

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.)

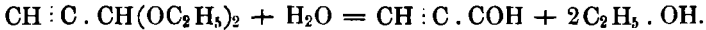
[Eingeg. am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.

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.

Man erhält also die neuen Aldehyde zunächst als Acetale und kann aus den letzteren dann durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure die Aldehyde selbst gewinnen, z. B.:



1. Propargylaldehyd. Das aus dem Acetal des Acroleinbibromids ¹⁾ durch Behandlung mit alkoholischem Kali leicht erhaltliche Diäthylacetal des Propargylaldehyds, $\text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, zugleich süßlich und campherartig riechendes Oel vom Sdp. 139—141°. Aus seiner alkoholischen Lösung wird durch ammoniakalisches Silbernitrat ein weisses, feinnadliges Silbersalz, $\text{C}Ag:\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, gefällt, welches beim Erhitzen nur schwach explodirt. Das Dimethylacetal siedet bei 110°.

Der Propargylaldehyd selbst ist ein dünnflüssiges, in Wasser leicht lösliches und bei 59—61° siedendes Liquidum, welches Nase und Augen ebenso heftig oder noch stärker reizt, als Acrolein. Mit Anilin verbindet er sich zu einem in heissem Wasser löslichen, krystallinischen Anilid, mit Hydrazin zu einem schön krystallisirenden gelben Hydrason. Ammoniakalisches Silbernitrat bewirkt in seiner wässrigen Lösung eine weisse, ammoniakalisches Kupferchlorür eine orangefarbene Fällung.

2. Phenylpropargylaldehyd. Statt von dem wenig beständigen Zimmtaldehyd-Dibromid wird besser von dem Monobromzimmtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CBr} \cdot \text{COH}$, ausgegangen, welcher sich nach der Vorschrift von Zincke und Hagen ²⁾ leicht und reichlich aus gereinigtem Cassiaöl durch Bromirung erhalten lässt. Ueber sein Acetal, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ist schon in der ersten Mittheilung berichtet worden. Mit alkoholischem Kali gekocht, wandelt sich letzteres in das Diäthylacetal des Phenylpropargylaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, um, ein farbloses Liquidum vom Sdp. 148° bei 14 mm. Dieses zersetzt man durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt den entstandenen freien Aldehyd mit Wasserdampf ab; zu seiner Reinigung kann die schwerlösliche Natriumbisulfidverbindung benutzt werden.

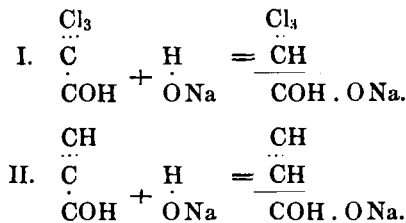
Phenylpropargylaldehyd ist ein farbloses Oel von an Zimmtaldehyd erinnerndem, aber viel durchdringenderem Geruche. Gegensätzlich zum Zimmtaldehyd kann er nur im Vacuum destillirt werden (Sdp. 118° bei 17 mm); unter gewöhnlichem Druck gekocht, zersetzt er sich mit reichlicher Entbindung von Kohlenoxydgas. Zahlreiche, meist schön krystallisirende Derivate des Aldehyds (Anilid, Hydrason, Phenylhydrason, Semicarbazon, Hydrocyanid u. s. w.), sowie einige Condensationsproducte (mit Aceton, Acetophenon und Ma-

¹⁾ Ueber diese Verbindung vergl. die ersten dieser drei Mittheilungen.

²⁾ Diese Berichte 17, 1815.

lonsäure) hat Hr. Driessen dargestellt und wird über diese Abkömmlinge später berichtet werden.

Von erheblichem Interesse ist das Verhalten der vorbeschriebenen beiden Aldehyde gegen verdünnte wässrige Alkalien. In der wässrigen Lösung des Propargylaldehyds wird durch jeden zugefügten Tropfen Natronlauge ein starkes Aufbrausen von reinem Acetylen bewirkt und in der Flüssigkeit ist nach beendeter Zersetzung nur Ameisensaures Salz enthalten. Entsprechend wird Phenylpropargylaldehyd durch Schütteln mit wässrigem Natron glatt auf in Phenylacetylen und Natriumformiat gespalten. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Spaltungen können einigermaßen mit dem bekannten Zerfall des Chlorals durch Alkalien in Chloroform und Ameisensaures Salz verglichen werden:



Die Versuche, über welche ich im Vorstehenden berichtet habe, sind auf meine Veranlassung von den HHrn. Levy und Driessen ausgeführt worden. Das Studium des Gegenstandes wird fortgesetzt.

172. L. Claisen: Notiz über eine neue Bildungsweise der organischen Säurecyanide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Mehrfach habe ich in der letzten Zeit darauf hingewiesen¹⁾, dass es zweckmässig ist, bei der Acylierung von organischen Verbindungen (Alkoholen, Phenolen, Aminen, Ketonensäureestern, Diketonen u. s. w.) mittelst Acylchloriden Substanzen zuzufügen, welche die austretende Salzsäure binden. Als besonders geeignet für diesen Zweck empfahl ich trockne Alkalicarbonate und die tertiären organischen Basen, wie Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3182; Ann. d. Chem. 291, 61 und 106, 297, 64 und 67. Soviel mir erinnerlich, sind die tertiären Basen schon von Anderen als salzsäureentziehende Mittel angewandt worden; leider ist mir jetzt in den Ferien die Literatur nicht zur Hand.