

0.1765 g Subst.: 0.3967 g CO₂, 0.1363 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.68, H 8.41.

Gef. » 61.30, » 8.64.

Aus Äthoxy-propionacetal direkt mit Aceton ein Kondensationsprodukt zu fassen, ist noch nicht gelungen, doch werden die Versuche auch in dieser Richtung fortgesetzt.

Die vorstehende Untersuchung ist mit Mitteln der Jubiläumstiftung für die deutsche Industrie ausgeführt worden, der ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringe.

505. A. Wohl und R. Maag: Zur Darstellung der Aldehyddiacetate.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Vor einiger Zeit haben Mannich und Hâncu¹⁾ bei cyclischen Ketonen und Semmler²⁾ bei Aldehyden mit besonders beweglichem Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom beobachtet, daß durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei höherer Temperatur statt der normalen Diacetate oder neben diesen ungesättigte Monoacetate entstehen, die sich von den Enolformen der Ketone bezw. Aldehyde ableiten, z. B. C₆H₅.CH₂.CHO \rightarrow C₆H₅.CH:CH.O.CO.CH₃. Beide Autoren sehen darin ein Zeichen für die Gegenwart der tautomeren Enolform in Aldehyden und Ketonen. Wohl und Berthold³⁾ haben dann ein Beispiel dafür mitgeteilt, daß diese Monoacetat-Bildung auch bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze eintritt. Schon früher war bei Gelegenheit von Versuchen, die sich auf Kondensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure durch Essigsäureanhydrid bezogen, von uns beobachtet worden, daß in gelinder Wärme dabei und noch schneller bei Gegenwart von Schwefelsäure Diacetate entstehen, und zwar leicht und mit sehr guter Ausbeute aus Aldehyden der Fettreihe, mit geringerer Ausbeute aus Phenyl-acetaldehyd und Hydratropaaldehyd. Inzwischen hatte J. J. Blanksma⁴⁾ und besonders Wegscheider⁵⁾ die auf Aldehyde schon öfter angewandte Methode der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eingehend studiert. Die

¹⁾ Diese Berichte **41**, 564 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 584 [1909].

³⁾ Diese Berichte **43**, 2184 [1910]. ⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1219.

⁵⁾ R. Wegscheider und E. Späth, Wiener Monatsh. **30**, 825 [1909].

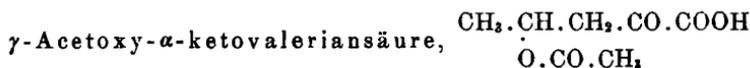
Veröffentlichung der folgenden Versuche, die beim Erscheinen der Wegscheiderschen Arbeit schon abgeschlossen waren, ist daher zurückgestellt und nun auf diejenigen Punkte beschränkt worden, die noch Neues bieten.

Zunächst erscheint es bemerkenswert, daß die Aldehyde mit beweglichem Wasserstoff am Kohlenstoffatom, die bei höherer Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen in Monoacetate übergehen, bei gelinder Temperatur Diacetate bilden, ohne daß überhaupt Monoacetat dabei auftritt. Dadurch wird es überwiegend wahrscheinlich, daß die ungesättigten Acetate nicht aus in den Ketonen oder Aldehyden enthaltenen Enolformen entstehen, sondern durch Essigsäure-Abspaltung aus den Diacetaten gebildet werden:



Dafür sprechen vor allem auch die eigenen Ergebnisse Semmlers¹⁾, der beim Kochen von Heptanal-diacetat das Monoacetat neben Essigsäure erhielt, was weiter im Einklang steht mit den früheren Beobachtungen von Claisen²⁾ über die Bildung von Vinyläthern (z. B. Oxy-crotonsäureäther aus Orthoameisensäureester und Acetessigester) durch nachträgliche Alkohol-Abspaltung der primär gebildeten Diäthoxy-säureester.

Nach unseren Versuchen stellt sich die Ausbeute an Diacetat z. B. beim Acetaldehyd sehr viel höher, als sie nach Wegscheiders Vorschrift erreichbar ist. Der Unterschied der Arbeitsweise liegt darin, daß Wegscheider die in der Fettreihe ungenügenden Ausbeuten durch Vermehrung des Essigsäureanhydrid-Überschusses hat erhöhen wollen, während ein Überschuß daran nach unseren Erfahrungen gerade hemmend³⁾ wirkt. Nimmt man $\frac{1}{4}$ mehr Aldehyd als die Reaktionsgleichung erfordert, so werden z. B. 90 % der Theorie an Acetaldehyd-diacetat statt 36 %⁴⁾ erhalten, bei äquimol. Mengen 70 %.



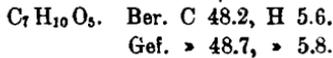
Äquimolekulare Mengen Brenztraubensäure, Aldehyd und Essigsäure-anhydrid werden 5 Stunden auf 100° erwärmt und direkt im

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1162 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **29**, 1005 [1896].

³⁾ Die Reaktion wird durch Wasserspuren katalysiert, ist also abhängig von dem gleichzeitigen Vorgange $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$; diese Verhältnisse sind insbesondere im Hinblick auf die Acetylierung der Cellulose eingehend studiert worden. Ich werde darüber in kurzem in Gemeinschaft mit Dr. Bugge berichten.

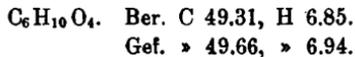
⁴⁾ Wegscheider und Späth, Wien. Monatsh. **30**, 843 [1909].

Vakuum fraktioniert. Die Fraktion von 55—65° stellt das unter dem Einfluß der Brenztraubensäure¹⁾ gebildete Äthyliden-diacetat dar. Von 100—103° (12 mm) geht das acetylierte Kondensationsprodukt von Aldehyd und Brenztraubensäure über. Die Verbindung ist gesättigt, denn sie entfärbt Brom nicht. Die Acetylverbindung, wie die zugrunde liegende Oxyketosäure, sind bisher nicht dargestellt worden.



Äthyliden-diacetat.

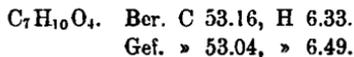
11 g Paraldehyd ($\frac{1}{4}$ Mol.) werden mit 20 g Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{5}$ Mol.) und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde auf 110—120° erhitzt. Das Produkt wurde im Vakuum fraktioniert; es waren 26 g des bekannten Äthyliden-diacetates entstanden. Sdp. 58° (12 mm).



Bei Verwendung äquimol. Mengen und von Acetaldehyd an Stelle von Paraldehyd wurden erhalten 20 g Äthyliden-diacetat aus 11 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol.) Aldehyd. Nach 3-tägigem Stehen von 11 ccm Acetaldehyd, 20 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur hatten sich nur 14 g Äthyliden-diacetat gebildet.

Acrolein-diacetat.

Ein Gemisch von 13.2 ccm Acrolein und 20 ccm Essigsäureanhydrid (molekulare Mengen) wurde mit 1 Tropfen Schwefelsäure versetzt; es trat allmählich eine starke Erwärmung und Dunkelfärbung ein. Nach 5-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in der Fünfkugelkolonne im Vakuum fraktioniert; die Schwefelsäure war zuvor durch 0.1 g Natriumacetat abgestumpft. Es wurden 21 g des bekannten Acrolein-diacetats gewonnen, entsprechend 64 % der Theorie. Sdp. 77° (12 mm).



Phenyl-acetaldehyd-diacetat.

12 g frisch destillierter Phenyl-acetaldehyd (1 Mol.), 14 ccm Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{2}$ Mol.) und 1 ccm einer 4-proz. Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid wurden zusammen-

¹⁾ Eine ähnliche Beobachtung hat Komnenos bei Kondensationsversuchen mit Malonsäure gemacht. Ann. d. Chem. 218, 148 [1883].

gegeben. Es trat leichte Erwärmung und allmähliche Bräunung des Gemisches ein. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in Natriumcarbonatlösung gegossen, durch öfteres Durchschütteln mit frischer Sodalösung das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt, mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Es gingen bis 100° 5.2 g über (darin 4.4 g Phenylacetaldehyd). Zwischen 115—140° 0.8 g, zwischen 140—148° 2.7 g Phenylacetaldehyddiacetat, Rückstand 4 g.

Die Ausbeute wurde nicht wesentlich geändert, wenn Eisessig zugegeben¹⁾, die Schwefelsäure-Menge noch weiter vermindert, die Standdauer verlängert, die Temperatur dabei auf 0° gehalten oder statt des Waschens mit Sodalösung direkt unter Zugabe der auf Schwefelsäure berechneten Menge Natriumacetat im Vakuum destilliert wurde.

Das Phenyl-acetaldehyd-diacetat siedet bei 147° (15 mm). Das Enolmonoacetat von Semmler siedet bei 121°. Der geringe Zwischenlauf (0.8 g), der dem Siedepunkte nach Monoacetat enthalten konnte, entfärbte nicht Brom, so daß also zu schließen ist, daß sich unter diesen Bedingungen Monoacetat überhaupt nicht bildet. Das bisher nicht beschriebene Diacetat besitzt einen sehr viel kräftigeren, an Rosen erinnernden Geruch, als der freie Aldehyd oder das Monoacetat; es wurde zur Analyse noch einmal destilliert.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.9, H 6.3.

Gef. » 65.0, » 6.44.

Acetylbestimmung: 0.2803 g wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalihydrat in geringem Überschuß 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, bis der Titer unverändert blieb; gef. 96.84 % der berechneten Menge Essigsäure.

Der Rückstand (4 g), bei einer Badtemperatur bis 260° im Vakuum destilliert, lieferte ein gelbes, dickliches Destillat, das teilweise kristallisierte: es wurden daraus 1 g weiße Krystalle gewonnen und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Stark glänzende Blättchen.

$C_{20}H_{22}O_5$. Ber. C 70.1, H 6.4.

Gef. » 70.6, » 7.0.

Unter Zugabe von Benzol durch Kochen (1 Stunde) mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge verseift und zurücktitriert, ergaben 0.2016 g Sbst. 90.5 % des Titors, der sich für 2 Mol. Essigsäure auf $C_{20}H_{22}O_5$ berechnet. Der Körper ist demnach wohl als ein Diacetyl-anhydrid aus 2 Mol. Phenyl-acetaldehyd aufzufassen, entsprechend der Formel $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2 O$.

¹⁾ Vergl. die diesbez. Erörterungen bei Nef (Ann. d. Chem. **298**, 279 [1897]).

Die vorstehend mitgeteilten Versuche sind im Zusammenhang mit Arbeiten ausgeführt worden, für welche die Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie in dankenswerter Bereitwilligkeit Mittel zur Verfügung gestellt hat.

506. A. Wohl und Franz Koch: Über das Sulfanilid.

(Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin ist von Wenghöffer¹⁾, auf sekundäre, aromatische Amine von Robert Behrend²⁾ untersucht worden; beide stellten fest, daß sich aus den tiefdunklen, harzigen Reaktionsmassen nichts anderes als Chlorierungsprodukte der angewendeten aromatischen Basen isolieren lassen. Mit sekundären, aliphatischen Aminen dagegen hat Robert Behrend (loc. cit.), mit primärem, Franchimont³⁾ in normaler Reaktion symmetrisch substituierte Sulfamide erhalten, z. B. entsprechend der Gleichung:



Die Reaktion von Sulfurylchlorid auf die Chlorhydrate aliphatischer Amine lieferte Sulfaminsäurechloride, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, die dann mit Ammoniak wie mit Aminen der Fett- oder Benzolreihe zu unsymmetrisch substituierten Sulfamiden kombiniert werden konnten (R. Behrend). Auf einem ähnlichen Wege hat W. Traube⁴⁾ dann auch das symmetrische Diphenyl-sulfamid, das Sulfanilid, über das Phenyl-sulfaminsäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, dargestellt, das aus phenyl-sulfaminsaurem Kalium mit Phosphorchloriden erhalten worden war. Daß der direkte Weg vom Sulfurylchlorid aus hier versagt, hat noch neuerdings gelegentlich einer auf Anregung von Michaelis unternommenen Arbeit Pflanz⁵⁾ bestätigt. Die Ursache liegt klar; die Dissoziation im Sinne der Gleichung $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, die das Sulfurylchlorid zu einem so vielfach verwendbaren Chlorierungsmittel macht, beherrscht das Reaktionsbild um so mehr, je leichter die anderen Reaktionsteilnehmer oder -erzeugnisse chloriert bzw. oxydiert werden. Man müßte aber doch die normale Säurechlorid-

¹⁾ Diese Berichte **10**, 441 [1876]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 448.

²⁾ Ann. d. Chem. **222**, 116 [1884].

³⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **3**, 417 [1884].

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 362 [1891].

⁵⁾ Inauguraldissertation, Rostock 1909.