dem vorzüglichen Verfahren von Fritsch¹⁾ dargestellt worden.

Es wurde versucht, das Chloratom gegen die Cyangruppe zu vertauschen. Doch gelang es weder mit Hilfe von Cyansilber, noch von Cyankalium, mit und ohne Verdünnungsmittel, auf dem Wasserbad, im Oelbad, im Rohr bei 180—200°. Bei Anwendung von Cyansilber trat ein betäubender Isonitrilgeruch auf.

Ferner wurde versucht, molekulares Silber auf Chlor- bzw. Brom-Acetal einwirken zu lassen. Das Reactionsproduct zersetzte sich während der Einwirkung und konnte nicht isolirt werden. Ebenso wenig befriedigend verliefen die unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche, Monohalogenacetal auf Natriummalonsäureester und auf Natracetessigester, bzw. auf Kupferacetessigester einwirken zu lassen.

Auf Anregung des Herrn Professor Koenigs, welcher mir bei diesen Untersuchungen aufs Liebenswertigste zur Seite stand, habe ich

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 288.

versucht, ob Jodacetal vielleicht reactionsfähiger wäre; leider war dies nicht der Fall. Zur Darstellung des bisher noch nicht bekannten Jodacetals wurden in 36 g Acetal und 8 g feingepulverte Jodsäure im Lauf einer Woche unter Kühlung mit Wasser von 10—15° und oftmaligem Umschütteln 20 g Jod eingetragen. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde sodann in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und mit verdünntem Natriumbisulfit bis zur Entfärbung geschüttelt, hierauf mit Sodalösung versetzt und von dem wässrigen Theil getrennt. Nach dem Verjagen des Aethers wurde der Rückstand im luftverdünnten Raume fractionirt. Ausbeute ca. 10 g.

Monojodacetal, $\text{JCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.4944 bei 15° siedet bei ca. 190° unter Zersetzung, unter einem Druck von

90 mm bei 132°

50 mm bei 115°

10 mm bei 100° unzersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}$.

Procente: C 29.50, H 5.32, J 52.05.

Gef. » » 28.14, 29.53, » 5.18, 5.24, » 51.39, 52.09.

Ein Versuch, Jod in analoger Weise auf Methylal einwirken zu lassen, misslang. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal sowie von Dichloracetal auf zweiwerthige Phenole, mit deren Untersuchung ich mich gegenwärtig beschäftige, wird später berichtet werden.

252. M. Rogow: Ueber einige Anilide der Phtalsäure.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwaldt.)

Das einfachste Anilid der Phtalsäure, Phtalanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot (\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, ist noch nicht beschrieben worden. Dieser Körper, sowie das Phtalpsendocumidid und Dimethylphtalanilid wurden von mir durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf die betreffenden Basen erhalten. Da die genannten Anilide durch Säuren in der Wärme zersetzlich sind, so wurde bei ihrer Darstellung eine Menge Base, die nicht nur zur Bildung der Anilide, sondern auch zur Neutralisation der sich entwickelnden Salzsäure hinreicht, genommen; ausserdem wurde durch eine Kältemischung für gute Kühlung gesorgt. Es hat sich auch als vortheilhaft erwiesen, um die Körper besser aufeinander einwirken zu lassen und die Producte leichter rein zu erhalten, ein Lösungsmittel anzuwenden. Wird Alkohol als Lösungsmittel gebraucht, so gestaltet sich die Darstellung des Phtalanilids folgendermaassen: 15 g Anilin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung, die