

und Krystalle vom Schmp. 62—64° lieferte. Es siedet unter geringer Zersetzung im Vacuum bei 18 mm von 178—180°.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 89.50, » 10.20.

Dieselbe Verbindung liess sich, wie schon erwähnt, erhalten durch Behandeln von reinem Styrol mit 80-proc. Schwefelsäure. Sie wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin in farblosen Krystallen erhalten (Schmp. 62°).

Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 90.20, » 10.01.

Monomolekulares Trimethylvinylbenzol erhielten wir durch directe Wasserabspaltung aus dem Carbinol mittels Phosphorsäureanhydrid. Dasselbe reagirt sehr energisch auf den Alkohol. Das Carbinol wurde mit Phosphorpentoxyd in einem Fractionirkölbchen gemischt und das sich bildende Oel direct abdestillirt. Auf diese Weise kann man kleine Mengen des Styrols erhalten. Dasselbe siedet von 208—210°, ohne sich dabei zu polymerisiren.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 89.80, » 10.01.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

169. L. Claisen:

Ueber Acetalbildung bei Aldehyden und bei Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

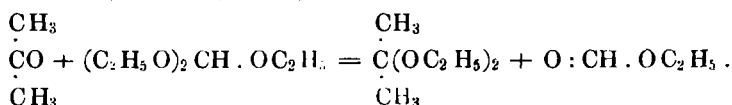
Vor Kurzem theilten E. Fischer und G. Giebe¹⁾ mit, dass die bekannte Bildung der Acetale aus Aldehyden und Alkoholen mit besonderer Leichtigkeit dann erfolgt, wenn man die betreffenden Aldehyde mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure stehen lässt oder erwärmt. Dieses Verfahren gab gute Resultate auch bei den aromatischen Aldehyden, »deren Acetale bisher nur auf dem Umwege über die Dichlorverbindungen mit Hilfe von Natriumalkoholat gewonnen werden konnten«.

Nach dem angeführten Passus scheint es, dass die genannten Forscher zwei, allerdings kurze Mittheilungen²⁾ übersehen haben, welche ich vor einiger Zeit über die Acetalbildung bei Aldehyden

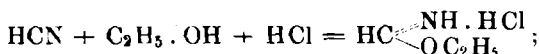
¹⁾ Diese Berichte 30, 3053 und 31, 545.

²⁾ Diese Berichte 29, 1005 und 2931.

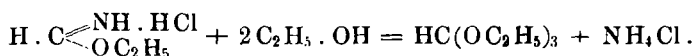
(auch aromatischen) und Ketonen brachte¹⁾. Ich hatte beobachtet, dass Orthoameisensäureester sich mit Aceton unter gewissen Bedingungen zu gewöhnlichem Ameisensäureester und dem Acetal des Acetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, umsetzt:



Um dieses Verfahren zu einem billigeren zu machen, kam ich auf den Gedanken, den freien Orthoameisensäureester durch nascirenden zu ersetzen. Bekanntlich hat Pinner²⁾ gezeigt, dass Blausäure, Alkohol und Salzsäure sich leicht und glatt zu salzsaurem Formimidoäther verbinden:



aus desselben Forschers Arbeiten weiss man, dass dieser Aether mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt:



Auf der letzteren Reaction fussend, liess ich eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoäther mit dem Keton, dessen Acetal dargestellt werden sollte, einige Tage in der Kälte stehen und fand, dass Acetalbildung alsdann reichlich eingetreten war. Den Belegen, welche ich weiter unten für den in manchen Fällen sehr glatten Verlauf dieser Umsetzung gebe, schicke ich voraus, dass die Darstellung des salzsauren Formimidoäthers und seiner Homologen bei geringer Abänderung der Pinner'schen Vorschrift durchaus keine Schwierigkeit macht; aus je 300 g Blausäure — so viel kann man bequem in einem Tage darstellen und in zwei folgenden Tagen verarbeiten — resultirten von salzsaurem Formimidomethyläther 993 g gleich 94 pCt. der Theorie, von dem Aethyläther 1132 g (93 pCt der Theorie), von dem Propyläther 1200 g (87 pCt. der Theorie). Explosionsartiges Aufkochen, wie es Pinner manchmal beim Einleiten der Salzsäure beobachtete, tritt bei einer etwas veränderten Anordnung des Apparates niemals ein³⁾.

Für die Darstellung der Ketonacetale empfiehlt es sich, die folgenden Bedingungen innezuhalten: das Keton wird in überschüssigem

¹⁾ Auch an meine frühere Beobachtung, dass Aldehyde sich mit Phenolen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure zu Acetalen verbinden, darf bei dieser Gelegenheit wohl erinnert werden (Ann. d. Chem. 237, 269 u. 271).

²⁾ Pinner, Die Imidoäther, Berlin (1892).

³⁾ Genauere Mittheilungen über die einzelnen Operationen sollen später an anderem Orte gemacht werden.

Alkohol (ca. 5 Molekülen) gelöst; unter guter Abkühlung trägt man den salzsauren Formimidoäther ($1\frac{1}{4}$ Molekül) allmählich ein und lässt die Mischung erst im Eisschrank und nachher bei gewöhnlicher Temperatur einige (4–8) Tage stehen. Hierauf mischt man reichlich Aether zu, saugt von dem Salmiak ab, versetzt das Filtrat mit Eiswasser unter gleichzeitiger Zugabe von ein paar Tropfen Ammoniak, trennt die Schichten und trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat. Siedet das Acetal hoch, so wird es nach dem Abdunsten des Aethers ohne Weiteres herausfractionirt und zwar im Vacuum. Niedrig siedende Acetale destillirt man unter gewöhnlichem Druck; doch empfiehlt es sich bei diesen, nach dem Verjagen des Aethers zunächst viel Chlorcalcium zuzufügen und längere Zeit damit stehen zu lassen, damit der vorhandene und durch Destilliren nur schwer zu entfernende Alkohol sich an das Chlorcalcium bindet.

Aus den folgenden Beispielen wird der glatte Verlauf der Umsetzung genügend ersichtlich sein. 200 g Aceton, der Behandlung mit Methylalkohol und salzsaurem Formimidomethyläther unterzogen, gaben 210 g von dem bei 83° siedenden Dimethylacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3$. Von dem Diäthylacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ (Sdp. 114°), wurden aus derselben Menge Aceton 303 g gewonnen. — Erheblich besser noch sind die Ausbeuten bei dem Acetophenon; aus je 300 g desselben resultirten von reinem und constant siedendem Dimethylacetal 380 g (92 pCt. der Theorie), von dem Diäthylacetal 436 g (90 pCt. der Theorie), von dem Dipropylacetal 475 g (86 pCt. der Theorie). — Auch das Acetal des Acetessigesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, der β -Diäthoxybuttersäureester, kann auf diese Weise leicht und reichlich erhalten werden.

Indessen begegnet man auch Ausnahmen. So versagte das Verfahren vollständig beim Benzoylameisensäureester, während sein Analogon in der Fettreihe, der Brenztraubensäureester, leicht in das Acetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, zu verwandeln war. Auch bei den Acetalen des Benzophenons liess die Formimidoäthermethode im Stich; zur Darstellung derselben musste auf das ursprüngliche Verfahren mit Orthoameisensäureester zurückgegriffen werden. Des Weiteren konnten aus zwei cyclischen Ketonen, Campher und Carvol, die Acetale nicht bezw. nur in ganz geringer Menge erhalten werden. Bei der Behandlung des Carvols mit Alkohol und salzsaurem Formimidoäther wurde in Folge eines ganz abweichenden und noch aufzuklärenden Verlaufs der Reaction als Hauptprodukt Dextrolimonen gebildet.

Eingehender wird über diese Acetale der Ketone und Ketonsäureester in einer späteren zusammenfassenden Abhandlung berichtet werden. In dieser, durch die Veröffentlichung von Fischer und Giebe veranlassten Mittheilung möchte ich hauptsächlich zeigen, dass das oben beschriebene Verfahren auch für die Gewinnung der Aldehyd-

acetale brauchbar ist. Um hierüber ein Urtheil zu gewinnen, wurde ein Vorversuch mit Acetaldehyd und nach günstigem Ausfall desselben ein grösserer quantitativer Versuch mit Benzaldehyd angestellt. 477 g von dem letzteren (1 Molekül) wurden in 3 Portionen mit zusammen 1035 g absolutem Alkohol (5 Molekülen) und 615 g salzsaurem Formimidoäther ($1\frac{1}{4}$ Molekül) behandelt. Das Zusammengeben geschah unter guter Abkühlung, und die Mischungen wurden 6 Tage im Eisschrank und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem von dem reichlich ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt und dieser gut mit Aether ausgewaschen worden war, erfolgte die weitere Aufarbeitung nach den Angaben, wie sie im Vorigen für die Darstellung der Ketonacetale gemacht worden sind. Resultat der Umsetzung waren 676 g Benzaldehyd-Diäthylacetal, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, vom Sdp. 217—221° (uncorrigirt). Die Ausbeute betrug somit 142 pCt. vom Gewicht des Aldehyds, während Fischer und Giebe¹⁾ nur 50 und 52 pCt. erzielten. Eine Entfernung des Benzaldehyds auf chemischem Wege, wie die genannten Forscher sie vornehmen mussten, war nicht nothwendig; die kleine Menge, welche von jenem nach der Umsetzung noch vorhanden war, konnte durch Fractioniren leicht beseitigt werden. Die Reinheit des gewonnenen Products erhellt aus den folgenden Analysen:

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.88.
Gef. » 73.18, 73.37, » 8.88, 8.94.

Nach diesem Verfahren sind in den letzten zwei Jahren meines Aachener Aufenthalts von dortigen Praktikanten — namentlich von Herrn Levy²⁾ und Hogrebe — zahlreiche, damals noch unbekannte Aldehydacetale dargestellt worden, wobei sich, wie ich schon in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ hervorhob, die Methode besonders werthvoll für die Gewinnung der aromatischen Acetale erwies. Einige der von uns erhaltenen Verbindungen sind inzwischen von Fischer und Giebe⁴⁾ beschrieben worden; auch diese nehme ich in die folgende Zusammenstellung auf, weil an ihnen die beiden Methoden sich am besten vergleichen lassen. Was die Ausbeuten betrifft, so stellen die angegebenen Beträge eher das Minimum als das Maximum dar; die Ausbeutefrage stand für uns damals mehr im Hintergrunde, da das concurrirende Verfahren noch nicht bekannt war. In manchen Fällen musste, um noch vorhandenen Aldehyd zu entfernen, häufig fractionirt werden, was natürlich starke Verluste mit sich brachte; unter Zuziehung des von Fischer und Giebe

¹⁾ Diese Berichte 30, 3057 und 31, 546.

²⁾ Levy, Inaugural-Dissertation, München 1897.

³⁾ Diese Berichte 29, 1007 u. 2933.

⁴⁾ Loc. cit.

sehr zweckmässig ersonnenen Verfahrens (Beseitigung des Aldehyds durch Hydroxylamin und Alkali) würde das Resultat da wohl wesentlich günstiger gewesen sein. Angewandt wurden von den Aldehyden gewöhnlich 20—30 g. Aldehyde der Zuckerreihe wurden ausgeschlossen, um nicht mit den Untersuchungen E. Fischer's über die Alkylderivate der Zucker zu collidiren.

Die im Folgenden angegebenen Siedepunkte sind uncorrectirt, daher für die über 200° siedenden Substanzen um 2 bis 3° zu niedrig. Die specifischen Gewichte beziehen sich sämmtlich auf 15°.

1. Acetaldehyd. Wegen der Lebhaftigkeit der Einwirkung musste der Aldehyd tropfenweise der stark abgekühlten Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoäther zugefügt werden. Die Ausbeute an Acetal (Sdp. 101—104°) wurde nicht bestimmt, schien aber sehr reichlich zu sein.

2. Oenanthol. Die Ausbeute an Diäthylacetal, $C_6H_{13} \cdot CH(OC_2H_5)_2$, betrug 120 pCt. vom Gewicht des Oenanthols; Fischer und Giebe erhielten 115 pCt. Das Acetal, ein wasserhelles Oel von angenehmem Geruch, siedete bei 200—202°, doch schien bei öfterem Destilliren der Siedepunkt etwas herunterzugehen, bis auf ca. 192—195°. Der Versuch soll wiederholt und die Ursache dieser Erscheinung (Alkoholabspaltung?) festgestellt werden.

3. Acrolein. 3 Theile Alkohol absolutus wurden unter starker Abkühlung mit 2.8 Theilen salzsaurem Formimidoäther und dann mit einer Lösung von 1.1 Theil Acrolein in 1½ Theilen Alkohol versetzt. Nach 4—5 Tagen war der Acroleingeruch verschwunden. Das Product der Umsetzung war ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Liquidum von angenehmem und erfrischendem Geruch und dem spec. Gewicht 0.893. Es siedete unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung bei 184—186°, unter 16 mm Druck unzersetzt bei 81—82°. Analysen führten zur Formel $C_9H_{20}O_3$.

$C_9H_{20}O_3$. Ber. C 61.36, H 11.37.
Gef. » 61.04, 60.97, » 11.15, 11.12.

Die Verbindung ist schon von Alsbeg¹⁾ und später von Newsbury und Chamot²⁾ aus Acrolein und Alkohol erhalten worden. Die von den Letzteren angenommene Formel $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ halte ich für unwahrscheinlich und möchte mich auf Grund bekannter Analogien eher für die β -Stellung der Aethoxygruppe, also für die Formel $CH_2(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ entscheiden. — Die Ausbeute (141 pCt. vom Gewicht des Acroleins) kam der von Fischer und Giebe angegebenen (138 pCt.) ungefähr gleich.

¹⁾ Jahresbericht 1864, 495.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 12, 522.

4. Crotonaldehyd. Mit einer Ausbeute von 152 pCt. vom Gewicht des Aldehyds resultirte die schon von Newsbury und Calkin¹⁾ beschriebene Verbindung $C_{10}H_{22}O_3$, welcher ich ebenfalls lieber die Formel $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, als die von den Entdeckern angenommene $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ zuertheilen möchte. — Der Körper ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem, etwas an Umbelliferen erinnerndem Geruch; unter 14 mm Druck siedet er bei 73—74°.

$C_{10}H_{22}O_3$. Ber. C 63.16, H 11.58.

Gef. » 62.88, » 11.45.

5. Dibrompropionaldehyd (Acroleindibromid). Das Acetal dieses Aldehyds, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5)_2$, konnte von Fischer und Giebe²⁾ nicht erhalten werden; bei gewöhnlicher Temperatur wirkte die alkoholische Salzsäure nicht ein, bei 100° fand ausser Acetalbildung auch Austausch eines Bromatoms gegen Aethoxyl statt, sodass die Verbindung $C_2H_3Br(OC_2H_5) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ entstand. Hingegen fand Hr. Levy bei Benutzung meines Verfahrens keine Schwierigkeit, das Acetal zu gewinnen, wenn auch die Ausbeute (65 pCt. vom Gewicht des Aldehyds) zu wünschen liess. Der Körper ist ein farbloses, acetalähnlich riechendes Oel vom Sdp. 127—129° bei 22 mm Druck. Sein spec. Gewicht ist 1.576. Durch alkoholisches Kali wird er successive in das Acetal des Monobromacroleins, $C_2H_2Br \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 181—183°), und das des Propargylaldehyds, $CH \equiv C \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 140°), verwandelt.

$C_7H_{14}Br_2O_2$. Ber. C 28.97, H 4.83, Br 55.17.

Gef. » 28.13, » 4.86, » 55.10.

Besser (81 pCt.) ist die Ausbeute bei dem Dimethylacetal, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OCH_3)_2$. Dasselbe siedet unter 15 mm Druck bei 108°.

$C_5H_{10}Br_2O_2$. Ber. Br 61.07. Gef. Br 61.97.

6. Furfurol. Das Diäthylacetal, $(C_4H_3O) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses Oel vom Sdp. 189—191° und dem spec. Gewicht 1.0075. Phenylhydrazin, welches sich mit Furfurol sofort bis zum Aufkochen erhitzt, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein. Die Ausbeute beträgt 135 pCt. vom Gewicht des Aldehyds.

$C_9H_{14}O_3$. Ber. C 63.53, H 8.23.

Gef. » 63.37, » 7.97.

7. Benzaldehyd. Ueber die Umwandlung in das Diäthylacetal ist schon oben berichtet.

8. Cuminol. Diäthyl- und Dimethyl-Acetal sind beide flüssig; das erste siedet bei 257—259° und hat das spec. Gewicht 0.9254; das zweite siedet bei 244—245°, sein spec. Gewicht ist 1.0633.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 12, 524.

²⁾ Diese Berichte 30, 3056.

Diäthylacetal, $C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.67, H 9.91.

Gef. » 75.54, » 9.82.

Dimethylacetal, $C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.28.

Gef. » 73.92, » 9.54.

9. Metanitrobenzaldehyd. Die Ausbeute an Diäthylacetal betrug 119 pCt., an Dimethylacetal 104 pCt. vom Gewicht des Aldehyds. Gleich gute Ausbeuten wurden von Fischer und Giebe bei den Dimethylacetalen des Ortho- und Para-Nitrobenzaldehyds erzielt. Das Diäthylacetal ist ein schwachgelbes, etwas dickliches Oel, welches unter 21 mm Druck unzersetzt bei 178° siedet; sein spec. Gewicht ist 1.131.

$C_{11}H_{15}NO_4$. Ber. C 58.67, H 6.67, N 6.20.

Gef. » 58.24, 58.21, » 6.84, 6.70, » 6.50.

Das Dimethylacetal ist ebenfalls flüssig und siedet unter 19 mm Druck bei $162-164^{\circ}$. Spec. Gewicht 1.209.

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

Gef. » 54.49, » 5.73, » 7.15.

10. Anisaldehyd. Diäthylacetal: farbloses Oel, Sdp. $261-263^{\circ}$, spec. Gewicht 0.9908.

$C_{12}H_{18}O_3$. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.35, » 8.47.

Dimethylacetal: flüssig, Sdp. $249-250^{\circ}$, spec. Gewicht 1.079.

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

Gef. » 65.94, » 7.53.

Die Ausbeuten betragen 80 bzw. 90 pCt. vom Gewicht des Anisaldehyds.

11. Piperonal. Beide Acetale sind flüssig. Die Diäthylverbindung hat das spec. Gewicht 1.129 und siedet unter gewöhnlichem Druck bei $279-281^{\circ}$, unter 11 mm Druck bei $153-154^{\circ}$.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 63.99, » 7.04.

Das Dimethylacetal siedet bei $267-269^{\circ}$. Spec. Gewicht 1.206.

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

Gef. » 61.25, » 6.16.

Die Ausbeute, auf den Aldehyd bezogen, betrug bei dem Diäthylacetal 70 pCt., bei dem Dimethylacetal 60 pCt. Fischer und Giebe erhielten von dem letzteren 35 pCt.

12. Zimmtaldehyd. — Beide Acetale, noch nicht bekannt, können mit ziemlich guter Ausbeute (80 pCt. von dem angewandten Zimmtaldehyd) durch Behandlung des Aldehyds mit Alkohol und salzsaurem Formimidoäther gewonnen werden. Beide sind flüssig und haben schwach zimmtartigen Geruch. Mit Phenylhydrazin erwärmen sie sich kaum und scheiden auch nach mehrstündigem Stehen nichts ab, wogegen Zimmtaldehyd mit Phenylhydrazin sofort unter starker Erhitzung zu dem Hydrazon erstarrt.

Das Diäthylacetal siedet unter 12 mm Druck bei 140—142°, unter gewöhnlichem Luftdruck bei 264—266° (F. b. 140° im Dampf; Zimmtaldehyd siedet unter denselben Bedingungen bei 247°). Das spez. Gewicht ist 0.981.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.74.

Gef. » 76.18, » 8.58.

Das Dimethylacetal hat das spec. Gewicht 1.023 und siedet unter 11 mm Druck bei 125—127°.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.86.

Gef. » 74.20, » 8.21.

13. Monobromzimmtaldehyd¹⁾, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot COH$. — Die Acetalbildung erfolgt in diesem Falle sehr glatt; aus je 100 Theilen Monobromzimmtaldehyd wurden von dem Diäthylacetal 115 Theile und von dem Dimethylacetal 107 Theile erhalten. Beide Körper sind ölig und fast geruchlos. Diäthylacetal: Sdp. 170—171° bei 15 mm, spez. Gew. 1.266.

$C_{13}H_{17}BrO_2$. Ber. C 54.74, H 5.96, Br 28.07.

Gef. » 54.90, » 6.10, » 28.18.

Dimethylacetal: Sdp. 161—162° bei 15 mm; spez. Gewicht 1.358.

$C_{11}H_{13}BrO_2$. Ber. C 51.36, H 5.06, Br 31.13.

Gef. » 51.71, » 5.16, » 30.86.

Mit alkoholischem Kali erhitzt, gehen diese Körper in die entsprechenden Acetale des Phenylpropargylaldehyds über.

Nach dem hier Mitgetheilten kann wohl behauptet werden, dass von den beiden Verfahren meines das allgemeinere ist, indem es ausser den Aldehyden auch die Ketone umfasst. Ketonacetale werden nach der andern Methode nicht oder nur in kleiner Menge zu erhalten sein; die durch die Reaction erzeugte wässrige Salzsäure würde sie nicht bestehen lassen²⁾. Ueberhaupt ersieht man leicht, dass mein Verfahren einen Rücklauf der Reaction ausschliesst, während das von Fischer und Giebe angewandte einen solchen zulässt. Um letzteres Verfahren zu verbessern, müsste also ein Mittel gefunden werden, welches dadurch, dass es das austretende Wasser bindet oder zersetzt, den Rücklauf der Umsetzung unterdrückt oder doch beschränkt.

Bei den aromatischen Aldehyden mit Ausnahme der nitrirten und chlorirten, also bei Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal, sind die von uns erhaltenen Ausbeuten durchschnittlich doppelt so gross als die von Fischer und Giebe gewonnenen. Gut sind sie auch

¹⁾ Formel nach Zincke und Hagen, diese Berichte 17, 1815.

²⁾ Die Ketonacetale sind gegen verdünnte Mineralsäuren höchst unbeständig: von Wasser, das weniger, als $\frac{1}{100}$ pCt. Schwefelsäure enthält, wird das Diäthylacetal des Acetons beim Schütteln in wenigen Secunden klar gelöst, d. h. in Aceton und Alkohol zersetzt.

beim Furfurol und Zimmtaldehyd. Bei den Fettaldehyden hingegen kommen sie den von den anderen Forschern erhaltenen ungefähr gleich; hier und bei den chlorirten und nitrirten aromatischen Aldehyden und überhaupt in allen Fällen, wo die Ausbeute nicht unter ein gewisses Maass herabgeht, wird das andere Verfahren wegen seiner viel grösseren Einfachheit entschieden vorzuziehen sein. Auch steht wohl nichts im Wege, das Product der ersten Einwirkung nach vorheriger Entwässerung ein zweites und drittes Mal mit alkoholischer Salzsäure zu behandeln und dadurch die Menge des Acetals zu vermehren. Bei dem Benzaldehyd dagegen, welcher bei dem Fischer-Giebes'schen Verfahren zu zwei Dritteln unverändert bleibt, sodass zu seiner nachherigen Fortschaffung ein grosses Quantum Hydroxylamin erforderlich ist, halte ich meine Methode für die empfehlenswerthere; die grössere Umständlichkeit des Verfahrens wird durch die fast quantitative Ausbeute reichlich aufgewogen.

Ueber die Ursache der wechselnden Ausbeute an Acetalen bei den einzelnen Aldehyden lassen sich zur Zeit nur Vermuthungen hegen. Nur als eine solche möchte ich die Ansicht äussern, dass von zwei Aldehyden derjenige die grössere Menge Acetal giebt, welchem die stärkere Säure entspricht. Die abnehmende Leichtigkeit der Acetalbildung beim Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd scheint hierfür zu sprechen, desgleichen der Umstand, dass chlorirte und nitrirte Benzaldehyde beträchtlich leichter, alkylirte Benzaldehyde hingegen wieder schwieriger reagiren, als der Benzaldehyd selbst.

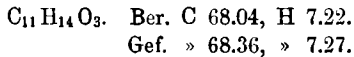
In Kürze sei noch erwähnt, dass die Diäthylacetale des Acetaldehyds und des Benzaldehyds beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Druck eines der beiden Aethyle gegen Acetyl austauschen unter Bildung der Verbindungen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCO} \cdot \text{CH}_3)$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCO} \cdot \text{CH}_3)$. Der erste dieser Körper (Acetaldehyd-äthylacetat) wurde durch dreistündiges Erhitzen des gewöhnlichen Acetals mit einem Molekül Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° erhalten. Bei Destillation des vorher mit eiskalter Sodalösung gewaschenen und über Pottasche wieder getrockneten Reactionproductes ging zunächst Essigester und dann ein Liquidum vom Sdp. $125-130^\circ$ über. Da dieser Siedepunkt mit dem des Paraldehyds fast zusammenfiel und auch die Molekularformeln der beiden Körper dieselben sind, hatte die Analyse keinen Zweck; statt ihrer wurde eine Acetylbestimmung vorgenommen:

2.6095 g, mit Wasser im Rohr bis zum Verschwinden des Oels erhitzt, erforderten zur Herstellung der Neutralität 18.5 ccm Normalnatronlauge. Bei Vorliegen der vermutheten Verbindung hätten 19.7 ccm verbraucht werden müssen.

Der Körper ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und dem spec. Gewicht 0.941. Von kaltem Wasser wird er allmählich,

von kochendem rasch gelöst, indem er in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerfällt.

Zur Darstellung des Benzaldehyd-äthylacetats $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)(OCO \cdot CH_3)$, musste die Mischung nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° schliesslich noch einige Zeit auf 200° erhitzt werden. Bei nachfolgender Destillation ging fast alles bei $240-245^\circ$ über; bei einer zweiten Rectification stellte sich der Siedepunkt ziemlich scharf auf $243-245^\circ$ ein. Eine Analyse des farblosen und schwach aromatisch riechenden Oels zeigte, dass die vermuthete Verbindung, $C_{11}H_{14}O_3$, vorlag:

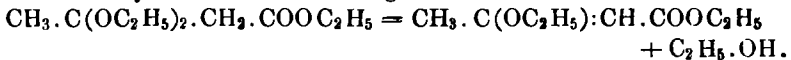


170. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von alkohol-entziehenden Mitteln auf einige Acetale.

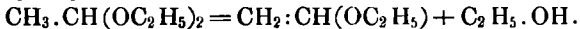
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

[Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Markwald.]

Das Acetal des Acetessigesters, der Diäthoxybuttersäureester, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, wird nach einer früheren Mittheilung¹⁾ beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig in Alkohol und Aethoxycrotonsäureester zerlegt:



Es war von Interesse festzustellen, ob eine Alkoholabspaltung in diesem Sinne auch bei anderen Acetalen möglich ist, ob also z. B. das gewöhnliche Acetal, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, durch Entziehung von Alkohol in den zwar bekannten, aber bisher ziemlich schwer zugänglichen Vinyläthyläther verwandelt werden kann:



Uebergänge solcher Art lassen sich in der That ausführen, nur erfolgen sie durchgängig nicht so leicht wie bei den Acetalen der 1.3-Ketonsäureester, also nicht bei blosser Destillation; meist muss mit einem alkoholentziehenden Mittel erwärmt werden. Allerdings hat es längeren Suchens bedurft, das geeignete Mittel ausfindig zu machen. Musste es einerseits ein ziemlich energisch wirkendes Agens sein, etwa wie Phosphorsäureanhydrid, so verbot sich die Anwendung des letzteren, wie überhaupt aller sauren Agentien, durch die ausserordentliche Empfindlichkeit der Acetale, namentlich derjenigen der

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1006.