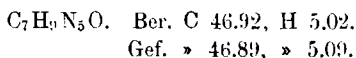


nach längerem Stehen bei 0° abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Dieselbe enthielt das Dimethylguanin, vermischt mit Kieselsäure, welche aus dem Glase stammte. Sie wurde mit 15 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ausgekocht. Das Filtrat schied beim Abkühlen das Dimethylguanin als krystallinische Masse ab. Seine Menge betrug 0.77 g, was auf die Menge des zersetzten Chlorkörpers berechnet, ungefähr 25 pCt. der Theorie entspricht. Da das Product noch geringe Mengen eines chlorhaltigen Körpers enthielt, so wurde es in 6 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.07 heiss gelöst und das nach dem Erkalten auskrystallisirte Hydrochlorat nach dem Filtriren in warmer, wässriger Lösung durch Ammoniak zersetzt. Die Menge der reinen, getrockneten Base betrug 0.35 g.



Die lufttrockne Substanz enthielt wie früher 15.3 pCt. Wasser, welches bei 100° wegging. Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt, das Aussehen, die Löslichkeit und das charakteristische, schwerlösliche Chloroplatinat des 1.7 Dimethylguanins. Auch lieferte sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in der früher¹⁾ beschriebenen Weise oxydirt Methylguanidin, für dessen Pikrat der Schmp. 200° gefunden wurde.

Bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. P. Hunsalz und Dr. F. Lehmann unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

102. Emil Fischer und Georg Giebe: Acetalbildung bei orthosubstituirten aromatischen Aldehyden.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. März.)

Nach den bekannten Untersuchungen von Victor Meyer wird die Veresterung aromatischer Säuren durch alkoholische Salzsäure ausserordentlich erschwert, wenn die beiden dem Carboxyl benachbarten Wasserstoffatome durch Alkyle, Chlor, Brom, Jod oder die Nitrogruppe substituirt sind. Da umgekehrt die Ester solcher diorthosubstituirt Säuren auch besonders schwer verseift werden, so sprach V. Meyer die Vermuthung aus, dass die dem Carboxyl benachbarten Gruppen sowohl den Eintritt der Alkyle als auch den Angriff der

¹⁾ Diese Berichte 30, 2414. Infolge eines Druckfehlers ist dort die Menge der Salzsäure 10-mal zu gross angegeben.

verseifenden Agentien durch Raumerfüllung verhinderten oder erschwertem.

Die Verwandlung der Aldehyde in Acetale ist nun ein ganz ähnlicher Process wie die Veresterung. Wir haben deshalb diese Reaction von demselben Gesichtspunkt aus mit Hilfe des kürzlich beschriebenen Verfahrens¹⁾ untersucht, dabei aber andere Verhältnisse gefunden. Der Orthonitrobenzaldehyd wird, wie schon in der früheren Abhandlung erwähnt ist, leichter als das Bittermandelöl in Acetal übergeführt. Dasselbe ist der Fall, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, bei dem Dichlor-2,5-benzaldehyd und dem daraus entstehenden Nitro-2-Dichlor-3,6-benzaldehyd; denn beide werden durch 1-procentige alkoholische Salzsäure zum allergrössten Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in Acetale übergeführt. Die elektronegativen Substituenten üben also hier trotz der Orthostellung und trotz ihres hohen Molekulargewichtes eine beschleunigende Wirkung aus. Als weiteres Beispiel haben wir den Trimethyl-2,4,6-benzaldehyd geprüft; derselbe wird allerdings etwas schwerer als das Bittermandelöl acetalisirt, aber der Unterschied ist doch keineswegs gross; denn unter denselben Bedingungen wurden vom Benzaldehyd 52 pCt. und vom Trimethylbenzaldehyd 32 pCt. an Acetal gewonnen, während bei den entsprechenden Säuren eine eclatante Differenz in der Esterbildung besteht.

Die Menge des Acetals konnte nur in der Weise bestimmt werden, dass dasselbe von unverändertem Aldehyd mit Hydroxylamin getrennt und dann durch Krystallisation oder Destillation gereinigt wurde. Da Verluste hierbei unvermeidlich sind, so können die Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Wir haben aus dem Grunde auch darauf verzichtet, den zeitlichen Verlauf der Reaction eingehend zu studiren. Trotzdem genügen die Resultate zum Beweise, dass die Substituierung in der Orthostellung keine wesentliche Reaktionsverzögerung bei der Acetalbildung veranlasst.

Dichlor-2,5-benzdimethylacetal, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH(OCH_3)_2$.

10 g Dichlor-2,5-benzaldehyd, von welchem uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen eine grössere Menge zur Verfügung gestellt hat, wurde in 40 g trockenem Methylalkohol, welcher 1 pCt. Chlorwasserstoff enthielt, gelöst und die Flüssigkeit 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Auf Zusatz von Wasser fiel das Acetal als ganz schwach gelbes Oel aus. Dasselbe wurde zur Entfernung von unverändertem Aldehyd mit Hydroxylamin in der

¹⁾ Diese Berichte 30, 3053.

früher beschriebenen Weise¹⁾ behandelt und dann destillirt. Die Ausbente an reinem Präparat betrug 83 pCt. der Theorie.

0.3188 g Sbst. : 0.5689 g CO₂, 0.1332 g H₂O.

C₉H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 48.87, H 4.52.

Gef. » 48.67, » 4.64.

Die Substanz siedet constant bei 257–258° (Quecksilberfaden im Dampf) unter 750 mm Druck. Auf 0° abgekühlt erstarrt sie vollständig und schmilzt dann bei 15°. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1.274 bei 18°.

Nitro-2-Dichlor-3,6-benzdimethylacetal,
C₆H₂Cl₂(NO₂).CH(OCH₃)₂.

Der für die folgenden Versuche verwandte Nitrodichlorbenzaldehyd war nach der Angabe von Gnehm²⁾ aus dem Dichlor-2,5-benzaldehyd mit Salpeter-Schwefelsäure bereitet. Die Stellung der Nitrogruppe ist bekanntlich durch Ueberführung in Tetrachlorindigo ermittelt. Zur Umwandlung in Acetal wurden 15 g des Aldehyds in 75 g 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure in gelinder Wärme gelöst und die Lösung dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das Acetal zuerst als Oel, welches ausgeäthert wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb wieder ein Oel, das aber in der Kälte sofort erstarrte. Um kleine Mengen des unveränderten Aldehyds zu entfernen, wurde das feingepulverte Product eine halbe Stunde mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung geschüttelt, dann überschüssiges Alkali hinzugegeben, der Rückstand filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug 12.5 g oder 70 pCt der Theorie. Zur Analyse wurde das Product aus warmem Petroläther auskrystallisirt.

0.2296 g Sbst. : 0.3403 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

0.2016 g Sbst. : 0.2161 g AgCl (nach Carius).

C₉H₃NCl₂O₄. Ber. C 40.60, H 3.38, Cl 26.69.

Gef. » 40.42, » 3.65, » 26.49.

Das Acetal krystallisirt aus Petroläther in Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 62–63°. Unter gewöhnlichem Druck ist es nicht unzersetzt destillirbar.

Nitro-2-dichlor-3,6-benzdiäthylacetal,
C₆H₂Cl₂(NO₂).CH(OC₂H₅)₂.

Dasselbe entsteht ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von 1-procentiger äthylalkoholischer Salzsäure auf den Aldehyd; da letzterer aber in kaltem Aethylalkohol recht schwer lös-

¹⁾ Diese Berichte 30, 3057.

²⁾ Diese Berichte 17, 753 und Liebigs Ann. Chem. 296, 74.

lich ist, so mussten auf 15 g Aldehyd 400 g der alkoholischen Salzsäure angewandt werden. Als nach 24-stündigem Stehen die Flüssigkeit mit Wasser vermischt wurde, fiel das Acetal sofort krystallinisch aus. Das Product enthielt keinen Aldehyd mehr, und die Ausbeute war fast quantitativ.

Obschon das Resultat wegen der grösseren Menge des angewandten Alkohols nicht direct mit demjenigen des vorhergehenden Versuches verglichen werden kann, so zeigt es doch, dass das höhere Molekulargewicht der Alkylgruppen auch keinen wesentlichen hindernden Einfluss auf die Acetalbildung ausübt. Die Verbindung wurde aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2463 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₁₁H₁₃Cl₂NO₄. Ber. C 44.90, H 4.42.

Gef. » 44.87, » 4.65.

Das Acetal bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 98 — 99°.

Acetalisirung des Benzaldehyds bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach neueren, zum Vergleich angestellten Versuchen wird auch das Bittermandelöl schon bei Zimmertemperatur in erheblicher Menge acetalisirt; denn aus einer Mischung von 8 g Aldehyd und 40 g einprocentiger alkoholischer Salzsäure, welche 30 Stunden ohne Erwärmung aufbewahrt war, konnten 2.7 g Benzdiäthylacetal, d. i. 34 pCt. des Aldehyds, gewonnen werden.

Trimethyl-2.4.6-benzdimethylacetal, C₆H₂(CH₃)₃.CH(OCH₃)₂.

Der Trimethyl-2.4.6-benzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Feith¹⁾ aus der Methylglyoxylsäure dargestellt, wobei die Ausbeute aber nur 27 pCt. der angewandten Säure betrug. Zur Umwandlung in Acetal wurde der Aldehyd mit der 5-fachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure 48 Stunden auf 100° erhitzt.

Das gebildete Acetal wurde vom unveränderten Aldehyd in der früher beschriebenen Weise mit Hydroxylamin getrennt. 8 g Aldehyd gaben 3.4 g rohes und 2.6 g reines, constant siedendes Acetal als farbloses Oel, während 5.3 g Oxim resultirten. Die Ausbeute an reinem Acetal betrug mithin nur 32 pCt. des angewandten Aldehyds.

Das Trimethylbenzdimethylacetal siedet bei 242 — 243° (corr.) unter 741 mm Druck. Es erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether krystallinisch.

0.1782 g Sbst.: 0.4841 g CO₂, 0.1509 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.23, H 9.28.

Gef. » 74.08, » 9.41.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3544.

Durch mehrstündiges Kochen mit der 20-fachen Menge 2.5-procentiger wässriger Salzsäure wird das Acetal in Aldehyd zurückverwandelt, welcher noch zum sicheren Nachweis durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung in 2.4.6-Trimethylbenzoësäure übergeführt wurde.

Zum Vergleich wurde das



genau unter den gleichen Bedingungen dargestellt. Die Ausbeute an reinem Product betrug 53 pCt. des angewandten Aldehyds.

0.2567 g Sbst.: 0.6658 g CO_2 , 0.1841 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.74, » 7.97.

Das Acetal siedet constant bei 198 — 199° (Quecksilberfaden im Dampf) unter einem Druck von 762 mm. Wicke¹⁾, welcher das Product zuerst aus Benzalchlorid darstellte, aber nicht analysirte, fand den Siedepunkt bei 208°. Der Grund dieser Differenz ist uns nicht bekannt.

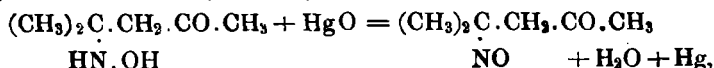
In der ersten Mittheilung wurde beiläufig erwähnt, dass der Zimmtaldehyd keine Neigung zur Acetalbildung zeige. Das ist ein Irrthum, welcher durch die Unbeständigkeit der Verbindung gegen salzsaures Hydroxylamin veranlasst wurde. In Wirklichkeit wird auch dieser Aldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Salzsäure acetalisirt, worüber demnächst ausführlich berichtet werden soll.

108. C. Harries und L. Jablonsky: Ueber β -Nitrosoketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März.)

Vor Kurzem²⁾ haben wir mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das Diacetonhydroxylamin, prächtige Nadeln Schmp. 52°, Sdp. 94 — 95° bei 9 — 10 mm Druck, entsteht. Dieses Diacetonhydroxylamin giebt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung einen Nitrosokörper, das β -Nitrosoisopropylaceton:



lange Prismen, die bei 75—76° unter tiefblauer Färbung schmelzen. Aus der Bildung dieser Nitrosoverbindung geht mit Sicherheit die

¹⁾ Ann. d. Chem. 102, 363.

²⁾ Diese Berichte 30, 2730.