

### 536. Emil Fischer und Georg Giebe: Darstellung der Acetale.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die Methoden, welche man bisher für die Darstellung der Acetale aus den Aldehyden benutzte, sind entweder recht umständlich, wie der Umweg über die Dichlorverbindungen, oder ihre Anwendbarkeit ist eine beschränkte. So lässt sich die einfachste, von Geuther<sup>1)</sup> zuerst beobachtete Methode, Erhitzen von Aldehyd und Alkohol, nur bei den aliphatischen Gliedern der Klasse benutzen und giebt auch hier keine befriedigende Ausbeute. Besser wird nach Geuther das Resultat bei Zusatz von Essigsäure, aber die gleichzeitige Bildung von Essigester macht dann wieder eine besondere Reinigung nöthig. Die Verwendung der Mineralsäuren bei dieser Reaction ist ebenfalls schon von Geuther geprüft, aber als unvortheilhaft verworfen worden. Desgleichen haben spätere Versuche, die Acetale durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Gemisch von Alkohol und Aldehyd zu bereiten, in der Regel deshalb unvollkommene Resultate ergeben, weil dabei bekanntlich auch die Chloralkoholate entstehen. Am grössten sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Aldehyden. Ihre Acetale konnten bisher nur auf dem Umwege über die Dichlorverbindungen mit Hilfe von Natriumalkoholat gewonnen werden.

Da aber gerade die Acetale für die Bereitung mancher Aldehydderivate werthvolle Materialien sind, so haben wir uns bemüht, ein besseres Verfahren für ihre Bereitung ausfindig zu machen. Der Weg hierzu war angezeigt durch die Beobachtung, dass die Aldosen schon beim Schütteln mit verdünnter alkoholischer Salzsäure in Producte übergehen, welche der Eine von uns<sup>2)</sup> als Acetale angesprochen hat. Die sehr verdünnte alkoholische Salzsäure bietet in der That, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, ein ausgezeichnetes Mittel, um viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale umzuwandeln.

#### Diäthylacetal.

20 g Aldehyd wurden mit 80 g Alkohol, welcher 1 pCt. trockene Salzsäure enthielt, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach 18-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumcarbonat aufgelöst war, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 126, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1145.

sodann mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Die Ausbeute an Acetal (Sdp. 102—104°) betrug 27 g oder 50 pCt. der Theorie.

#### Propiondiäthylacetal.

Die Darstellung war dieselbe wie zuvor. Aus 15 g Propionaldehyd wurden 20.7 g Acetal, mithin 60 pCt. der Theorie, erhalten.

#### Oenanthodiäthylacetal, $C_8H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$ .

Auch beim Oenanthol verläuft die Reaction genau unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie beim Acetaldehyd. Die Isolirung des Acetals ist hier wegen des höheren Siedepunktes noch leichter, deshalb der Verlust geringer und die Ausbeute besser; sie betrug 70 pCt. der Theorie.

Die bisher unbekannte Substanz siedet bei 204—205° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 774 mm). Das spec. Gewicht betrug 0.836 bei 17°.

$C_{11}H_{24}O_2$ . Ber. C 70.21, H 12.76.  
Gef. » 69.81, » 12.92.

#### Dimethylmethylal.

Um nach diesem Verfahren die Methylale zu bereiten, kann man entweder den Paraformaldehyd oder die käufliche Lösung von Formaldehyd verwenden, nur ist es bei letzterer wegen des starken Wassergehaltes nöthig, ausser der alkoholischen Salzsäure noch ein Trockenmittel zuzusetzen. In beiden Fällen ist es ausserdem vortheilhaft, zu erwärmen, wie folgende Versuche zeigen.

I. Uebergiesst man feingepulverten Paraformaldehyd mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthält, so bildet sich bei 1-tägigem Stehen eine nicht unbeträchtliche Menge Methylal. Besser aber ist es, das Gemisch 12—15 Stunden auf 100° zu erwärmen, wobei klare Lösung eintritt und der Geruch nach Formaldehyd so gut wie völlig verschwindet. Nach dem Neutralisiren der Salzsäure mit Natronlauge wird durch Fractionirung mit dem Dephlegmator leicht reines Methylal gewonnen. Die Ausbeute betrug bei unseren Versuchen 80 pCt. der Theorie.

II. Die käufliche 35—40-procentige Formaldehydlösung, welche noch Methylalkohol und ausserdem viel Wasser enthält, wird mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 2-procentiger methylalkoholischer Salzsäure vermischt und dann zur Entfernung des Wassers gekörntes Chlorcalcium ungefähr in der gleichen Quantität, wie die Formaldehydlösung eingetragen. Dabei erwärmt sich das Gemisch und die Methylalbildung geht so rasch von Statten, dass dasselbe sich schon nach 15 Minuten als Oel abscheidet. Nach 15 Stunden wird dasselbe abdestillirt und durch Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute betrug hier 75 pCt. der Theorie.

Glykoldimethylacetal,  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ .

Beim Glykolaldehyd ist für die Acetalbildung eine grössere Menge Alkohol und längere Zeitdauer erforderlich. Derselbe wurde nach der schönen neuen Methode von Fenton, welche ein reineres Product als das früher von E. Fischer und Landsteiner beschriebene Verfahren<sup>1)</sup> liefert, aus Dihydroxymaleinsäure dargestellt<sup>2)</sup>.

10 g Dihydroxymaleinsäure wurden mit 50 g Wasser erwärmt, bis klare Lösung erfolgte und die Kohlensäureentwicklung beendet war. Dann wurde die wässrige Lösung im Vacuum bei 40° verdampft, der Rückstand zur völligen Entfernung des Wassers in Methylalkohol gelöst, wieder im Vacuum verdampft und schliesslich der Syrup in 50 ccm getrocknetem Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthält, gelöst.

Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Verwandlung beendet; denn eine Probe reducirte die Fehling'sche Lösung nur noch äusserst schwach.

Für die Isolirung des Acetals wurde die Flüssigkeit zuerst mit gepulvertem Bleicarbonat geschüttelt, um die Salzsäure zu neutralisiren, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Aether ausgeht. Dabei blieb ein bräunlicher Syrup in verhältnissmässig kleiner Menge zurück. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, hierauf verdunstet und der Rückstand im Vacuum aus dem Wasserbade destillirt, wobei wieder etwas Syrup zurückblieb. Das Destillat war das reine Glykoldimethylacetal. Die Ausbeute betrug 2.25 g, d. i. 39.30 pCt. der Theorie, berechnet nach der Dihydroxymaleinsäure.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 45.28, H 9.43.

Gef. » 45.02, » 9.49.

Die Verbindung siedet unzersetzt bei 158—159° (corr.) unter einem Druck von 749 mm. Sie entspricht dem längst bekannten Glykoldiäthylacetal<sup>3)</sup> auf's Genaueste.

Wir haben das Verhalten des Glykolaldehyds gegen alkoholische Salzsäure besonders deshalb geprüft, um zu sehen, ob dabei ein glucosidartiges Derivat entsteht. Bisher ist uns aber die Isolirung eines solchen aus den Producten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° bilden, nicht gelungen. Die Syrupe, welche neben dem Acetal entstehen, scheinen kein einfaches Glucosid zu enthalten, weil sie zu schwer flüchtig sind. Es liegt demnach auch von dieser Seite kein Anlass vor, die von Marchlewski vertheidigte und von dem Einen von uns bestrittene Formel der Glucoside zu berücksichtigen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2549.    <sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 67, 774.

<sup>3)</sup> Pinner, diese Berichte 5, 150.    <sup>4)</sup> Vgl., diese Berichte 28, 1147.

## Verhalten des Acroleins.

Dieser ungesättigte Aldehyd verbindet sich bekanntlich mit Alkohol schon beim Erwärmen auf  $50^{\circ}$  und fixirt 3 Moleküle desselben unter Bildung von Triäthoxypropan<sup>1)</sup>,  $C_2H_5O \cdot C_2H_4 \cdot CH(O C_2H_5)_2$ . Es ist deshalb begreiflich, dass bei Anwendung der alkoholischen Salzsäure der Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur in demselben Sinne verläuft. Acrolein wurde mit der 4-fachen Menge Aethylalkohol vermischt, welcher  $\frac{1}{2}$  pCt. Salzsäure enthält. Nach 24 Stunden war der Geruch des Aldehyds verschwunden. Das Triäthoxypropan wurde isolirt, wie es zuvor beim gewöhnlichen Acetal beschrieben ist. Die Ausbeute betrug 44 pCt. der Theorie. Da das Product in geringer Menge eine chlorhaltige Substanz enthielt, so wurde es zur Zerstörung derselben 2 Stunden mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wieder isolirt und analysirt.

$C_9H_{20}O_3$ . Ber. C 61.36, H 11.36.

Gef. » 61.24, » 11.41.

Für die Darstellung dieser Verbindung ist die Anwendung der Salzsäure nach dem Voraufgegangenen nicht zu empfehlen.

## Verhalten des Dibrompropanals (Acroleindibromids).

Vermischt man das Dibrompropanal, welches bekanntlich aus Acrolein leicht bereitet werden kann, mit der 3-fachen Menge absoluten Alkohols, welcher 1 pCt. Salzsäure enthält, so findet eine merkliche Erwärmung statt, aber die Reaction führt bei gewöhnlicher Temperatur nicht zum Acetal; denn selbst nach mehrtägigem Stehen reducirt das durch Wasser fällbare Oel die Fehling'sche Lösung sehr stark und wird durch Natronlauge zersetzt. Erwärmt man dagegen das oben erwähnte Gemisch etwa 40 Stunden auf  $100^{\circ}$ , so findet die Acetalbildung statt, aber gleichzeitig wird ein Bromatom gegen Aethoxyl ausgetauscht und das entstehende Product ist das Diäthylacetal eines Aethoxybrompropanals,  $C_2H_3Br(OC_2H_5) \cdot CH(O C_2H_5)_2$ . Wahrscheinlich ist dasselbe ein Bromderivat des aus Acrolein entstehenden Triäthoxypropanals.

Für die Isolirung des Productes wird die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand zunächst mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge einige Minuten geschüttelt. Diese Operation hat den Zweck, den noch in kleiner Menge vorhandenen, die Fehling'sche Lösung reducirenden Aldehyd zu zerstören. Das Oel wird abermals ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers unter vermindertem Druck aus dem Oelbade destillirt. Bei 14 mm war der Siedepunkt  $103-104^{\circ}$  (corr.). Die Ausbeute an reinem Pro-

<sup>1)</sup> Vgl. Beilstein's Handbuch I, 963.

duct betrug 64 pCt. des angewandten Dibrompropanals, oder 55 pCt. der Theorie.

$C_9H_{19}BrO_3$ . Ber. C 42.35, H 7.45, Br 31.37.  
Gef. » 42.85, 42.80, » 7.67, 7.68, » 31.73.

Die Verbindung hat bei  $15^{\circ}$  das spec. Gewicht 1.185. In Wasser löst sie sich sehr schwer. Der Geruch ist zum Unterschiede vom Dibrompropanal nicht stechend. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung garnicht, wird aber beim Kochen mit sehr verdünnter, wässriger Salzsäure in ein reducirendes Product verwandelt.

#### Benzdiäthylacetal.

Eine Mischung von 1 Th. Benzaldehyd und 5 Th. 1-procentiger äthylalkoholischer Salzsäure enthielt nach mehrtägigem Stehen den Aldehyd zum grössten Theil unverändert. Sie wurde deshalb 60 Stunden auf  $100^{\circ}$  erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert; dasselbe war ein Gemisch des gesuchten Acetals mit unverändertem Aldehyd. Um letzteren zu entfernen, wurde das Rohproduct mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natronlange bereitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, welche das Aldoxim löst, das übrig bleibende Acetal entweder direct abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen. Verwendet man gewöhnlichen Aether, so wird der alkalischen Lösung auch etwas Oxim entzogen. Die Analyse des destillirten Acetals ergab:

$C_{11}H_{16}O_2$ . Ber. C 73.33, H 8.89.  
Gef. » 72.96, » 8.93.

Das Product zeigte den von Wicke<sup>1)</sup> angegebenen Sdp.  $222^{\circ}$ . Die Ausbeute betrug 50 pCt. des angewandten Benzaldehyds. Das Verfahren hat also in diesem speciellen Falle keinen Vorzug vor dem älteren von Wicke benutzten, da das dazu erforderliche Benzalchlorid ebenfalls leicht zugänglich ist.

#### Acetale der Nitrobenzaldehyde.

Sehr viel leichter, als beim Bittermandelöl erfolgt die Acetalbildung bei seinen Nitroderivaten. Es genügt, dieselben in der 5-fachen Menge einprocentiger methylalkoholischer Salzsäure zu lösen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um den Aldehyd umzuwandeln. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethylacetal als gelbes Oel ab. Dasselbe wird ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt.

Das *p*-Nitrobenzdimethylacetal siedet bei  $294-296^{\circ}$  (corr.) unter einem Druck von 774 mm und hat einen angenehmen blumenartigen Geruch. Bei sehr starker Abkühlung erstarrt es und schmilzt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 102, 364.

dann im Capillarrohr von 23—25°. Die Ausbeute an reinem Product betrug 77 pCt. der Theorie.

$C_9H_{11}NO_4$ . Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » 54.62, » 5.60, » 7.29.

Der *o*-Nitrobenzdimethylacetal bildet ein schwach grünlich-gelbes Oel und siedet unter einem Druck von 762 mm bei 274—276° (corr.) unter partieller Zersetzung. Bei 11 mm Druck kocht es bei 138—139° (corr.) unzersetzt. Die Ausbeute betrug hier 70 pCt. der Theorie. In einem Gemische von fester Kohlensäure und Aether erstarrt das Oel zu einer weissen krystallinischen Masse.

$C_9H_{11}NO_4$ . Ber. C 54.82, H 5.58.

Gef. » 54.70, » 5.57.

#### Anisdimethylacetal, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$ .

Dieser Aldehyd verhält sich gerade so wie das Bittermandelöl; denn bei gewöhnlicher Temperatur entstehen selbst im Laufe mehrerer Tage keine nennenswerthe Mengen des Acetals. Besser ist das Resultat beim Erhitzen auf 100°. Der Aldehyd wurde mit der 4-fachen Menge Methylalkohol, welcher 1 pCt. trockne Salzsäure enthielt, 60 Stunden auf 100° erhitzt und das Acetal vom unveränderten Aldehyd genau in der Weise wie beim Bittermandelöl getrennt.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 40 pCt. des angewandten Aldehyds.

$C_{10}H_{14}O_3$ . Ber. C 65.93, H 7.69.

Gef. » 65.58, » 7.82.

Das Anisdimethylacetal ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, es siedet unter 764 mm Druck bei 253° (corr.). Sein spec. Gewicht beträgt 1.078 bei 14°. Im Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es nach einiger Zeit zu einer weissen krystallinischen Masse.

#### Piperonaldimethylacetal.

Die Acetalbildung geht hier etwas schwerer, als in den zuvor beschriebenen Fällen von Statt. Die beste Ausbeute wurde durch 40-stündiges Erhitzen von Piperonal mit der 4-fachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° erhalten. Sie betrug aber auch nur 35 pCt. des angewandten Aldehyds. Die Isolirung und Reinigung geschah in derselben Weise wie beim Acetal des Bittermandelöls. Das bei gewöhnlichem Druck destillirte Präparat gab folgende Zahlen:

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.15, » 6.29.

Der Siedepunkt liegt bei 271—72° (corr.) bei 757 mm Druck. Der Geruch ist angenehm, aber nicht besonders charakteristisch und von dem des Piperonals wesentlich verschieden.

Schlechtere Resultate gab die Methode bei den aromatischen Oxyaldehyden, dem Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin. Der grössere Theil dieser Aldehyde blieb auch nach mehrtägigem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unverändert und das etwa entstandene Acetal konnte bisher nicht isolirt werden, weil die beim Benzaldehyd so leicht zum Ziele führende Trennungsmethode wegen der Löslichkeit der Aldehyde selbst in Alkali versagt.

Die vorliegenden Erfahrungen genügen zum Beweise, dass das neue Verfahren der Acetalbereitung zwar nicht bei allen, aber doch bei recht vielen aromatischen Aldehyden anwendbar ist. Die Ausnahme, welche die Oxyverbindungen bilden, scheint uns deshalb beachtenswerth, weil man a priori hätte erwarten dürfen, dass die elektronegative Oxygruppe ähnlich der Nitrogruppe die Acetalbildung begünstigen würde. Die Einflüsse, welche hier mitspielen, sind aber offenbar complicirter Art, und fallen auch keineswegs zusammen mit den von V. Meyer erkannten Schwierigkeiten bei der Veresterung der orthosubstituirt aromatischen Säuren. Besonders auffällig ist der Gegensatz zwischen den aliphatischen und aromatischen Aldehyden, und derselbe wird noch interessanter durch die Beobachtung, dass die aromatischen Aldehyde mit längerer gesättigter Seitenkette, wie der Phenylacetaldehyd, sehr leicht in Acetal übergehen, während der ungesättigte Zimmtaldehyd gar keine Neigung dazu besitzt. Die betreffenden Versuche, welche Hr. Dr. Hoffa ausgeführt hat, und die daraus sich ergebenden theoretischen Schlüsse sollen ausführlicher erst mitgetheilt werden, wenn ein grösseres Beobachtungsmaterial gesammelt ist.

537. S. M. Losanitsch: Bemerkungen zu der Hermannschen Mittheilung: Die Anzahl der isomeren Paraffine<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 15. December.)

In seiner kürzlich erschienenen Mittheilung macht Hermann, nachdem er die analytische Bedeutung meiner Mittheilung: Die Isomeriearten der Paraffine<sup>2)</sup>, anerkannt hat, eine Bemerkung darüber, dass meine Methode, bezüglich Auffindung der genannten Isomeriefälle einzelner Paraffine, in Folge ihrer Complicirtheit nicht zu empfehlen, und daher die seinige, als einfachere, vorzuziehen sei. Sowohl nach meiner als auch nach seiner Methode müssen alle Isomeriefälle einzelner Paraffine systematisch ausgesucht werden, demnach also sind die beiden Methoden entweder gleich schwer oder gleich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2423.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1917.