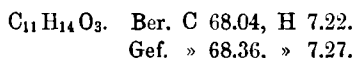


von kochendem rasch gelöst, indem er in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerfällt.

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:

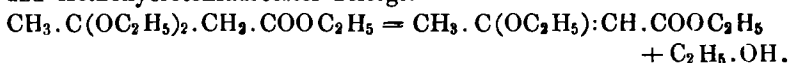


170. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von alkohol-entziehenden Mitteln auf einige Acetale.

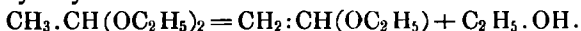
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

[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.

Ketone, gegen die stärkeren Säuren. Diese bilden aus den Acetalen die Ketone bezw. Aldehyde zurück und es werden in stürmisch und unglatt verlaufender Reaction nur die Condensationsproducte der letzteren erhalten. Vorzüglich geeignet aber erwiesen sich Mischungen von Phosphorsäureanhydrid mit tertiären Aminen, wie Pyridin oder Chinolin¹⁾; die vorhandene Base stumpft die entstehende Aethylphosphorsäure ab, und die Reaction gestaltet sich in Folge dessen zu einer ruhigen und oft kaum von Färbung begleiteten. In Fällen, wo die Alkoholabspaltung leichter erfolgt, habe ich mit gutem Erfolg auch Mischungen von Säurechloriden und tertiären Aminen angewandt; der austretende Alkohol setzt sich damit zu Säureestern und salzsauren Basen um. Siedete die entstehende Verbindung niedrig, so wurde aus leicht ersichtlichem Grunde Chinolin und Benzoylchlorid (gelegentlich auch Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid) genommen, bei hochsiedenden Verbindungen dagegen Pyridin und Acetylchlorid.

Im Folgenden beschreibe ich einige solche Reactionen, alle Details über die angeführten Körper einer späteren ausführlichen Mittheilung vorbehaltend.

1) Das Acetal des Brenztraubensäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, siedet, gegensätzlich zum Acetal des Acetessigesters, ziemlich unzersetzt bei $190-191^\circ$. Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid führt es mit einer Ausbeute von ca. 80 pCt. der Theorie in den α -Aethoxyacrylsäureester, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, über, ein farbloses Liquidum vom Sdp. 180° , welches bei der Verseifung die schön krystallisirende α -Aethoxyacrylsäure, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ (Schmp. 62°), giebt. Von der von Otto²⁾ und von Merz³⁾ beschriebenen, bei 110° schmelzenden α -Aethoxyacrylsäure halte ich es nach ihrer Bildung nicht für ausgeschlossen, dass sie β -Aethoxyacrylsäure, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH} \cdot \text{COOH}$, ist.

2) Das Acetal des Acetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, siedet, wenn rasch destillirt, bei $212-216^\circ$, zerfällt dabei aber zu einem gewissen Betrage in Alkohol und den Monoäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH}_2$. Letzterer, ein farbloses Oel von angenehmem Kohlenwasserstoffgeruch und dem Sdp. $209-211^\circ$, kann glatt aus dem Acetal durch Behandlung mit Pyridin und Acetylchlorid erhalten werden. Die Nothwendigkeit des Zusatzes der Base und die Nichtanwendbarkeit saurer Agentien für die Alkoholabspaltung tritt hier besonders deutlich zu Tage, indem durch Acetylchlorid allein das Acetal unter stürmischem Aufkochen zu Triphenylbenzol condensirt wird.

¹⁾ Auch für die Abspaltung von Wasser aus organischen Verbindungen dürften diese Mischungen gut geeignet sein; Versuche darüber möchte ich mir vorbehalten.

²⁾ Diese Berichte **23**, 1108.

³⁾ Inauguraldissertation, Erlangen 1889.

3. Das Acetal des Acetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ (Sdp. 114°), spaltet weder beim Destilliren, noch beim Ueberhitzen im Rohr Alkohol ab. Hingegen ergab Kochen mit Phosphorsäureanhydrid und Chinolin sogleich das gewünschte Resultat, indem aus 84 g des Acetals 45 g, also fast die berechnete Menge, von dem Monoäthyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH}_2$ (Sdp. $59-62^\circ$), erhalten wurden. — Der aus dem Dimethylacetal auf dieselbe Weise darstellbare Monomethyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH}_2$, siedet bei 38° .

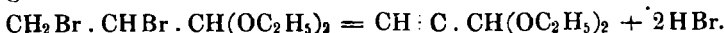
4. Vinyläthyläther, $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, aus dem gewöhnlichen Acetal. Die Alkoholabspaltung findet hier weniger leicht statt, als in den vorbeschriebenen Fällen; auch in dieser Hinsicht scheinen also die Aldehydacetale erheblich beständiger, als die Ketonacetale zu sein. Von 400 g Acetal, welche in 4 Portionen zu 100 g mit Chinolin und Phosphorsäureanhydrid längere Zeit gekocht wurden, blieben 200 g unverändert, das Uebrige hatte sich in 75 g Vinyläthyläther (Sdp. $35-36^\circ$) verwandelt. Nach erneuter Behandlung des zurückgewonnenen Acetals wurden im Ganzen 105 g reiner Vinyläthyläther erhalten. Wenn auch die Ausbeute zu wünschen lässt, so entschädigt dafür die Mühelosigkeit des Verfahrens und die Raschheit, mit welcher man sich nach ihm den in mehrfacher Hinsicht interessanten Aether verschaffen kann.

171. L. Claisen: Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

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

Da Aldehyde mit dreifacher Kohlenstoffbindung meines Wissens noch nicht dargestellt worden sind, dürfte es interessiren zu erfahren, dass zwei solcher Aldehyde, der Propargylaldehyd, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{COH}$, und der Phenylpropargylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COH}$, sich ziemlich leicht aus Acrolein bezw. Zimmtaldehyd erhalten lassen¹⁾. Das nächstliegende Verfahren, Behandlung der Dibromide des Acroleins und des Zimmtaldehyds mit alkoholischem Kali, konnte hier natürlich keine Anwendung finden; die Aldehydgruppe würde dabei in Mitleidenschaft gezogen worden sein. Wendet man aber statt der freien Bromaldehyde deren Acetale an, so ist die Aldehydgruppe gegen den Angriff der Alkalien geschützt, und es findet nur die beabsichtigte Abspaltung von Bromwasserstoff statt, z. B.:



¹⁾ Vergl. auch die frühere Mittheilung, diese Berichte 29, 2933.