

Über die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde und Ketone

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1909.)

I. Historisches und Ergebnisse.¹

1. Historisches.

Die Aldehyde können in ihrer Eigenschaft als Anhydride von $\omega\omega$ -Glykolen mit organischen Säuren drei Arten von Verbindungen geben:² 1. Monoester, entsprechend einer Anlagerung der freien Säure an den Aldehyd nach $XCOH + AcOH = XCH(OH)(OAc)$, wo Ac ein Säureradikal bedeutet; 2. Anhydride der Monoester, entsprechend einer Anlagerung einer Molekel des Säureanhydrids an zwei Molekeln Aldehyd nach $2 XCOH + Ac_2O = XCH(OAc) - O - CH(OAc)X$ oder auch nach Geuther³ einer Anlagerung des Aldehyds an den Diester; 3. Diester, entsprechend einer Anlagerung einer Molekel des Säureanhydrids an eine Molekel des Aldehyds nach $XCHO + Ac_2O = XCH(OAc)_2$.

Monoester sind, soviel mir bekannt, in der Literatur nicht beschrieben. Doch entsteht ein solcher (das Monobenzoat des Nitroopiansäuremethylesters) nach einem noch unveröffentlichten Versuche von Dr. Noe L. Müller bei der Einwirkung

¹ Von Rud. Wegscheider.

² Über Abkömmlinge von Aldehyden und organischen Säuren, die der Enolform der Aldehyde entsprechen, siehe Semmler, Ber. Deutsch. ch. G., **42**, 584, 962, 1161, 2014 (1909).

³ Lieb. Ann., **245**, 102 (1888).

von Benzoesäureanhydrid und Salpetersäure auf Opiansäure-*n*-methylester. Die Monoester unterscheiden sich von den Enol-estern durch den Mehrgehalt von H_2O .

Anhydride der Monoester (Alkylidenoxyacylate) der Äthylidenreihe sind von Geuther¹ aus *s*-Dichloräther und den Natrium- oder Bleisalzen der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Bernstein- und Benzoesäure, ferner durch Verdrängung der Acetylgruppen des Äthylidenoxyacetats durch Buttersäureanhydrid dargestellt worden. Einen hierhergehörigen Stoff der Methylenreihe, den Essigsäuredioxymethyläther $O(CH_2-O-COCH_3)_2$, haben Grassi und Maselli² aus *s*-Dichlormethylal und Natriumacetat, sowie Descudé³ aus Trioxymethylen und Essigsäureanhydrid erhalten.

Am bekanntesten sind die **Diester** der $\omega\omega$ -Glykole (Alkyliden- oder Aldehyddiacylate⁴), deren erste Vertreter ungefähr gleichzeitig von Wicke⁵ (Benzylidendiacetat und *-i*-valerat) und Engelhardt⁶ (Benzylidendibenzoat⁷) erhalten wurden. Seither ist eine größere Anzahl hierhergehöriger Stoffe dargestellt worden, und zwar meistens Acetate. Abkömmlinge anderer Säuren sind nur in geringer Anzahl untersucht worden.⁸

Die Darstellungsmethode von Wicke und Engelhardt bestand in der Einwirkung der Silbersalze der Säuren auf die Chloride $XCCl_2H$. Sie ist seither öfter angewendet worden.

¹ Lieb. Ann., 226, 223 (1884).

² Jahresber. f. 1898, 1244.

³ Ann. chim. phys. (7), 29, 510 (1903).

⁴ Bezüglich der Benennung vgl. Wegscheider und Müller, Monatshefte für Chemie, 29, 733 (1908).

⁵ Ann. Chem. Pharm., 102, 366 (1857).

⁶ Jahresber. f. 1857, 471.

⁷ Wicke hat auch diesen Körper darzustellen versucht, aber nicht in reinem Zustand erhalten.

⁸ Siehe z. B. Geuther, Ann. Chem. Pharm., 106, 251 (1858) (Versuch zur Darstellung von Äthylidendibenzoat); Guthrie und Kolbe, Ann. Chem. Pharm., 109, 299 (1859) (Valeraldibenzoat); Tütscheff, Ann. Chem. Pharm., 109, 368 (1859) (Cumylidendibenzoat); Rübencamp, Lieb. Ann., 225, 275 ff. (1884) (Äthylidendipropionat, -butyrat und *-i*-valerat, sowie gemischte Ester); Descudé, Jahresber. f. 1901, 1191 (Methylendibenzoat); Gabutti, Jahresb. f. 1900, 632 (Chloracetate).

In vereinzelt Fällen wurde sie etwas abgeändert. So hat Butlerow¹ statt des Alkyliidenchlorids das Alkyliidenjodid verwendet, Bodroux² statt des Silbersalzes das Bleisalz (in der Form von Bleioxyd und Eisessig). Auwers und Burrows³ haben die Alkyliidenbromide auf Natriumacetat einwirken lassen. Auch die bei stufenweisem Verlaufe der Reaktion denkbaren Zwischenprodukte $XCHCl(OAc)$, die durch Einwirkung der Säurechloride auf die Aldehyde oder durch Chlorieren von Säureestern erhalten worden sind, liefern bei der Einwirkung der Kalium-⁴ oder Silbersalze⁵ der Säuren Diester der Aldehyde. Letztere Methode eignet sich auch, um gemischte Diester darzustellen.⁶

In vereinzelt Fällen sind die Diester auch erhalten worden, wenn man nicht das Chlorid des Aldehyds mit dem Salz der Säure, sondern das Chlorid der Säure mit dem Aldehyd nach $XCHO + H_2O + 2AcCl = XCH(OAc)_2 + 2HCl$ oder nach Descudé⁷ bei Formaldehyd nach $3CH_2O + 2AcCl = CH_2(OAc)_2 + ClCH_2-O-CH_2Cl$ zur Einwirkung brachte. So konnte Franchimont⁸ aus den Einwirkungsprodukten von Acetylchlorid auf Aldehyd oder Paraldehyd Äthylidendiacetat herausfraktionieren. Delacre⁹ hat bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dichloraldehydhydrat Dichloraldehyddiacetat vom Schmelzpunkt 52° und Siedepunkt 220 bis 222° erhalten (allerdings nur einmal, während die übrigen Versuche eine bei 180 bis 230° siedende Flüssigkeit gaben). In etwas größerem Umfang ist diese Reaktion (unter Mitbenutzung von Chlorzink) von Descudé¹⁰ angewendet worden.

Dagegen ist eine andere Methode sehr häufig angewendet worden, nämlich die direkte Anlagerung von Säureanhydrid an

¹ Ann. Chem. Pharm., 107, 111 (1858).

² Jahresber. f. 1899, 1713.

³ Ber. Deutsch. ch. G., 32, 3034 (1899).

⁴ Henry, Ber. Deutsch. ch. G., 6, 741 (1873); R. Schiff, Ber. Deutsch. ch. G., 9, 305 (1876); vgl. auch Descudé, Jahresber. f. 1901, 1191.

⁵ Rübenkamp, Lieb. Ann., 225, 275 (1884).

⁶ Rübenkamp, Lieb. Ann., 225, 281 (1884); Descudé, Chem. Centr., 1902, I, 975.

⁷ Chem. Centr., 1902, I, 1319.

⁸ Rec. trav. chim., 1, 248 (1882).

⁹ Jahresber. f. 1887, 1596.

¹⁰ Jahresber. f. 1901, 1191; Chem. Centr., 1902, I, 974; Ann. chim. phys. (7), 29, 501 (1903).

den Aldehyd. Der erste, welcher Diester nach dieser Methode darstellte, war Geuther.¹ Er verwendete Essigsäureanhydrid. Zwar gibt er auch an, daß sich Aldehyd mit den Anhydriden der Benzoesäure und Bernsteinsäure zu verbinden scheint, hat aber Reaktionsprodukte nicht isoliert. Auch seither ist die Methode fast nur zur Darstellung von Acetaten verwendet worden; doch haben Guthrie und Kolbe² Valeraldibenzoat aus Valeral und Benzoesäureanhydrid bei 260°, Descudé³ Methylendibenzoat aus Trioxymethylen und Benzoesäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink erhalten.

Guthrie und Kolbe haben auch den Ersatz des Säureanhydrids durch die Säure selbst versucht und gefunden, daß Valeral mit Essigsäure bei 200° Valeraldiacetat gibt.⁴ Ferner hat Gabutti⁵ aus Chloral und den chlorierten Essigsäuren bei Gegenwart ihrer Natriumsalze durch Kochen die entsprechenden Ester des Chloralhydrats gewonnen. Dagegen erhielt Geuther⁶ aus Eisessig und Aldehyd keine Verbindung.

Daß auch polymerisierte Aldehyde mit Säureanhydriden reagieren, ist mehrfach beobachtet worden.⁷

Die Bildung der Diester aus Aldehyden und Essigsäureanhydrid erfordert meist eine hohe Temperatur (150° und darüber). Zwar tritt bei viel niedrigeren Temperaturen eine langsame Einwirkung ein. Dies ist z. B. für die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd von Nef,⁸ sowie Freer und Novy⁹ bemerkt worden. Aber eine rasche und glatte Bildung des Benzylidendiacetats ist nur bei 150° und darüber zu erreichen.¹⁰

¹ Ann. Chem. Pharm., 106, 249 (1858).

² Ann. Chem. Pharm., 109, 299 (1859).

³ Jahresber. f. 1901, 1191.

⁴ Ann. Chem. Pharm., 109, 299 (1859).

⁵ Jahresber. f. 1900, 632.

⁶ Ann. Chem. Pharm., 106, 251 (1858).

⁷ Vgl. Franchimont, Rec. trav. chim., 1, 248 (1882).

⁸ Lieb. Ann., 298, 277 (1897).

⁹ Jahresber. f. 1902, 1535.

¹⁰ Geuther, Ann. Chem. Pharm., 106, 251 (1858); Hübner, Z. f. Ch., 1867, 277; Perkin, Ann. Chem. Pharm., 146, 373 (1868); Nef, Lieb. Ann., 298, 278 (1897).

Auch bei vielen anderen Aldehyden ist eine hohe Einwirkungstemperatur erforderlich, wie sowohl aus den Darstellungsvorschriften als auch insbesondere aus einzelnen Angaben über das Ausbleiben der Reaktion hervorgeht. So fanden V. Meyer und Dulk,¹ daß Chloral und Essigsäureanhydrid bei gelindem Erwärmen nicht reagieren. Dagegen gibt allerdings Gabutti² an, daß wasserfreies Bromal und Essigsäureanhydrid sich schon in der Kälte vereinigen. Franchimont³ konnte aus Paraldehyd und Essigsäureanhydrid das Äthylidendiacetat bei 160 bis 170° nicht in guter Ausbeute erhalten, wohl aber bei 180°; dabei kann freilich die Notwendigkeit der Depolymerisierung eine Rolle spielen. Auwers und Burrows⁴ haben gefunden, daß im Tribrom-*m*-dibrommethyl-*p*-oxybenzaldehyd bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid nur das phenolische Hydroxyl acetyliert wird.

Indes gibt es einige Gruppen von Aldehyden, bei denen die Diacetate bei niedrigerer Temperatur erhalten werden können.

Das ist der Fall bei den Aldehyden $X-CH=CH-CHO$. So erhielten Hübner und Geuther⁵ das Akroleindiacetat bei 100°, Lagermark und Eltekow⁶ das Krotonaldehyddiacetat bei 130°, Thiele und Meisenheimer⁷ das Zimtaldehyddiacetat durch Kochen im offenen Gefäß. Vielleicht gehört auch hierher, daß Wurtz⁸ einen als Krotonaldehyddiacetat angesprochenen Körper aus Aldol und Essigsäureanhydrid am Wasserbad erhielt.

Ferner werden aromatische Oxyaldehyde (unter gleichzeitiger Acetylierung ihrer Hydroxylgruppe) und ihre Acetylderivate durch bloßes Kochen mit Essigsäureanhydrid (wodurch allerdings je nach den Mengenverhältnissen erheblich über 140° liegende Temperaturen erreicht werden können) in die Diacetate übergeführt.⁹ Die Natriumverbindung des Dibromsalizylaldehyds erhitzt sich nach Simonis und Wenzel¹⁰ mit Essigsäureanhydrid von selbst unter Bildung des Triacetats.

¹ Ann. Chem. Pharm., 171, 73 (1874).

² Jahresber. f. 1900, 770.

³ Rec. trav. chim., 1, 248 (1882).

⁴ Ber. Deutsch. ch. G., 32, 3038 (1899).

⁵ Ann. Chem. Pharm., 114, 47 (1860).

⁶ Ber. Deutsch. ch. G., 12, 694 (Korr.) (1879).

⁷ Lieb. Ann., 306, 253 Anm. (1899).

⁸ J. pr. Ch. (2), 5, 459 (1872).

⁹ Tiemann und Herzfeld, Ber. Deutsch. ch. G., 10, 65 (1877); Schotten, Ber., 11, 786 (1878); Tiemann und Parrisius, Ber., 13, 2375 (1880) (die Autoren sprechen sogar bloß von Digerieren); Tiemann und Müller, Ber., 14, 1995 (1881); Tiemann und Ludwig, Ber., 15, 2047 (1882). Der abweichende Befund von Auwers und Burrows gehört vielleicht zu den Fällen von »sterischer Hinderung«.

¹⁰ Ber. Deutsch. ch. G., 33, 1964 (1900).

Auch bei manchen anderen aromatischen Aldehyden tritt die Diacetatbildung ungewöhnlich leicht ein. So erhitzt sich nach Hanzlik und Bianchi¹ *m*-Nitro-*p*-Toluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid von selbst bis zum Sieden unter Bildung des Diacetats. Gegen die Annahme, daß diese Erscheinung auf die Nitrogruppe zurückzuführen sei, spricht ein Befund von Auwers und Bondy.² Denkbar wäre es immerhin, daß hier die unbeabsichtigte Abwesenheit eines Katalysators eine Rolle gespielt hat.

Jedenfalls machen die vorliegenden Beobachtungen den Eindruck, daß in der Regel negativierende Gruppen die Anlagerungsfähigkeit der Aldehydgruppe für Säureanhydride erhöhen.

Der Umstand, daß bei vielen Aldehyden für die Anlagerung der Säureanhydride eine hohe Temperatur (nötigenfalls Erhitzen im Einschmelzrohr) erforderlich ist, hat dazu geführt, daß auch Katalysatoren zur Beschleunigung der Anlagerung verwendet wurden. Als ausgezeichnete Katalysator für Acetylierungen mit Essigsäureanhydrid im allgemeinen hat sich die zuerst von Franchimont³ angewendete Schwefelsäure bewährt. Skraup⁴ hat gezeigt, daß die Anwendung sehr kleiner Mengen genügt. Daß Schwefelsäure auch die Benzoylierungen mit Benzoesäureanhydrid beschleunigt, hat die Firma Merck in einem Patent mitgeteilt.⁵ Auf einen Aldehyd wurde die Acetylierung mit Schwefelsäure wahrscheinlich zuerst von Groenewold⁶ angewendet, und zwar auf das Aloin. Doch ist es zweifelhaft, ob er Acetylierung der Aldehydgruppe erreicht hat, zumal sein Hexaacetat von Léger nicht wiedererhalten wurde. Dann hat Thiele⁷ die Methode beim Terephtaldehyd angewendet und das Tetraacetat erhalten. Seither ist das Verfahren wiederholt zur Darstellung der diacetylierten aromatischen Aldehyde angewendet worden.⁸ Die Bildung von

¹ Ber. Deutsch. ch. G., 32, 2286 (1899).

² Ber. Deutsch. ch. G., 37, 3915 (1904).

³ Ber. Deutsch. ch. G., 12, 1941 (1879).

⁴ Monatshefte für Chemie, 19, 458 (1898).

⁵ Chem. Zentr., 1899, II, 927.

⁶ Arch. Pharm., 228, 124 (1890).

⁷ Ber. Deutsch. ch. G., 31, 1249 (1898).

⁸ Freyss, Bull. soc. ind. Mulhouse, 69, 47 (1899) (das Prinzip der Methode wurde schon 1896 von den Fabriques de produits chimiques de Thann in

Diacetaten nach dieser Methode diene auch als Mittel, um die Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit Chromtrioxyd bei der Aldehydstufe zum Stillstand zu bringen, indem bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure oxydiert wurde;¹ hierdurch werden aromatische Kohlenwasserstoffe direkt in die Aldehyddiacetate verwandelt.

Auf Aldehyde der Fettreihe wurde die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nur von Freyss² beim Valeral und von Schmalzhofer³ beim Acetpropionaldol angewendet. Ersterer erhielt das Aldehyddiacetat, letzterer dagegen nur Acetylierung der alkoholischen Hydroxylgruppe.

Inwieweit die Schwefelsäure durch andere Säuren ersetzt werden kann, ist noch kaum untersucht. Daß bei der Acetylierung des Pyrogallols die Schwefelsäure durch andere starke Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure) ersetzt werden kann, ist von Lederer⁴ angegeben worden. Für die Darstellung der Aldehyddiacetate ist aber bisher außer Schwefelsäure nur Salpetersäure angewendet worden, und zwar von Wegscheider und Müller, die aus Opiansäure *n*-estern mit Essigsäureanhydrid und Salpetersäure unter gleichzeitiger Nitrierung Nitroopiansäure-*n*-esterdiacetate erhielten.⁵ Vielleicht gehört auch die Beobachtung von Komnenos⁶ hierher, daß aus Paraldehyd, Essigsäureanhydrid und Malonsäure Äthylidendiacetat entsteht.

Nef⁷ hat angegeben, daß bei der Bildung von Benzylidendiacetat die Gegenwart von Essigsäure notwendig sei, und hierauf eine Theorie der Reaktion gegründet.⁸ Diese Wirk-

einem Pli cacheté niedergelegt); Baur-Thurgau und Bischler, Ber. Deutsch. ch. G., 32, 3648 (1899) (dazu die Berichtigung der Analysen, Ber., 33, 607 [1900]); Thiele und Winter, Lieb. Ann., 311, 355 ff. (1900); Thiele und Eichwede, Lieb. Ann., 311, 367 (1900); Rogow, Ber. Deutsch. ch. G., 34, 3883 (1901), 35, 1962 (1902); Auwers und Bondy, Ber. Deutsch. ch. G., 37, 3915 (1904); Blanksma, Chem. Zentr., 1909, II, 1219 (nach Abschluß der folgenden Versuche erschienen; enthält auch Furfurolerivate).

¹ Thiele und Winter, Lieb. Ann., 311, 353 (1900); Farbfabriken vormals Bayer, Chem. Zentr., 1901, II, 70.

² Bull. soc. ind. Mulhouse, 69, 44 (1899).

³ Monatshefte für Chemie, 21, 677 (1900).

⁴ Chem. Zentr., 1901, II, 903.

⁵ Monatshefte für Chemie, 29, 732, 740 (1908).

⁶ Lieb. Ann., 218, 148 (1883).

⁷ Lieb. Ann., 298, 277, 279 (1897)

⁸ Vgl. dazu Freer und Novy, Chem. Zentr., 1902, I, 930.

samkeit der Essigsäure könnte wohl nicht der der starken anorganischen Säuren an die Seite gestellt werden, da andere schwache Säuren ohne Wirkung sind, wie im folgenden mitgeteilt wird.

Eine katalytische Wirksamkeit bei der Bildung der Aldehyddiacylate aus Aldehyden und Säureanhydriden ist ferner noch festgestellt worden für manche Metalle¹ und für Chlorzink.² Auch Natriumacetat ist zugesetzt worden;³ doch wurden die Acetylierungen unter Bedingungen durchgeführt, die nach den vorliegenden Analogien auch ohne Natriumacetat zur Darstellung des Diacetats genügt hätten. Es ist daher eine katalytische Wirksamkeit des Natriumacetats nicht nachgewiesen. Dasselbe gilt von dem zu anderen Zwecken erfolgten Zusatz anderer organischer Natriumsalze bei der Darstellung des Cinnamylidendiacetats⁴ und Chloraldiacetats.⁵

Bei dieser Sachlage schien die Darstellung der Aldehyddiacylate noch einer weiteren Bearbeitung bedürftig. Die vorzügliche Methode der Veresterung mit Schwefelsäure ist nur zur Darstellung der Acetate der Aldehyde verwendet worden, und zwar überwiegend zur Darstellung jener Diacetate, welche sich auch ohne Katalysator verhältnismäßig leicht bilden.⁶ Es war daher insbesondere zu untersuchen, ob auch Aldehyde der Fettreihe (namentlich gesättigte) durch Essigsäureanhydrid

¹ Freer und Novy, Chem. Zentr., 1902, I, 930.

² Descudé, Jahresb. f. 1901, 1191; Chem. Zentr., 1902, II, 934; Ann. chim. phys., (7), 29, 486 (1903); Douglas J. Law, Chem. Zentr., 1908, I, 1831. Daß Chlorzink bei anderen Acetylierungen wirkt, ist schon von Franchimont (Ber. Deutsch. ch. G., 12, 2059 [1879]) beobachtet worden (weitere Literatur siehe bei H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 2. Aufl., p. 506).

³ Kauffmann, Ber. Deutsch. ch. G., 16, 683 (1883); Hanzlik und Bianchi, Ber., 32, 2286 (1899). Auch bei dem Versuche von Simonis und Wenzel (Ber., 33, 1964 [1900]) konnte sich Natriumacetat bilden.

⁴ Rebuffat, Jahresb. f. 1890, 1790.

⁵ W. A. Noyes und Doughty, Chem. Zentr., 1906, I, 131.

⁶ Daß die Tendenz zur Bildung der Ester von Aldehydhydraten bisweilen ziemlich gering ist, geht aus einer Beobachtung von Wohl und Roth (Ber. Deutsch. ch. G., 40, 215 [1907]) hervor, die Dichloracetal durch die berechnete Menge Benzoesäureanhydrid unter erheblichem Zusatz von Schwefelsäure in Dichloraldehyd und Benzoesäureester umwandeln konnten.

und Schwefelsäure leicht acetyliert werden können und ob Abkömmlinge anderer Säuren in ähnlicher Weise erhältlich sind.

Endlich war es von Interesse, die Methode auf die Ketone anzuwenden. Versuche, die Anlagerungsprodukte von organischen Säureanhydriden an Ketone darzustellen, scheinen bisher immer erfolglos gewesen zu sein. Beispielsweise gibt Aceton mit Essigsäureanhydrid bei 210° nach Geuther¹ keine Verbindung. Spring² hat bei der Einwirkung von Silberacetat auf 2,2-Dichlorpropan bei Gegenwart von Alkohol nicht Acetondiacetat, sondern Aceton, Essigäther, Essigsäure und Essigsäureanhydrid erhalten.

2. Versuchsergebnisse über die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Im folgenden ist die Darstellung von über 20 Diestern von Aldehydhydraten beschrieben. Von Säureanhydriden wurden außer Essigsäureanhydrid auch die Anhydride der Propionsäure, Monochloressigsäure und Benzoesäure mit Erfolg verwendet. Das Verfahren scheint also allgemeiner Anwendung fähig zu sein. Es versagte nur beim Citronellal, weil dieser Aldehyd durch Säuren außerordentlich leicht verändert wird. Zwar ist auch die Darstellung des Äthyliden- und Önanthylidendibenzoats auf diesem Wege bisher nicht gelungen, aber wahrscheinlich nur, weil die Schwierigkeit der Reinigung noch nicht überwunden wurde.

Neu dargestellt wurden bei dieser Gelegenheit die Diacetate des Propion-, *i*-Butyr- und Önanthaldehyds,³ Benzylidendipropionat, ferner die Dibenzoate des Acetaldehyds, Chlorals, der drei Nitrobenzaldehyde und des Zimtaldehyds.

Die Veresterung der Aldehyde unter Zusatz von Schwefelsäure liefert ganz überwiegend Diester. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei höherer Temperatur (eventuell unter Zusatz von Natrium-

¹ Ann. Chem. Pharm, 106, 252 (1858).

² Ber. Deutsch. ch. G., 14, 759 (1881).

³ Letzterer wurde ungefähr gleichzeitig auch von Semmler erhalten (Ber. Deutsch. ch. G., 42, 1162 [1909]).

acetat), welche nach den erwähnten Arbeiten Semmler's bei den dazu befähigten Aldehyden überwiegend Ester der Enolform liefert.

Die Ausbeuten sind bei den Diestern der aromatischen Aldehyde und des Chlorals sehr gut (meist nahezu theoretisch), und zwar nicht bloß bei der Darstellung der Acetate, sondern auch bei der der Benzoate. Auch Methylendibenzoat wurde mit 66% der theoretischen Ausbeute erhalten. Dagegen sind die Ausbeuten bei den Diacetaten und Dipropionaten fetter Aldehyde geringer; sie scheinen mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Aldehydmolekel zuzunehmen.

Ob es sich bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde bei Gegenwart von Schwefelsäure um Gleichgewichte handelt, die bisweilen bei recht unvollständigem Umsatz liegen und vielleicht auch von der Katalysatormenge abhängen, läßt sich vorerst nicht sagen. Manches spricht für eine derartige Annahme. So wird Benzylidendiacetat, welches sich nach dem im folgenden mitgeteilten Versuch aus Benzaldehyd und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure fast quantitativ bildet, nach Nef¹ durch kalte konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure in Benzaldehyd und Essigsäure gespalten; vielleicht wirkt aber bei dieser Spaltung Wasser mit. Übrigens kann nach den vorliegenden Angaben nicht behauptet werden, daß alle Diester von Aldehyden durch konzentrierte Säuren leicht gespalten werden. Zwar wird nach Perkin² sein »Salicylaldehyddiacetat« durch kalte Salpetersäure unter Bildung von Salicylaldehyd gespalten. Dagegen teilen Baur-Thurgau und Bischler in einer allerdings von Fehlern nicht freien Niederschrift³ mit, daß Butylxylylaldehyddiacetat sich ohne Abspaltung der Acetylgruppen nitrieren lasse. Descudé⁴ konnte Methylendibenzoat in rauchender Salpetersäure lösen und daraus durch Wasser unverändert ausfällen, während Schwefelsäure verseifte.

Schlechte Ausbeuten können übrigens auch durch Zersetzung beim Destillieren entstehen; auch ist nicht ausgeschlossen, daß die im folgenden angegebenen Ausbeuten bei Aldehyden der Fettreihe noch wesentlich verbessert werden können.

Die näheren Bedingungen der Darstellung der Diester müssen je nach der Art der reagierenden Stoffe etwas ver-

¹ Lieb. Ann., 298, 279 (1897).

² Ann. Chem. Pharm., 146, 372 (1868).

³ Ber. Deutsch. ch. G., 32, 3648 (1899); vgl. die Korrektur dazu, Ber., 33, 607 (1900).

⁴ Ann. chim. phys. (7), 29, 531 (1903).

schieden gewählt werden. So ist bei der Acetylierung polymerisierter Aldehyde bisweilen (z. B. beim Trioxymethylen) höhere Temperatur vorteilhaft, ebenso fast durchwegs bei der Darstellung der Dibenzoate. Bei Aldehyden, welche durch Schwefelsäure leicht verändert (Acetaldehyd, Zimtaldehyd) werden, darf (wenigstens anfangs) nur sehr wenig Schwefelsäure zugefügt werden. Die Darstellung der Dibenzoate erfordert dagegen in der Regel einen etwas größeren Zusatz von Schwefelsäure.

Durch Eisessig läßt sich das Essigsäureanhydrid bei Acetylierungen mit Schwefelsäure nicht ersetzen, wie ein im folgenden mitgeteilter Versuch zeigt.

3. Zur Theorie der Darstellung der Aldehyddiester mit Säuren.

Daß mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß starke Säuren auf die Diester spaltend wirken, ist bereits im vorigen Abschnitt erwähnt worden.

Über die Rolle der Schwefelsäure läßt sich kaum etwas Sicheres sagen. Thiele und Winter¹ glauben, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf der Bildung gemischter Anhydride beruhe, und begründen dies mit der starken Erwärmung beim Mischen von Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure. Diese Begründung ist unzureichend.

Das gemischte Anhydrid existiert allerdings.² Aber gegen die Annahme, daß es bei der Veresterung der Aldehyde eine ausschlaggebende Rolle spiele, spricht der Umstand, daß die Schwefelsäure durch andere starke anorganische Säuren, z. B. Chlorwasserstoff (und zwar sogar in Form ihrer konzentrierten wässerigen Lösung) ersetzt werden kann. Das gemischte Anhydrid wäre in letzterem Falle das Acetylchlorid. Ob sich das Acetylchlorid unter den Versuchsbedingungen mit einer zur Erklärung der katalytischen Wirkung ausreichenden

¹ Lieb. Ann., 311, 341 (1900).

² Vgl. Stillich, Ber. Deutsch. ch. G., 38, 1241 (1905).

Geschwindigkeit bildet, ist sehr zweifelhaft.¹ Fertig gebildetes Acetylchlorid lagert sich aber an Aldehyde unter Bildung der Acetate monochlorierter einwertiger Alkohole an und gibt Aldehyddiacetate nur als Nebenprodukt. Somit ist es kaum möglich, dem Acetylchlorid bei der Bildung der Aldehyddiacetate mit Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff eine Rolle zuzuschreiben, ebenso wie die Hypothese der Säurechloridbildung zur Erklärung der Esterbildung aus Säure und Alkohol mit Chlorwasserstoff unbrauchbar ist.² Aus Analogiegründen wird man daher auch bei anderen die Bildung der Aldehyddiacetate befördernden Säuren die Erklärung durch intermediäre Bildung gemischter Anhydride nicht für wahrscheinlich halten können.

Katalytisch wirksam sind nach den im folgenden mitgeteilten Versuchen die untersuchten starken anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure) mit Ausnahme der schwefligen Säure. Diese Ausnahme ist begreiflich, da die schweflige Säure sich an die Aldehydgruppe leicht anlagern kann und auch in anderen Fällen³ Reaktionen der Aldehydgruppe beeinträchtigt.

Von den untersuchten organischen Säuren ist Oxalsäure wirksam, die anderen dagegen (darunter die recht starke 3-Nitrophtalsäure) nicht. Dies ist auffällig, weil nach einem schon erwähnten Versuche von Komnenos die wesentlich schwächere Malonsäure wirksam zu sein scheint. Daß die katalytische Wirkung der Säuren nicht ihrer Stärke in wässriger Lösung parallel geht, zeigt sich vor allem beim Vergleich der anorganischen und organischen Säuren. Denn Phosphorsäure mit der Dissoziationskonstante $0\cdot009$ ⁴ wirkt sehr gut, 3-Nitrophtalsäure mit der größeren Dissoziationskonstante $0\cdot012$ ⁵ ist wirkungslos. Nichtsdestoweniger ist es wahrscheinlich, daß eine Wirkung der Wasserstoffionen vorliegt, nicht bloß

¹ Gal (Jahresb. f. 1862, 239) hat Acetylchlorid aus Essigsäureanhydrid durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff bei 100° dargestellt.

² Vgl. u. a. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 136, 143 (1895).

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 258, 263 (1892).

⁴ Rothmund und Drucker, Z. f. physik. Ch., *46*, 850 (1903).

⁵ Ostwald, Z. f. physik. Ch., *3*, 377 (1889).

darum, weil die Reihenfolge der Stärke der Säuren in Essigsäureanhydrid eine andere sein kann als in Wasser, sondern hauptsächlich, weil jene Säuren, welche trotz ihrer Stärke unwirksam sind (3-Nitroptalsäure, Weinsäure) unter den Versuchsbedingungen in Anhydride übergehen können; dann tritt aber statt der starken Säure die schwache Essigsäure auf. Die Annahme, daß eine Wasserstoffionenwirkung vorliegt, wird auch durch eine Analogie gestützt. Smith und Orton¹ haben nämlich gefunden, daß die katalytische Wirkung anorganischer Säuren auf die Acetylierung des Tribromphenols ihrer Stärke proportional ist.

4. Verhalten der Diester der Aldehydhydrate.

Die Schmelz- und Siedepunkte bieten manche Unregelmäßigkeit.

Während die Diacetate der fetten Aldehyde vom Äthylidendiacetat aufwärts normale Siedepunktdifferenzen zeigen, siedet das Methylidendiacetat etwas höher als das Äthylidendiacetat. Sein Siedepunkt würde normal sein, wenn es das niedere Homologe des Äthylenglykoldiacetats wäre. Eine ähnliche Unregelmäßigkeit zeigt sich übrigens in der Reihe der $\alpha\beta$ -Glykoldiacetate, da für Äthyl- und Propylenglykoldiacetat ungefähr gleiche Siedepunkte gefunden wurden. In beiden Fällen bewirkt der Eintritt von Methyl an einem hydroxylierten Kohlenstoffatom nicht die normale Siedepunktserhöhung, sondern wirkt so, als wenn durch den Eintritt des Methyls eine verzweigte Kette entstünde. Auch die zu kleine Siedepunktdifferenz zwischen Methyl- und Äthylalkohol kann in diesem Zusammenhang angeführt werden.

Diese Anomalie bewirkt auch, daß die im Handbuch von Beilstein² gegebene Regel, daß die Ester der Aldehyde niedriger sieden als die isomeren Glykolester, bisweilen nahezu ungültig wird (Propylidendiacetat 184 bis 185°, Propylenglykoldiacetat 186°).

Ferner ist zu erwähnen, daß von den drei Nitrobenzylidendiacetaten die *o*-Verbindung den höchsten Schmelzpunkt hat.

¹ Chem. Zentr., 1909, II, 515.

² 3. Aufl., I., 909.

Es ist schon bekannt, daß manche Diester von Aldehyden durch heißes Wasser leicht verseift werden. So hat Perkin¹ Acetsalicylaldehyddiacetat durch Wasser bei 150°, Rebuffat² Cinnamylidendiacetat durch Wasserdampf, Schotten³ *p*-Methyl-*o*-Acetoxybenzylidendiacetat durch siedendes Wasser verseift. Dementsprechend haben sich auch die im folgenden untersuchten Beispiele (Benzyliden- und Propylidendiacetat) als durch heißes Wasser leicht verseifbar erwiesen.

Mit der Angreifbarkeit durch Wasser hängt es wohl auch zusammen, daß manche hierhergehörige Körper beim Aufbewahren zerfallen sind. So hat Nef⁴ beobachtet, daß Benzylidendiacetat bei viermonatlichem Liegen an der Luft teilweise zerfallen war. Die gelegentlich der vorliegenden Arbeit dargestellten Präparate (darunter auch Benzylidendiacetat) haben sich beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß als haltbar erwiesen, jedoch mit Ausnahme des Methylen- und Cinnamylidendiacetats, sowie des Chloral-bis-monochloracetats.

Die Dibenzoate der Aldehyde sind gegen kalte wässrige Kalilauge recht beständig, werden aber (soweit geprüft) durch verdünnte, heiße, weingeistige oder selbst wässrige Kalilauge rasch verseift. Von ersterem Verhalten wurde im folgenden häufig bei ihrer Isolierung, von letzterem bisweilen zur quantitativen Bestimmung der Benzoylgruppe Gebrauch gemacht.⁵

Was über die Verseifung durch Säuren bekannt ist, ist bereits im zweiten Abschnitt erwähnt.

Daß Diester der Aldehyde bei hohen Temperaturen in Aldehyd und Säureanhydrid zerfallen, ist bekannt. Zwar ist die Vermutung Geuther's,⁶ daß Äthylidendiacetat sich beim Destillieren zersetze, dadurch widerlegt, daß Franchimont⁷ seine

¹ Ann. Chem. Pharm., 146, 371; 148, 205 (1868).

² Jahresber. f. 1890, 1790.

³ Ber. Deutsch. ch. G., 11, 786 (1878).

⁴ Lieb. Ann., 298, 278 (1897).

⁵ Ältere Beobachtungen über das Verhalten der Dibenzoate gegen Alkali siehe bei Wicke, Ann. Chem. Pharm., 102, 370 (1857), und Tütscheff, Ann. Chem. Pharm., 109, 368 (1859).

⁶ Ann. Chem. Pharm., 106, 249 (1858).

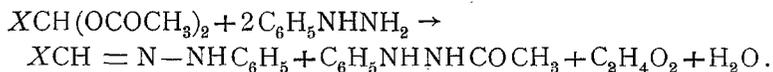
⁷ Rec. trav. chim., 1, 248 (1882).

Dampfdichte im Anilindampfe normal fand. Aber die Angaben über das Verhalten des Benzylidendiaceatats beim Destillieren,¹ wenn sie auch nicht völlig untereinander übereinstimmen, machen einen teilweisen Zerfall beim Destillieren wahrscheinlich. Ferner ist der Zerfall beim Erhitzen angegeben für Cumylidendiaceat,² Acetsalicylaldehyddiaceat,³ *i*-Amylidendiaceat⁴ und Önanthylidendiaceat.⁵ Wie aus dem Folgenden hervorgeht, tritt dieser Zerfall beim *o*-Nitrobenzylidendibenzoat besonders leicht (schon bei 100°) ein.

Chlorcalcium wirkt auf Äthylidendiaceat zersetzend. Zum Teil handelt es sich jedenfalls um eine katalytische Beschleunigung der Verseifung durch Wasser, da feuchtes Äthylidendiaceat beim Stehen mit Chlorcalcium seinen Geruch ändert. Es ist aber auch möglich, daß Chlorcalcium auch den Zerfall des Diaceatats beim Destillieren befördert, da der Nachweis der Zersetzungsprodukte durch eine Destillation eingeleitet wurde.

Einige der im folgenden erwähnten Aldehyddiacylate haben sich nach vorläufigen Versuchen, die Herr Hofrat Prof. Hans H. Meyer in seinem Laboratorium anstellen zu lassen die Güte hatte, als heftige Gifte erwiesen.

Phenylhydrazin zerlegt, wie im folgenden an den Diacetaten des Zimtaldehyds und des Acetaldehyds gezeigt wird, die Aldehyddiaceate unter Bildung des Aldehydphenylhydrazons und von *ab*-Acetylphenylhydrazin. Der Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die Säurereste der Ester der Aldehydhydrate können durch Behandeln mit kohlenstoffreicheren Säureanhydriden

¹ Wicke, Ann. Chem. Pharm., 102, 366 (1857); Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm., 146, 323 (1868); Perkin, Ann. Chem. Pharm., 146, 373 (1868); Nef, Lieb. Ann., 298, 278 (1897).

² Sieveking, Ann. Chem. Pharm., 106, 258 (1858).

³ Perkin, Ann. Chem. Pharm., 148, 205 (1868); Barbier, Bull. soc. chim. (2), 33, 55 (1880).

⁴ Freyss, Bull. soc. ind. Mulhouse, 69, 44 (1899).

⁵ Semmler, Ber. Deutsch. chem. G., 42, 1162 (1909).

ausgetauscht werden. Dies wurde durch Überführung des Äthyliden- und *p*-Nitrobenzylidendiacetats in die Dibenzoate gezeigt. Dagegen gelang der Austausch in umgekehrter Richtung, der am *o*-Nitrobenzylidendibenzoat versucht wurde, nicht. Ähnliches hat bereits Geuther an der Äthylidenoxyacetaten gefunden.

5. Acetylierung der Ketone.

Während alle Aldehyde, soweit sie nicht durch Schwefelsäure sehr leicht verändert werden, durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure leicht in Diacetate übergeführt werden, sind Versuche, Aceton, Acetophenon und Benzophenon zu acetylieren, erfolglos geblieben. Dies entspricht den älteren Befunden, denen gemäß Ketone weder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid noch durch Behandlung ihrer Dichloride mit Silberacetat Diacetate liefern. Es liegt also hier einer der wenigen wesentlichen Unterschiede zwischen Aldehyden und Ketonen vor. Mit dieser Aussage soll nicht ausgeschlossen werden, daß dieser Unterschied in einzelnen Fällen durch besondere Konstitutionseigentümlichkeiten verwischt werden kann.

Der hier angeführte Unterschied zwischen Aldehyden und Ketonen ist um so bemerkenswerter, als beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ohne Schwefelsäurezusatz (gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumacetat) kein ähnlich scharfer Unterschied zu bestehen scheint. Die Aldehyde geben hierbei nach Semmler, soweit sie dazu befähigt sind, Enolester. Daß das gleiche für Verbindungen gilt, die als zyklische Ketone aufgefaßt werden können (Phloroglucin usw.¹), ist schon lange bekannt. Neuerlich hat Hâncu² angegeben, daß auch Diäthyl- und Dipropylketon Enolester geben.³

II. Versuche.⁴

A. Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde mittels Schwefelsäure.

Die Reaktion vollzieht sich unter Selbsterwärmung. Diese Erwärmung beruht in der Hauptsache nicht auf einer Ein-

¹ Bezüglich zyklischer Monoketone vgl. Mannich, Ber. Deutsch. ch. G., 39, 1594 (1906); Mannich und Hâncu, Ber., 41, 564 (1908).

² Ber. Deutsch. ch. G., 42, 1052 (1909).

³ Vgl. aber dazu Ostrogovich, Ber. Deutsch. ch. G., 42, 3186 (1909).

⁴ Von Ernst Späth.

wirkung von Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid, wohl aber kann sie zum Teil durch einen Wassergehalt des Aldehyds hervorgerufen sein. Ein Versuch zeigte nämlich, daß Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zu reinem Essigsäureanhydrid keine mit der Hand merkbare Wärmeentwicklung gibt.¹ Setzt man jedoch zu diesem Gemisch einige Tropfen Wasser, so tritt explosionsartiges Aufzischen und starke Erhitzung ein. Bei Abwesenheit von Schwefelsäure reagieren bekanntlich Wasser und Essigsäureanhydrid ziemlich langsam. Die starke Wärmeentwicklung beruht also darauf, daß Schwefelsäure die Hydratisierung des Essigsäureanhydrids katalytisch beschleunigt.

1. Methylendiacetat.

Methylendiacetat ist von Butlerow² aus Methylenjodid und Silberacetat, von Henry³ aus Chlormethylacetat und Kaliumacetat, von Descudé⁴ aus Trioxymethylen und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink dargestellt worden. Butlerow beschreibt den Körper als eine öltartige Flüssigkeit von starkem Geruch, die gegen 170° siedet, Descudé als anfangs geruchlose, aber nach kurzer Zeit stark reizende Flüssigkeit vom Siedepunkt 170°.

Behufs Acetylierung des monomolekularen Formaldehyds wurden 18 g Trioxymethylen rasch destilliert und der Dampf in 90 cm³ Essigsäureanhydrid geleitet, welche mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt waren. Die vorgelegte Flüssigkeit erwärmte sich infolge der Kondensation der Dämpfe und wohl auch der eintretenden Reaktion. Die Einleitungsröhre verstopfte sich zeitweilig, da das Trioxymethylen zum Teil sublimierte, beziehungsweise der Formaldehyddampf sich zum Teil wieder zu Trioxymethylen kondensierte. Nach Beendigung der Destillation wurde das Gemisch 1½ Tage stehen gelassen, mit Wasser geschüttelt, das abgeschiedene Öl mit Chlorcalcium getrocknet, dann fraktioniert. Unter 745 mm Druck destillierten bei 169 bis 171° 13·8 g Methylendiacetat über (17% der theoretischen Ausbeute). Der

¹ Für andere Mengenverhältnisse vergl. Thiele und Winter, Lieb. Ann., 311, 341 (1900).

² Ann. Chem. Pharm., 107, 111 (1858); 111, 243 (1859).

³ Ber. Deutsch. ch. G., 6, 741 (1873).

⁴ Chem. Zentr., 1902, II, 934; Ann. chim. phys. (7), 29, 509 (1903).

Destillationsrückstand enthielt noch Trioxymethylen, denn bei weiterem Erhitzen trat intensiver Formaldehydgeruch auf und an den kälteren Teilen des Kolbens kondensierte sich Trioxymethylen.

Die schlechte Ausbeute rührt zum Teil wohl von der (beim Äthylidendiacetat nachgewiesenen) zersetzenden Wirkung des Chlorcalciums, hauptsächlich aber daher, daß der Formaldehyd sich unter dem Einfluß der Schwefelsäure¹ größtenteils wieder zu Trioxymethylen polymerisiert und daß letzteres mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nur langsam reagiert. Letzteres geht aus folgendem Versuch hervor.

5 g gewöhnliches Trioxymethylen² wurden mit 30 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Menge des ungelösten Trioxymethylens erschien nach dieser Zeit nicht wesentlich vermindert. Nun wurde kurze Zeit (behufs Entfernung der Schwefelsäure), aber nicht bis zur völligen Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser gewaschen, dann destilliert. Die Hauptmenge ging bei 140° über, nur eine geringe Menge Methylendiacetat bei 168 bis 170°. Bei einem anderen Versuch, bei welchem nur 2 Tage stehen gelassen wurde, wurde das Reaktionsprodukt bis zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mit Wasser geschüttelt; es blieb unverändertes Trioxymethylen zurück, welches durch den Schmelzpunkt (152°) und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Dagegen bietet die direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Trioxymethylen bei höherer Temperatur eine brauchbare Darstellungsmethode für Methylendiacetat, wenn auch die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurückblieb.

5 g Trioxymethylen wurden mit 30 *cm*³ Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure 3 Viertelstunden zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten trat völlige Lösung ein. Die erkaltete Lösung wurde behufs Entfernung der Schwefel-

¹ Vgl. Auerbach und Barschall, Chem. Zentr., 1907, II, 1734.

² Über die Reaktionsfähigkeit verschiedener Trioxymethylenproben siehe Descudé, Chem. Zentr., 1902, II, 934.

säure in natriumacetathaltiges Wasser eingetragen, gut umgeschüttelt und das Öl destilliert. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids gingen bei 168 bis 172° 5 g Methylendiacetat über (23% der theoretischen Ausbeute). Ein höher siedendes Öl blieb im Kolben zurück. Viertelstündiges Erwärmen auf 70 bis 80° gab eine wesentlich schlechtere Ausbeute (3·2 g Diacetat nur 5 g Trioxymethylen).

Bei längerem Aufbewahren im verstöpselten Gefäß schied sich aus dem Methylendiacetat Trioxymethylen ab und trat Geruch nach Essigsäure auf.

2. Äthylidendiacetat.

Äthylidendiacetat wurde von Geuther¹ und Franchimont² aus Aldehyd oder Paraldehyd und Essigsäureanhydrid bei 180°, von Komnenos³ aus denselben Reagenzien bei Gegenwart von Malonsäure im Wasserbad unter Druck, von Schiff⁴ aus Äthylidenacetochlorhydrin mit Kaliumacetat, von Franchimont auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Aldehyd oder Paraldehyd direkt, von Rübenkamp⁵ aus Äthylidenacetochlorhydrin und Silberacetat erhalten. Der Siedepunkt liegt nach Geuther bei 168·8° korr., nach Rübenkamp bei 168·4° korr., nach Franchimont bei 167° korr. (744 mm). Letzterer gibt (abweichend von Geuther) an, daß es einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch habe.

Behufs Darstellung des Diacetats mischte ich 16 g Acetaldehyd mit 80 cm³ Essigsäureanhydrid und fügte mit einem Glasstab eine Spur Schwefelsäure hinzu. Es trat Erwärmung ein, die durch Kühlung etwas gemäßigt wurde. Die Lösung blieb farblos. Nachdem die Mischung wieder erkaltet war, wurden noch 2 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt, worauf abermals Erwärmung eintrat. Nach 12 Stunden wurde in Wasser eingegossen, nach öfterem Umschütteln das Öl abgetrennt und destilliert. 19 g Äthylidendiacetat (36% der theoretischen Ausbeute) gingen bei 168° korr. (740 mm) über, ungefähr entsprechend der Angabe von Rübenkamp.

¹ Ann. Chem. Parm., 106, 249 (1858).

² Rec. trav. chim., 1, 248 (1882).

³ Lieb. Ann., 218, 148 (1883).

⁴ Ber. Deutsch. ch. G., 9, 305 (1876).

⁵ Lieb. Ann., 225, 275 (1884).

0·1896 *g* gaben 0·3420 *g* CO₂, 0·1233 *g* H₂O. Gef. C 49·18, H 7·28⁰/₁₀;
ber. für C₆H₁₀O₄ C 49·28, H 6·90⁰/₁₀.

Es ist schädlich, gleich am Anfang eine etwas größere Schwefelsäuremenge (z. B. zwei bis drei Tropfen für 10 *g* Aldehyd und 40 *cm*³ Anhydrid) zuzugeben. Dabei tritt Dunkelfärbung und starke Verharzung ein. Bei diesem Versuche wurde geprüft, ob etwa durch Kondensation von Aldehyd mit Essigsäureanhydrid Krotonsäure entstanden sei, aber mit negativem Erfolg.¹ Auch ist es schädlich, das mit Wasser abgeschiedene Produkt mit Chlorcalcium zu trocknen. Bei einem derartigen Versuche wurde gar kein Diacetat erhalten. Daß wirklich die Anwendung des Chlorcalciums die Ursache des Mißerfolges war, ergibt sich aus folgendem Versuche.

Feuchtes Äthylidendiacetat wurde mit wasserfreiem Chlorcalcium einige Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit, deren Geruch sich verändert hatte, wurde fraktioniert. Dabei ging die Hälfte unter 150° über; die andere Hälfte war unverändertes Diacetat. Die niedrig siedenden Anteile wurden durch Schütteln mit Wasser in Essigsäure und eine ungelöst bleibende Flüssigkeit zerlegt, die sich durch den Siedepunkt (123°) als Paraldehyd erwies.

Auch Paraldehyd gibt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Äthylidendiacetat, aber in schlechterer Ausbeute.

Zur Mischung von 7 *g* Paraldehyd und 35 *cm*³ Essigsäureanhydrid wurden einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde heiß und bräunte sich schwach. Nach 2 Tagen wurde mit natriumacetathaltigem Wasser geschüttelt und das übrigbleibende Öl destilliert. Zuerst ging etwas Essigsäure, dann Paraldehyd und Essigsäureanhydrid über, schließlich bei 165 bis 168° (740 *mm*) 5·1 *g* Äthylidendiacetat (22⁰/₁₀ der theoretischen Menge).

Äthylidenchlorid gibt bei anderthalbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen 70prozentiger Schwefelsäure keine Chlorwasserstoffentwicklung und kein Äthylidendiacetat. Äthylalkohol und Essigäther geben bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure kein Äthylidendiacetat. Ob seine Bildung bei größerem Schwefelsäurezusatz zu erreichen wäre, wurde nicht untersucht.

Äthylidendiacetat zeigt bei 10 *mm* Druck den Siedepunkt 70 bis 73°. Sein Geruch ist entsprechend der Angabe Franchi-

¹ Vgl. Komnenos, Lieb. Ann., 218, 148 (1883).

mont's schwach und nicht unangenehm. Er erinnert etwas an Obst, ist aber doch auch etwas beißend, so daß die Angabe Geuther's, es rieche nach Rauch, begrifflich ist.

Durch mehrstündiges Stehen mit Phenylhydrazin wurde das Äthylidendiäacetat zerlegt. Beim Übergießen mit verdünnter Essigsäure ging überschüssiges Phenylhydrazin in Lösung, während ein bald erstarrendes Öl und daneben Krystalle von *ab*-Acetylphenylhydrazin (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 128°) ausgeschieden wurden. Das erstarrte Öl, welches wahrscheinlich Äthylidenphenylhydrazin enthielt, konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht gereinigt werden; es fiel als nicht mehr erstarrendes Öl aus.

3. Propylidendiäacetat.

10 g reiner (bei 48° siedender) Propionaldehyd wurden mit Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen, in Wasser gegossen und das Öl destilliert. Das Thermometer blieb bei 84° und bei 172° (*p*-Propionaldehyd?) kurze Zeit stehen. Bei 184 bis 185° korr. gingen 8.8 g des noch unbekanntes Propylidendiäacetats über. Starke Überhitzung ist bei der Destillation zu vermeiden. Ausbeute 28% der theoretischen.

0.2109 g gaben 0.4045 g CO_2 , 0.1452 g H_2O . Gef. C 52.30 , H 4.40% ; ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ C 52.47 , H 7.56% (für das Monoacetat des 1,1-Propandiol $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ C 50.82 , H 8.53 , für Propenolacetat $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ C 59.96 , H 8.05%).

Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit viel Wasser am Rückflußkühler verschwanden die öligen Tropfen des Propylidendiäacetats (2 g); der Geruch nach Propionaldehyd tritt sehr bald auf. Die Lösung wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge reinen Phenylhydrazins und mit etwas Essigsäure versetzt, nach einigen Tagen ausgeäthert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zuerst ging etwas Phenylhydrazin über, dann bei 175 bis 185° 1 g Propylidenphenylhydrazin.¹

¹ E. Fischer, Lieb. Ann., 236, 137 (1886).

4. *i*-Butylidenacetat.

i-Butyraldehyd gab nach anderthalbtägigem Stehen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure, Behandeln mit Wasser und Fraktionieren das noch unbekanntes *i*-Butylidendiacetat. Ausbeute 54% der theoretischen. Eine kleine Fraktion ging bei 195° über (Para-*i*-Butyraldehyd?).

Das *i*-Butylidendiacetat hat einen nicht unangenehmen Geruch und siedet bei 189° korr.

0·1756 g gaben 0·3552 g CO₂ und 0·1278 g H₂O. Gef. C 55·16, H 8·15%; ber. für C₈H₁₄O₄ C 55·14, H 8·10 (für das Glykolmonoacetat C₆H₁₂O₃ C 54·50, H 9·16; für das Enolacetat C₆H₁₀O₂ C 63·11, H 8·84%).

5. Önanthylidendiacetat.

Geuther¹ gelangte beim Erhitzen des Önanthols mit Essigsäureanhydrid auf 260° nicht zum Önanthylidendiacetat. Semmler² gibt an, das Diacetat beim Kochen von Önanthol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (neben dem Enolacetat) erhalten zu haben. Eine Analyse wird nicht mitgeteilt. Der Siedepunkt lag im Vakuum bei 122 bis 124°. Beim Kochen am Rückflußkühler zerfiel das Produkt in Önanthol, reines Enolacetat und Essigsäure, beziehungsweise Essigsäureanhydrid. Der folgende, vor Erscheinen der Semmler'schen Veröffentlichung ausgeführte Versuch zeigt, daß Semmler in der Tat das Diacetat in Händen hatte.

Önanthol wurde mit Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen, in Wasser gegossen und nach einigem Stehen vorsichtig umgeschüttelt. Bei kräftigem Schütteln bildet sich eine sehr beständige Emulsion. Das anfangs am Boden befindliche Öl stieg beim Schütteln an die Oberfläche. Bei der Destillation unter 15 mm Druck ging die Hälfte des Önanthols im Vorlauf über, dann folgte das Diacetat. Ausbeute 42% der Theorie.

Das Önanthylidendiacetat ist ein Öl von eigentümlichem, zum Teil an Önanthol, zum Teil an Senf erinnerndem Geruch, löst sich leicht in Alkohol oder Benzol, schwerer in Äther, fast nicht in Petroläther und siedet bei 126° unter 15 mm Druck.

¹ Ann. Chem. Pharm., 106, 251 (1858).

² Ber. Deutsch. ch. G., 42, 1162 (1909).

0·2092 g gaben 0·4663 g CO₂, 0·1763 g H₂O. Gef. C 60·80, H 9·43%; ber. für C₁₁H₂₀O₄ C 61·06, H 9·23% (für das Glykolmonoacetat C₉H₁₈O₃ C 62·03, H 10·42, für das Enolacetat C₉H₁₆O₂ C 69·16, H 10·33%).

6. Chloraldiacetat.

Es wurde von V. Meyer und Dulk¹ aus wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid bei 150° erhalten. Auch W. A. Noyes und Doughty² haben es dargestellt. Derselbe Körper bildet sich, wenn man Chloralhydrat mit Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde in Wasser eingetragen. Das nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids übrigbleibende Öl ging größtenteils bei 221° (751 mm) über, entsprechend der Angabe der genannten Forscher. Das Öl hat einen eigentümlichen, zum Teil an Senf erinnernden Geruch.

7. Krotonaldehyddiacetat.

Krotonaldehyd wird nach Lagermark und Eltekow³ durch Essigsäureanhydrid bei 130° in das Diacetat übergeführt, welches bei 205 bis 210° unzersetzt siedet. Schon früher hat Wurtz⁴ durch Erwärmen von Aldol mit Essigsäureanhydrid am Wasserbad einen Körper erhalten, der unter 20 mm Druck bei 150 bis 160° destillierte und bei der Analyse Zahlen gab, die der Formel des Krotonaldehyddiacetats sehr nahe kommen.

Ich habe 5 g Krotonaldehyd mit 50 cm³ Essigsäureanhydrid und 4 bis 5 Tropfen Schwefelsäure 18 Stunden stehen gelassen, dann kurze Zeit mit Wasser geschüttelt und bei 10 mm Druck destilliert. Auf Essigsäure und ihr Anhydrid folgten bei 89 bis 92° 4·5 g (37% der theoretischen Ausbeute) eines Öles von nicht unangenehmem, etwas an Anisol erinnerndem Geruch. Die Analyse stimmte auf Krotonaldehyddiacetat.

0·2312 g gaben 0·4729 g CO₂, 0·1496 g H₂O. Gef. C 55·78, H 7·24%; ber. für C₈H₁₂O₄ C 55·80, H 7·03%.

Der von mir gefundene Siedepunkt ist zwar mit dem von Lagermark und Eltekow bei gewöhnlichem Druck

¹ Ann. Chem. Pharm., 171, 73 (1874).

² Chem. Zentr., 1906, I, 131.

³ Ber. Deutsch. ch. G., 12, 694 (Korr.) (1879).

⁴ J. pr. Ch. (2), 5, 459 (1872).

gefundenen vereinbar, aber nicht mit dem von Wurtz bei 20 *mm* beobachteten. Daher habe ich das Diacetat auch durch dreistündiges Kochen von 3 *g* Krotonaldehyd mit 15 *cm*³ Essigsäureanhydrid dargestellt. Es wurden 2·5 *g* (34% der theoretischen Ausbeute) eines ebenfalls bei 89 bis 92° (10 *mm*) siedenden Krotonaldehyddiacetats erhalten. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Krotonaldehyd mit und ohne Schwefelsäure gibt daher dasselbe Diacetat; dagegen muß der Wurtzsche Körper etwas anderes gewesen sein. Dies ist auch darum wahrscheinlich, weil ein so hoher Siedepunkt für Krotonaldehyddiacetat nicht zu erwarten ist. Ich beabsichtige, die Acetylierung des Aldols näher zu untersuchen.

8. Acetylierung des Citronellals.

Das käufliche Citronellal von Kahlbaum wurde durch die Bisulfitverbindung gereinigt. 8 *g* davon wurden mit 50 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure 2 Tage stehen gelassen und das durch Wasser abgeschiedene Öl bei 10 *mm* Druck fraktioniert. Eine geringe Menge ging bei 89 bis 91° über (unverändertes Citronellal oder wahrscheinlicher durch Umlagerung entstandenes *i*-Pulegol), dann 4·5 *g* bei 104° korr. (wohl *i*-Pulegolacetat), endlich 2·8 *g* bei 179 bis 181° korr.

0·2769 *g* gaben 0·8380 *g* CO₂, 0·2891 *g* H₂O. Gef. C 82·52, H 11·69%; ber. für C₂₀H₃₄O C 82·68, H 11·80% (für Citronellaldiacetat C₁₄H₂₄O₄ C 65·58, H 9·44%).

Nach der Analyse lag das Kondensationsprodukt vor, welches Barbier und Leser aus Citronellal mit fünfprozentiger Schwefelsäure erhalten und dessen Siedepunkt sie zu 185° (10 *mm*) gefunden haben. Die Unbeständigkeit des Citronellals hat also die Gewinnung des Diacetats verhindert. Dagegen läßt es sich, wie Semmler¹ in einer nach Ausführung dieses Versuches erschienenen Mitteilung gezeigt hat, durch Essigsäureanhydrid bei Abwesenheit von Schwefelsäure in das Enolacetat überführen.

¹ Ber. Deutsch. ch. G., 42, 2016; vgl. auch 42, 590 (1909).

9. Benzylidendiacetat.

Diesen Körper haben schon viele Chemiker in Händen gehabt. Zuerst ist er ziemlich rein aus Benzylidenchlorid und Silberacetat von Wicke¹ dargestellt worden. Denselben Weg haben Limpricht² sowie Beilstein und Kuhlberg³ eingeschlagen. Bodroux⁴ hat das Silberacetat durch Bleioxyd und Eisessig ersetzt.

Die Darstellung aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid hat, nachdem Geuther⁵ bei 230° nur ein Öl erhalten hatte, unter den Händen von Hübner,⁶ Perkin⁷ und Nef⁸ (unter Zusatz von Eisessig) gute Ergebnisse geliefert. Unter Mitankwendung von Schwefelsäure ist die Anlagerung des Essigsäureanhydrids an Benzaldehyd von Freyss⁹ und (nach Abschluß meiner Versuche) von Blanksma,¹⁰ unter Mitankwendung von Chlorzink von Law¹¹ bewirkt worden.

Rascher als nach der Vorschrift von Freyss erhält man das Diacetat, wenn man für 1 g Benzaldehyd 5 cm³ Essigsäureanhydrid und einen Tropfen Schwefelsäure verwendet. Es tritt beim Mischen starke Erwärmung ein. Nach 15 Minuten wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser geschüttelt. Das sich abscheidende Öl erstarrte nach längerem Stehen und zeigte dann ohne weitere Reinigung den Schmelzpunkt 43°. Ausbeute 97% der theoretischen.

Von den neun Schmelzpunktsangaben der Literatur liegen sechs (Hübner, Beilstein-Kuhlberg, Perkin, Nef, Bodroux, Law, Blanksma) zwischen 43 und 46°. Nur die Angaben von Wicke (36°) und Limpricht (48°) weichen stärker ab. Die wahre Lage des Schmelzpunktes dürfte durch die übereinstimmenden Angaben von Perkin und Bodroux (45 bis 46°) sowie Nef und Blanksma (46°) gekennzeichnet sein, mit denen auch die Angabe von Hübner (44 bis 45°) nahe

¹ Ann. Chem. Pharm., 102, 366 (1857).

² Ann. Chem. Pharm., 139, 320 (1866).

³ Ann. Chem. Pharm., 146, 323 (1868).

⁴ Jahresb. f. 1899, 1713.

⁵ Ann. Chem. Pharm., 106, 251 (1858).

⁶ Z. f. Chem., 1867, 277.

⁷ Ann. Chem. Pharm., 146, 373 (1868).

⁸ Lieb. Ann., 298, 278 (1897); vgl. dazu Freer und Novy, Jahresb. f. 1902, 1355.

⁹ Bull. soc. ind. Mulhouse, 69, 47 (1899).

¹⁰ Chem. Zentr., 1909, II, 1220.

¹¹ Chem. Zentr. 1908, I, 1831.

übereinstimmt. Ich habe an einer aus Benzol mit Petroläther gefällten Probe 45° beobachtet.

Durch einstündiges Kochen mit der 800fachen Menge Wasser am Rückflußkühler wird Benzylidendiacetat glatt verseift. Die öligen Tropfen des geschmolzenen Diacetats verschwinden allmählich. Aus der abgekühlten und schwach alkalisch gemachten Lösung konnte durch Ausäthern fast die theoretische Menge Benzaldehyd gewonnen werden, hierauf durch Ansäuern und Ausäthern eine sehr geringe Menge Benzoesäure (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 120°). Der rückgewonnene Benzaldehyd ist in Petroläther völlig löslich, konnte also keine erhebliche Menge unverseiften Diacetats enthalten.

Durch vierstündiges Kochen von 2 cm^3 Benzalchlorid mit 1 cm^3 70prozentiger Schwefelsäure und 10 cm^3 Essigsäureanhydrid konnte kein Benzaldehyddiacetat gewonnen werden, obwohl sich Chlorwasserstoff entwickelte. Aus dem durch Wasser abgeschiedenen dunklen Öl konnte von krystallinischen Substanzen nur etwas Benzoesäure abgeschieden werden.

10. *o*-Nitrobenzylidendiacetat.

Diese Substanz wurde von Thiele und Winter¹ aus *o*-Nitrotoluol durch Oxydation bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, sowie aus *o*-Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt; Mengenverhältnisse sind für letztere Reaktion nicht angegeben.

Ich habe den Körper ebenso wie das Benzylidendiacetat dargestellt. Ausbeute theoretisch, Schmelzpunkt des Rohproduktes 84 bis 86°, nach Fällen aus wenig Benzol mit Petroläther konstant bei 88 bis 89°. Thiele und Winter geben 87 bis 88°.

0·2090 g gaben 0·3988 g CO₂, 0·0775 g H₂O. Gef. C 52·05, H 4·15%; ber. für C₁₁H₁₁O₆N C 52·16, H 4·38%.

11. *p*-Nitrobenzylidendiacetat.

Dieser Körper wurde ebenso wie der isomere *o*-Körper in ungefähr theoretischer Ausbeute dargestellt und zeigte ohne

¹ Lieb. Ann., 311, 356 (1900).

weitere Reinigung den von Thiele und Winter¹ (die ihn ebenfalls mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt hatten) angegebenen Schmelzpunkt.

12. Acetsalicylaldehyddiacetat.

Perkin² hat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd bei 150° und Schütteln des flüssigen Reaktionsproduktes mit verdünnter Kalilauge als darin unlöslich einen festen Körper erhalten, der bei 103 bis 104° schmolz und in dicken Tafeln mit zugeschärften Rändern krystallisierte. Er gab bei zwei Verbrennungen 58·82 und 58·58 $\frac{0}{10}$ C und im Mittel 5·53 $\frac{0}{10}$ H und wurde von Perkin als Salicylaldehyddiacetat angesprochen; Perkin hebt aber am Schlusse der Abhandlung hervor, es sei bemerkenswert, daß die Phenoleigenschaften des Salicylaldehyds im Diacetat verschwinden.

Später³ hat er Acetsalicylaldehyd in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt. Durch Reinigen mit Natriumcarbonat erhielt er einen Körper vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, der 58·37 $\frac{0}{10}$ C, 5·42 $\frac{0}{10}$ H gab und aus Essigsäureanhydrid in schiefen Tafeln krystallisierte. Perkin betrachtete ihn als Acetsalicylaldehyddiacetat. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß weder die Analysen noch die Eigenschaften die Verschiedenheit der beiden Körper beweisen.

Barbier⁴ gibt an, daß beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° primär das Triacetat (Schmelzpunkt 100°, feine Nadeln) entstehe und daß dieses durch Behandlung mit mäßig konzentrierter Kalilauge in das Diacetat (dicke Krystalle, Schmelzpunkt 104 bis 105°) übergehe. Es wird nicht angegeben, ob der Körper bei der Behandlung mit Kalilauge in Lösung geht; Analysen werden nicht mitgeteilt. Da das verschiedene Aussehen der Krystalle und der geringe Schmelzpunktsunterschied die Verschiedenheit der beiden Körper nicht zu beweisen vermögen, muß die Existenz des Salicylaldehyddiacetats von vornherein als sehr zweifelhaft angesehen werden. In der Tat ist es mir nicht gelungen, diesen Körper zu erhalten.

Die Veresterung des Salicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure führt, wie zu erwarten, zum Triacetat.

1 g Salicylaldehyd wurde mit 5 *cm*³ Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. An der Eintropfstelle der Schwefelsäure trat eine orangerote Färbung auf, die beim Umschütteln verschwand. Die Lösung erwärmte sich auf etwa 60°. Nach 20 Minuten wurde in Wasser gegossen. Die

¹ Lieb. Ann., 311, 355 (1900).

² Ann. Chem. Pharm., 146, 371 (1863).

³ Ann. Chem. Pharm., 143, 205 (1863).

⁴ C. R., 90, 37; Bull. Soc. chim. (2), 33, 55 (1880).

ausgeschiedenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 101° . Ausbeute $2\cdot1$ g (berechnet für Salicylaldehydtriacetat $2\cdot11$ g, für Salicylaldehyddiacetat $1\cdot83$ g). Schon die Ausbeute zeigt, daß das Triacetat entstanden ist. Um dies auch durch die Analyse festzustellen, mußte eine quantitative Verseifung durchgeführt werden, da die Verbrennung kein entscheidendes Ergebnis liefern kann (berechnet für Diacetat $C_{11}H_{12}O_5$ C 58·89, H 5·40%; für Triacetat $C_{13}H_{14}O_6$ C 58·61, H 5·30%).

Da der Salicylaldehyd selbst saure Eigenschaften besitzt, mußte vorerst sein Verhalten bei der Titration untersucht werden. Um gleiche Verhältnisse zu haben wie bei den quantitativen Verseifungen, wurde Salicylaldehyd mit einem Überschuß (25 cm^3) von wässriger $0\cdot10007$ n.-Kalilauge auf 100° erhitzt und die gelbe Lösung nach dem Abkühlen mit Phenolphthalein zurücktitriert. Der Farbumschlag ist unscharf. Kaliverbrauch durch $0\cdot1830$ g Salicylaldehyd $7\cdot0\text{ cm}^3$ $0\cdot10007$ n.-Kalilauge oder $0\cdot47$ Mol KHO für 1 Mol Salicylaldehyd.

Die Analyse des aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhaltenen Stoffes ergab folgendes:

I. $0\cdot3891$ g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $55\cdot3\text{ cm}^3$ $0\cdot09248$ n.-Kalilauge. Bei dieser Bestimmung geht auch der Salicylaldehyd über und beeinflußt die Titration. Unter der Voraussetzung, daß die Substanz Triacetat war, wurden für 1 Mol Substanz $3\cdot50$ Mol KHO verbraucht, was mit der für Triacetat berechneten Zahl ($3\cdot0 + 0\cdot47$) gut stimmt. Wäre die Substanz dagegen Diacetat, so würde der gefundene Kaliverbrauch $2\cdot94$ Mol KHO für 1 Mol Substanz betragen, gegen $2\cdot47$ Mol berechnet.

II. $0\cdot3164$ g wurden mit 90 cm^3 $0\cdot10007$ n.-Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann die erhaltene Lösung zurücktitriert. Verbrauch $44\cdot0\text{ cm}^3$ $0\cdot10007$ n.-KHO.

Mole KHO für 1 Mol Substanz unter Annahme von Triacetat gef. $3\cdot70$, ber. $3\cdot47$, unter Annahme von Diacetat gef. $3\cdot12$, ber. $2\cdot47$.

Die Zahlen sind für das Vorliegen von Triacetat beweisend, wenn auch die Übereinstimmung weniger gut ist als beim vorhergehenden Versuche. Die Abweichung erklärt sich zwanglos durch die Unschärfe des Endpunktes der Titration und entspricht einem Unterschiede von $2\cdot8\text{ cm}^3$ Kalilauge, während die Abweichung unter Annahme von Diacetat $9\cdot2\text{ cm}^3$ beträgt.

Daß Perkin bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd ein Diacetat erhalten haben sollte, war von vornherein unwahrscheinlich, sowohl wegen der von ihm selbst bemerkten Unlöslichkeit in Alkalien als auch, weil nicht anzunehmen ist, daß das phenolische Hydroxyl beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° unangegriffen bleiben sollte. In

der Tat habe ich bei der Nacharbeitung des Perkin'schen Versuches nur Triacetat erhalten.

3 g Salicylaldehyd wurden mit 6 cm^3 Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht; ein eingetauchtes Thermometer zeigte 147 bis 152°. Beim Eintragen der bräunlichen Lösung in Wasser und Behandeln mit verdünnter Kalilauge erstarrte das ausgeschiedene Öl nach mehreren Stunden (0·81 g, Schmelzpunkt 88 bis 96°, Mischschmelzpunkt mit Salicylaldehydtriacetat vom vorigen Versuch 90 bis 99°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 102 bis 103°; bei derselben Temperatur lag auch der Mischschmelzpunkt mit dem Triacetat vom vorigen Versuch.

0·3119 g wurden mit 90 cm^3 0·10007 n.-Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten zurücktitriert. Verbraucht 41·6 cm^3 0·10007 n.-Kalilauge.

Mole KHO für 1 Mol Substanz unter Annahme von Triacetat gef. 3·55, ber. 3·47, unter Annahme von Diacetat gef. 2·99, ber. 2·47.

Die alkalische Lösung, welche bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhalten worden war, wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein Öl, welches beim Siedepunkt des Salicylaldehyds (193 bis 195°) überging.

Auch die Behandlung des Triacetats mit Kalilauge, welche nach Barbier das Diacetat geben soll, hat in meinen Händen nicht zu diesem Körper geführt, obwohl verschiedene Kalikonzentrationen verwendet wurden. Folgende Versuche wurden ausgeführt:

1. 6 g Salicylaldehydtriacetat wurden mit 70 cm^3 2 n.-Kalilauge 6 Stunden stehen gelassen. Ein großer Teil ging in Lösung. Das Ungelöste zeigte den Schmelzpunkt 99 bis 100°; Mischschmelzpunkt mit Triacetat 101 bis 102°. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser gereinigt und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand (1·7 g) war ein Öl.

2. 2·5 g Salicylaldehydtriacetat wurden mit 0·5 n.-Kalilauge 8 Stunden stehen gelassen, dann wie früher aufgearbeitet. Schmelzpunkt des Ungelösten 98 bis 99°, Mischschmelzpunkt mit Triacetat 99 bis 101°. Aus der alkalischen Lösung wurde wieder ein Öl erhalten.

3. 2·5 g besonders fein zerriebenes Triacetat wurden mit 25 cm^3 2 n.-Kalilauge unter öfterem Schütteln 15 bis 20 Minuten stehen gelassen. Aufarbeitung wie früher. Schmelzpunkt des Ungelösten 97 bis 99°, Mischschmelz-

punkt mit Triacetat 98 bis 100°. Aus der alkalischen Lösung wurde ein Öl erhalten.

4. 2·5 g besonders fein zerriebenes Triacetat wurden 7 Stunden mit 100 cm³ 0·5 n.-Kalilauge unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Schmelzpunkt des Ungelösten 97 bis 98°, Mischschmelzpunkt mit Triacetat 98 bis 100°. Der ätherische Auszug war ölig.

Sowohl die ungelösten Krystalle als auch die kalilöslichen Öle wurden einer quantitativen Verseifung durch halbstündiges Kochen mit überschüssiger, wässriger, 0·10007 n. Kalilauge unterzogen. Das Ergebnis war, daß die Krystalle, wie schon nach dem Mischschmelzpunkte zu erwarten war, sich als Triacetat, die Öle als Salicylaldehyd erwiesen.

Ungelöste Krystalle:

- I. 0·2348 g vom 1. Versuch verbrauchten 30·1 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.
- II. 0·5001 g vom 2. Versuch verbrauchten 64·0 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.
- III. 0·2534 g vom 3. Versuch verbrauchten 32·1 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.
- IV. 0·2213 g vom 4. Versuch verbrauchten 29·1 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.

Mole KHO für 1 Mol Substanz unter Annahme von Triacetat gefunden I 3·41, II 3·41, III 3·37, IV 3·50; ber. 3·47. Unter Annahme von Diacetat gef. I 2·88, II 2·87, III 2·84, IV 2·95, ber. 2·47.

Öle:

- I. 0·7403 g vom 1. Versuch verbrauchten 30·7 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.
- II. 0·2502 g vom 2. Versuch verbrauchten 9·2 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.
- III. 0·3023 g vom 3. Versuch verbrauchten 11·6 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.
- IV. 0·2139 g vom 4. Versuch verbrauchten 8·4 cm³ 0·10007 n.-Kalilauge.

Mole KHO für 1 Mol Substanz unter Annahme von Salicylaldehyd C₇H₆O₂ gef. I 0·51, II 0·45, III 0·47, IV 0·48, genügend übereinstimmend mit dem an reinem Salicylaldehyd beobachteten Wert 0·47; unter Annahme von Acetsalicylaldehyd C₉H₈O₃ gef. I 0·68, II 0·60, III 0·63, IV 0·64, ber. 1·47.

Somit war es auf keinem der in der Literatur angegebenen Wege möglich, Salicylaldehyddiacetat zu bekommen. Es muß daher angenommen werden, daß Perkin und Barbier nur das Acetsalicylaldehyddiacetat in Händen gehabt haben. Am Triacetat habe ich keinen höheren Schmelzpunkt als 102 bis 103° beobachtet.

13. Cinnamylidendiacetat.

Es wurde von Rebuffat¹ sowie Thiele und Meisenheimer² durch Kochen von Zimtaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhalten; der Schmelzpunkt wird zu 84 bis 86°, beziehungsweise 85° angegeben.

Ich habe für 3 g Zimtaldehyd 15 cm³ Essigsäureanhydrid und einen Tropfen Schwefelsäure benutzt. Beim Eintropfen der Schwefelsäure färbte sich die Lösung rot und wurde allmählich grün. Nach 15 Minuten wurde in Wasser gegossen. Man erhielt ein bräunliches, bald erstarrendes Öl, welches dann bei 55° erweichte und bei 75° völlig schmolz. Sein Gewicht betrug 94%₀ der theoretischen Ausbeute.

Besser wird die Menge der Schwefelsäure noch weiter vermindert, was bei kleinen Mengen durch Eintauchen eines mit Schwefelsäure benetzten Glasstabes ausgeführt werden kann. Man erhält dann ein fast farbloses, leicht zu reinigendes Rohprodukt. Dagegen gab eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge (4 Tropfen für 3 g Zimtaldehyd) eine dunkle Lösung, aus der sich mit Wasser ein braunes, lange nicht erstarrendes und schwer zu reinigendes Öl abschied.

Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wurden aus dem Rohprodukte fast farblose Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 86° erhalten.

0·2229 g gaben 0·5420 g CO₂, 0·1222 g H₂O. Gef. C 66·31, H 6·14%₀; ber. für C₁₃H₁₄O₄ C 66·64, H 6·03%₀.

Bei längerem Aufbewahren im verschlossenen Gefäß zerfloß das Präparat und zeigte einen Geruch nach Essigsäure und Zimtaldehyd.

Phenylhydrazin zersetzt das Cinnamylidendiacetat. Als zu 2 g des trockenen Präparats 2 g Phenylhydrazin (2·16 Mole für 1 Mol Diacetat) gegeben wurden, trat bald Erhitzung ein. Schließlich erstarrte alles zu einem gelblichen Krystallkuchen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol fielen zuerst gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 171 bis 172° aus, die sich als

¹ Jahresb. f. 1890, 1790.

² Lieb. Ann., 306, 253 Anm. (1899).

Zimtaldehydphenylhydrazon erwiesen, obwohl ihr Schmelzpunkt etwas höher lag als der von E. Fischer¹ angegebene (168°). Zur Identifizierung wurde aus Zimtaldehyd und Phenylhydrazin eine Probe hergestellt, die den Schmelzpunkt 166 bis 168° zeigte. Der Mischschmelzpunkt der Präparate aus Zimtaldehyd und Zimtaldehyddiacetat lag bei 167 bis 170°. Die alkoholische Mutterlauge wurde eingengt und mit Wasser versetzt. Dabei fiel *ab*-Acetylphenylhydrazin aus (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 128°).

B. Abänderungen der Acetylierung der Aldehyde mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

1. Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure.

Da im allgemeinen Alkohole mit organischen Säuren bei Gegenwart von Mineralsäuren Ester bilden, schien es nicht unmöglich, daß auch aus Eisessig und Aldehyden bei Gegenwart von Schwefelsäure Aldehyddiacetate erhalten werden können. Für diese Möglichkeit sprach auch noch, daß wenigstens in einem Falle durch Erhitzen eines Aldehyds mit Eisessig sein Diacetat erhalten worden ist.

Versuche haben indes ergeben, daß Eisessig auf Aldehyde bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht einwirkt, wenigstens nicht unter jenen Bedingungen, bei denen mit Essigsäureanhydrid Anlagerung eintritt. Sowohl Chloralhydrat als Zimtaldehyd wurden durch 5 *cm*³ Eisessig für 1 *g* Aldehyd bei Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure und mehrtägigem Stehen nicht acetyliert; beim Versuche mit Chloralhydrat ging beim Eintragen in Eiswasser alles in Lösung, der Zimtaldehyd wurde unverändert zurückgewonnen. Auch ein Gemisch von 5 *cm*³ Eisessig und 2·5 *cm*³ Schwefelsäure wirkte nicht acetylierend.

2. Ersatz der Schwefelsäure durch andere Säuren.

Aus Analogiegründen und insbesondere noch im Hinblick auf den Umstand, daß bei anderen Acetylierungen mit

¹ Ber. Deutsch. ch. G., 17, 575 (1884).

Essigsäureanhydrid die Schwefelsäure durch andere Säuren ersetzt werden kann, war es wahrscheinlich, daß auch die Bildung der Aldehyddiacetate durch andere Säuren beschleunigt werden kann. Diesbezügliche Versuche wurden mit Zimtaldehyd gemacht.

Je 1 g Zimtaldehyd wurde mit je 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und mit verschiedenen Säuren versetzt, dann bei den anorganischen Säuren und der Oxalsäure anderthalb Tage, bei den übrigen organischen Säuren zwei Tage stehen gelassen. Chlorwasserstoff und Salpetersäure wurden in Form ihrer käuflichen konzentrierten Lösungen (ein bis zwei Tropfen), schwefelige Säure als konzentrierte Lösung (fünf bis sechs Tropfen), Phosphorsäure als Lösung vom spezifischen Gewicht 1·30 (zwei bis drei Tropfen) verwendet. Bei einer anderen Probe wurden einige Tropfen Milchsäure zugesetzt. Von den übrigen organischen Säuren (entwässerte Oxalsäure, 3-Nitrophthalsäure, Weinsäure, *m*-Nitrobenzoesäure, Benzoesäure) wurden einige Körnchen fester Substanz hinzugefügt, die sich mit Ausnahme der Weinsäure rasch auflösten. Bei einer weiteren Probe wurde etwas gasförmiges Schwefeldioxyd eingeleitet.

Von den verwendeten Säuren geben Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Oxalsäure gute Ausbeuten, und zwar der Reihe nach 1·6, 1·55, 1·75 und 1·52 g rohes Diacetat aus 1 g Zimtaldehyd (theoretisch 1·77 g); die Schmelzpunkte der Rohprodukte waren 75, 76, 75 bis 79 und 72°. Phosphorsäure wirkte also am günstigsten; doch hängt dies wohl mit der Empfindlichkeit des Zimtaldehyds gegen starke Säuren zusammen. Die Versuche mit den übrigen Säuren gaben kein Diacetat. Daß Essigsäureanhydrid bei Abwesenheit von Säuren ebenfalls nicht merklich einwirkt, wurde durch einen besonderen Versuch dargetan. Der Versuch mit Weinsäure wurde noch in der Form wiederholt, daß 1 g Zimtaldehyd mit 1 g Weinsäure und 5 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 100° erwärmt und dann einen Tag stehen gelassen wurde, aber ebenfalls ohne Erfolg.

C. Propionate der Aldehyde.

1. Äthylidendipropionat.

Es wurde bereits von Rüben camp¹ aus Äthylidenpropionchlorhydrin und Silberacetat dargestellt, der den Siedepunkt

¹ Lieb. Ann., 225, 277 (1884).

192·2 korr. angibt. Derselbe Körper entstand, als 2 g Paraldehyd mit 10 g Propionsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen wurden. Beim Mischen trat Erwärmung ein. Nach dem Schütteln mit natriumacetathaltigem Wasser wurde das Öl fraktioniert. Bei 190 bis 194° (754 mm) gingen 1·5 g über. Ausbeute 19% der theoretischen.

2. Benzylidendipropionat.

Nach dem Mischen von 1 g Benzaldehyd mit 5 g Propionsäureanhydrid und mehreren Tropfen Schwefelsäure, wobei Erwärmung eintrat, zwölfstündigem Stehen und Eintragen in natriumacetathaltiges Wasser gab das erhaltene Öl beim Fraktionieren unter 10 mm Druck außer Benzaldehyd eine ölige Hauptfraktion vom Siedepunkt 158 bis 159°, die sich bei der Analyse als Benzylidendipropionat erwies. Es ist bemerkenswert, daß das Dipropionat nicht krystallisierte, während Benzylidendiacetat bei Zimmertemperatur fest ist. Durch heißes Wasser wird das Dipropionat leicht verseift.

I. 0·2528 g gaben 0·6149 g CO₂, 0·1554 g H₂O.

II. 0·3151 g brauchten nach dreiviertelstündigem Kochen mit 100 cm³ Wasser 28·1 cm³ 0·09249 n.-Kalilauge.

Gef. I C 66·33, H 6·88; II Propionyl (C₃H₅O) 47·10%. Ber. für C₁₃H₁₆O₄ = C₇H₈O₂(COC₂H₅)₂ C 66·07, H 6·83, C₃H₅O 48·30% (für Benzaldehydhydratmonopropionat C₁₀H₁₂O₃ C 66·64, H 6·72, C₃H₅O 31·70%).

D. Chloral-bis-mono- und -dichloracetat

Chloral-bis-monochloracetat ist (ebenso wie die übrigen Chloracetate des Chlorals) bereits von Gabutti,¹ und zwar aus Chloral, Monochloressigsäure und monochloressigsäurem Natron mit 50prozentiger Ausbeute dargestellt, der Siedepunkt aber nicht bestimmt worden. Mit Schwefelsäure läßt es sich sehr gut darstellen.

2 g Chloralhydrat und 14 g Monochloressigsäureanhydrid² wurden zusammengeschmolzen und mit 3 bis 5 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich gerade

¹ Jahresber. f. 1900, 632; Gazz. chim. 30, I, 253 (1900).

² Dargestellt nach Bischoff und Walden, Ber. Deutsch. ch. G., 27, 2949 (1894).

merklich. Dann wurde eine Stunde auf 100° erwärmt und 2 Tage stehen gelassen, wobei sich auf Kosten des Wassers des Chloralhydrats Monochloressigsäure ausschied. Beim Schütteln mit natriumacetathaltigem Wasser blieben 3.2 g (83% der theoretischen Ausbeute) eines Öles übrig, welches unter 10 mm Druck bei 168° überging. Es ist der Dimonochloressigsäureester des Chloralhydrats, wie aus der Chlorbestimmung zweifellos hervorgeht. Der Geruch ist dem des Chloral-diacetats ähnlich, jedoch etwas schwächer. Bei längerem Aufbewahren scheint sich das Präparat zu zersetzen, da Chloralgeruch auftrat.

0.1874 g gaben 0.4206 g AgCl. Cl gef. 55.52% , ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_5$ 55.69% (für das Mono-Monochloracetat des Chloralhydrats $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8\text{Cl}_4$ 58.64%).

Ein Vorversuch in kleinem Maßstab, in ähnlicher Weise Chloral-bis-dichloracetat aus Chloralhydrat und Dichloressigsäureanhydrid darzustellen, ergab eine zur weiteren Untersuchung nicht ausreichende Menge eines wasserunlöslichen Öles, welches wahrscheinlich den gewünschten, bereits von Gabutti dargestellten Diester enthielt.

Dichloressigsäure selbst wirkt bei mehrtägigem Stehen mit Chloral und einigen Tropfen Schwefelsäure nicht ein.

E. Dibenzoate der Aldehyde.

1. Methylendibenzoat.

Methylendibenzoat ist schon von Descudé¹ durch Einwirkung von Benzoylchlorid (am besten bei gleichzeitiger Einwirkung von Kaliumbenzoat) oder Benzoesäureanhydrid auf Trioxymethylen bei Gegenwart von Chlorzink erhalten worden.

1 g Trioxymethylen wurde mit 6 g Benzoesäureanhydrid (theoretisch erforderlich 7.53 g) bei 100° vermischt, 6 Tropfen Schwefelsäure zugefügt und 3 Stunden auf 100° erwärmt, wobei alles Trioxymethylen in Lösung ging. Dann wurde mit ziemlich konzentrierter Kalilauge gut durchgeknetet, bis der

¹ Jahresber. f. 1901, 807, 1191.

Schmelzpunkt einer herausgenommenen Probe bei 70 bis 90° lag. Hierbei blieben 4·5 g ungelöst (66% der theoretischen Ausbeute). Durch Umkrystallisieren aus heißem Petroläther erhielt man farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 97 bis 99° (Descudé 99°), die in Tetrachlorkohlenstoff und heißem Methylalkohol leicht löslich sind, schwerer in kaltem Methylalkohol,¹ etwas löslich in heißem Petroläther, sehr schwer in kaltem. Die Analyse stimmte auf Methylendibenzoat.

0·2736 g gaben 0·7074 g CO₂, 0·1190 g H₂O. Gef. C 70·49, H 4·87%; ber. für C₁₅H₁₂O₄ C 70·30, H 4·73% (für Methylenglykolmonobenzoat C₈H₈O₃ C 63·14, H 5·30%).

2. Äthyliden- und Önanthylidendibenzoat.

Geuther² hat bereits die Beobachtung gemacht, daß Aldehyd sich mit Benzoesäureanhydrid zu verbinden scheint, aber das Produkt nicht isoliert.

Meine Versuche, Äthylidendibenzoat nach der Schwefelsäuremethode darzustellen, sind bisher an der Schwierigkeit der Reinigung gescheitert.

Beim Mischen von Acetaldehyd mit Benzoesäureanhydrid tritt Abkühlung ein. Der Versuch, nach Zusatz von wenig Schwefelsäure und zweistündigem Erwärmen das gewünschte Reaktionsprodukt durch Fällen aus Benzol mit Petroläther von der Benzoesäure zu trennen, scheiterte. Bei einem weiteren Versuche mit Paraldehyd wurde die seither in anderen Fällen erprobte Entfernung der Benzoesäure durch Kalilauge verwendet. Es blieb eine schmierige Masse, die weder durch Umkrystallisieren noch durch Vakuumdestillation gereinigt werden konnte.

Ein in ähnlicher Weise mit Önanthol durchgeführter Versuch ergab ein Öl, dessen Vakuumdestillation an dem starken Schäumen scheiterte.

Dagegen konnte Äthylidendibenzoat aus Äthylidendiacetat durch Verdrängung der Acetylgruppen rein erhalten werden.

1·6 g Äthylidendiacetat wurden mit 8 g Benzoesäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure 6 Stunden auf 100° erwärmt. Dann wurde mit ziemlich konzentrierter Kalilauge gut verrührt und nach 12 Stunden filtriert. Die ungelöste braune Masse (0·9 g oder 30% der theoretischen Ausbeute) wurde in niedrig siedendem Petroläther gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Der Petroläther hinterließ einen Sirup, der beim

¹ Vgl. Descudé, Ann. chim. phys. (7), 29, 524, 531 (1903).

² Ann. Chem. Pharm., 106, 251 (1858).

Anreiben kristallisierte und nunmehr bei 66 bis 69° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man kleine, glänzende Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 70 bis 71°, die sich als Äthylidendibenzoat erwiesen. Der Vergleich mit dem Methylendibenzoat zeigt, daß in dieser Reihe der niedrigere Schmelzpunkt bei dem Gliede mit gerader Kohlenstoffanzahl liegt.

0·2439 g gaben 0·6341 g CO₂, 0·1116 g H₂O. Gef. C 70·91, H 5·12%; ber. für C₁₆H₁₄O₄ C 71·08, H 5·22% (für Äthylidenglykolmonobenzoat C₉H₁₀O₃ C 65·03, H 6·07, für das Benzoat des Vinylalkohols C₉H₈O₂ C 72·93, H 5·44%).

3. Chloraldibenzoat.

2 g Chloral wurden mit 10 g Benzoesäureanhydrid zusammengesmolzen und nach Hinzufügung von 5 bis 6 Tropfen Schwefelsäure eine Stunde auf 100° erwärmt, dann mehrere Stunden langsam abkühlen gelassen. Durch Fällung aus Chloroform mit Petroläther konnten einheitliche Produkte nicht erhalten werden. Daher wurde mit ziemlich konzentrierter Kalilauge behufs Lösung des Benzoesäureanhydrids mehrere Tage stehen gelassen. So blieben 4·3 g eines bei 61 bis 64° schmelzenden Produktes zurück (85% der theoretischen Ausbeute). Nach Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther blieb der Schmelzpunkt bei 63 bis 65°. Der Körper bildet glasglänzende, große, wohlausgebildete, in Wasser unlösliche Krystalle. Die Analyse stimmte auf Trichloräthylidendibenzoat.

0·2594 g gaben 0·4912 g CO₂, 0·0738 g H₂O. Gef. C 51·64, H 3·18%; ber. für C₁₆H₁₁O₄Cl₃ C 51·40, H 2·97% (für Monobenzoat C₉H₇O₃Cl₃ C 40·07, H 2·62%).

4. Benzylidendibenzoat.

Angaben über die Darstellung dieses Körpers aus Benzalchlorid und Silberacetat liegen von Wicke¹ und Engelhardt² vor. Ersterer hat ihn sicher nicht rein erhalten. Engelhardt beschreibt ihn als ein allmählich erstarrendes Öl. Eine Schmelzpunktsangabe findet sich in der mir zugänglichen

¹ Ann. Chem. Pharm., 102, 370 (1857).

² Jahresb. f. 1857, 471.

Quelle nicht vor. Die Einwirkung der Ausgangsstoffe erfolgt nach Engelhardt unter Selbsterwärmung.

Mir ist es nicht gelungen, das Dibenzot bei der Einwirkung von 1 76 g Benzalchlorid auf 5 g Silberbenzot in 40 cm³ trockenen Benzols zu fassen. Es wurde zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann (da das Silbersalz anscheinend unverändert war) anderthalb Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Filtrieren und Eindunsten im Vakuum blieb eine weiche Masse zurück, die nach Benzalchlorid roch und beim Fällen aus Benzol mit Petroläther Benzoesäure gab. Doch soll nicht behauptet werden, daß die Reaktion nicht unter anderen Bedingungen oder bei einer anderen Aufarbeitung Erfolg haben kann.

Zwölfstündiges Erhitzen von 1 g Benzaldehyd mit 5 g Benzoesäureanhydrid gab ein Öl, aus welchem keine Krystalle erhalten werden konnten. Ich lasse es dahingestellt, ob eine Behandlung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge zum Ziel geführt hätte.

Jedenfalls wurde das Dibenzot erhalten, als 1 g Benzaldehyd mit 5 g Benzoesäureanhydrid und 6 bis 8 Tropfen Schwefelsäure eine Stunde auf 100° erwärmt und dann langsam erkalten gelassen wurde. Beim Zusatz der Schwefelsäure zur Mischung tritt Erwärmung ein. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Tage mit Kalilauge digeriert, wobei öfter gut durchgerührt wurde.¹ Als das Ungelöste den Schmelzpunkt 50 bis 65° erreicht hatte (2·9 g oder 93% der theoretischen Menge), wurde es aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Dabei erhielt man kugelige Krystallaggregate, die beim Zerdrücken an der Basis zu seidenglänzenden Nadeln zerfielen, oder bei langsamem Abdunsten lange Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 61 bis 62°. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Methyalkohol, schwerer in kaltem. Die Analyse stimmte auf Benzyliden-dibenzot.

0·2615 g gaben 0·7276 g CO₂, 0·1133 g H₂O. Gef. C 75·90, H 4·85%; ber. für C₂₁H₁₆O₄ C 75·88, H 4·86% (für Monobenzot C₁₄H₁₂O₃ C 73·65, H 5·31%).

¹ Bloßes Umkrystallisieren führte bei einem Versuche, bei dem bis 150° erhitzt worden und der Röhreninhalt nach dem Erkalten nahezu erstarrt war, nicht zum Ziel.

5. *o*-Nitrobenzylidendibenzoat.

1 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 5 g Benzoesäureanhydrid wurden zusammengeschmolzen und mit 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. An den Stellen, wo die Schwefelsäure eintropfte, bildeten sich krystallinische Ausscheidungen, die sich beim Erwärmen auf 100° wieder lösten. Das Gemisch wurde in einem zugestöpselten Kolben auf einem heißen, langsam abkühlenden Wasserbade 12 Stunden stehen gelassen. Hierbei trat völlige Erstarrung ein. Nun wurde in Chloroform gelöst und mit viel Petroläther versetzt. Die Lösung trübte sich sogleich und schied bald Krystalle aus. Nach 3½ Stunden wurde abgesaugt. Das am Filter bleibende Rohprodukt zeigte den Schmelzpunkt 108° und wog 2·3 g (92% der theoretischen Ausbeute).

Die Substanz ist dimorph. Das Rohprodukt erreichte durch neuerliche Fällungen aus Chloroform mit Petroläther den konstanten Schmelzpunkt 123 bis 124° (durch Eintauchen in ein auf 105 bis 115° vorgewärmtes Bad bestimmt). Bei der gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmung in einem nicht von vornherein vorgewärmten Bade wird der Schmelzpunkt tiefer und unschärfer gefunden (ungefähr 105 bis 110°). Auch durch Umkrystallisieren aus Benzol änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Bei einer späteren Darstellung wurde aber der Schmelzpunkt 147 bis 148° erhalten, und zwar war er von der Art der Vorwärmung unabhängig.

Verreibt man gleiche Teile der Substanzen vom Schmelzpunkt 123 und 147°, so zeigt das Gemisch den Schmelzpunkt 147 bis 148°; hierdurch ist Dimorphie bewiesen. Die Umwandlung ist bisweilen schon nach kurzer Zeit vollständig, erfordert aber manchmal auch längere Zeit (bis zu 3 Tagen).

Die Substanz ist in Chloroform sehr leicht, in Petroläther fast nicht löslich. Beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak geht die hochschmelzende Form nicht in Lösung. Die Analyse beider Formen stimmte auf *o*-Nitrobenzylidendibenzoat.

- I. 0·2493 g Substanz vom Schmelzpunkt 123 bis 124° gaben 0·6085 g CO₂, 0·0981 g H₂O.
- II. 0·2622 g Substanz vom Schmelzpunkt 147 bis 148° gaben 0·6430 g CO₂, 0·1001 g H₂O.

Gef. I C 66·58, H 4·40; II C 66·88, H 4·27⁰/₀. Ber. für C₂₁H₁₅O₆N
C 66·82, H 4·01⁰/₀ (für Monobenzoat C₁₄H₁₁O₅N C 61·51, H 4·06⁰/₀).

Beim Erhitzen zerfällt die Substanz. Eine Probe wurde 2 Minuten zum Sieden erhitzt, dann im Vakuum destilliert. Das Thermometer stieg bis 130°. Das Destillat bildete eine gelbliche Krystallmasse, die durch verdünnte Kalilauge in unlöslichen *o*-Nitrobenzaldehyd (Schmelzpunkt 45 bis 51°, Mischschmelzpunkt 49 bis 53°) und eine alkalische Lösung von Benzoesäure getrennt werden konnte. Die Benzoesäure wurde ebenfalls durch den Schmelzpunkt (118 bis 120°) und Mischschmelzpunkt (119 bis 121°) identifiziert.

Diese Zersetzung erklärt, warum der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Form von der Art des Anheizens abhängt. Daß diese Abhängigkeit bei der höher schmelzenden Form nicht beobachtet wurde, zeigt zugleich, daß letztere erheblich weniger zersetzlich ist.

Die Zersetzlichkeit der niedrig schmelzenden Form bewirkt auch, daß sie sich schon bei 100° allmählich verflüchtigt. Sie schmilzt beim Erwärmen auf 100° nach einiger Zeit und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer tief (z. B. bei 75 bis 98°) schmelzenden Masse. Nach einigen Stunden ist fast alles verschwunden. Nur an den kälteren Teilen der Schale war ein kleiner Rest geblieben, der aber jetzt den Schmelzpunkt 147 bis 148° zeigte, also aus der hochschmelzenden Form bestand.

Gegen Essigsäureanhydrid ist das *o*-Nitrobenzylidendibenzoat widerstandsfähig. Eine Probe der bei 124° schmelzenden Form wurde in Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure gelöst, das Gemisch nach eintägigem Stehen mit Wasser zersetzt, das Ungelöste mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Es zeigte dann den Schmelzpunkt 144 bis 146° und mit der hochschmelzenden Form des *o*-Nitrobenzylidendibenzoats den Mischschmelzpunkt 146 bis 147°.

6. *m*-Nitrobenzylidendibenzoat.

2 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 10 g Benzoesäureanhydrid zusammengeschmolzen, 6 bis 7 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt (bei 1 bis 2 Tropfen war ein Mißerfolg erhalten worden), eine halbe Stunde auf 100° erwärmt, dann langsam

im Trockenschrank abkühlen gelassen. Nach dem Lösen in Chloroform fielen durch Petroläther 3·6 g weiße, seidenglänzende, zu Rosetten vereinigte Krystalle vom Schmelzpunkt 84 bis 95° aus (72% der theoretischen Ausbeute). Durch weitere Reinigung mit denselben Lösungsmitteln erhielt man neben dieser Form auch schwach gelblich gefärbte, etwas derbere und zu Kugeln vereinigte Nadeln. Letztere schmolzen um 0·5 bis 1° tiefer als die weißen Krystalle, gaben aber mit ihnen keine Schmelzpunktserniedrigung. Wahrscheinlich sind sie mit den weißen Krystallen identisch, beziehungsweise unterscheiden sich von ihnen nur durch den Habitus und durch geringere Reinheit.

• Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 97 bis 99°. Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff (besonders in der Wärme), fast unlöslich in Petroläther. Die Analyse stimmte auf *m*-Nitrobenzylidendibenzoat.

I. 0·2240 g gaben 0·5468 g CO₂, 0·0860 g H₂O.

II. 0·3059 g wurden in Alkohol gelöst und mit 28·7 cm³ wässriger 0·09249n.-Kalilauge drei Viertelstunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 11·0 cm³ 0·09164n.-Schwefelsäure erforderlich.

Gef. I C 66·58, H 4·30%; II C₆H₅CO 56·5%; ber. für C₂₁H₁₅O₆N = C₇H₅O₄N(COC₆H₅)₂ C 66·82, H 4·01, C₆H₅CO 55·7%.

7. *p*-Nitrobenzylidendibenzoat.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise wie die der *m*-Verbindung, nur wurde eine Stunde auf 100° erwärmt. Beim Versetzen der Chloroformlösung mit Petroläther schied sich zunächst innerhalb eines Tages nur etwas Benzoesäure ab. Nachdem diese abfiltriert worden war, begann bald die Krystallisation eines Körpers vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, der durch neuerliche Fällung aus Chloroform mit Petroläther nicht erhöht werden konnte. Die Substanz ist in verdünntem Ammoniak unlöslich, gibt mit Benzoesäure eine starke Schmelzpunktserniedrigung (Mischschmelzpunkt 50 bis 90°), mit der niedrig schmelzenden Form des *o*-Nitrobenzylidendibenzoats eine erheblich kleinere (Mischschmelzpunkt 95 bis 105°). Sie löst sich

leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast nicht in Petroläther. Es lag das Dibenzoat vor.

I. 0·2796 g gaben 0·6827 g CO₂, 0·1044 g H₂O.

II. 0·2021 g, in alkoholischer Lösung mit 23·0 cm³ wässriger 0·09249 n.-Kalilauge durch dreiviertelstündiges Kochen verseift, brauchten zum Zurücktitrieren 8·45 cm³ 0·12392 n.-Salzsäure.

Gef. C 66·59, H 4·18, C₆H₅CO 56·20%; ber. für C₂₁H₁₅O₆N = C₇H₅O₄N(COC₆H₅)₂ C 66·82, H 4·01, C₆H₅CO 55·70%.

Auffällig ist die Reihenfolge der Schmelzpunkte der drei Nitrobenzylidendibenzoate: *o*- 123 und 147°, *m*- 98°, *p*- 118°. Es liegt eine Ausnahme von der Regel vor, daß *p*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt haben.

p-Nitrobenzylidendibenzoat (und ebenso wohl auch andere Benzoate) läßt sich auch durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid (mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure) auf das Diacetat erhalten.

Je 0·5 g *p*-Nitrobenzylidendiacetat wurden mit je 2·5 g Benzoesäureanhydrid 4 bis 5 Stunden auf 100° erwärmt, das eine Mal ohne Zusatz, das andere Mal nach Zusatz von 3 Tropfen Schwefelsäure zu der aus *p*-Nitrobenzylidendiacetat und Benzoesäureanhydrid erhaltenen Schmelze. Beim Auflösen der Reaktionsprodukte in Chloroform und Fällen mit Petroläther erhielt man zuerst Benzoesäure, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Die Mutterlauge wurden verdunstet und die Rückstände mit Kalilauge behandelt. Dabei blieb rohes *p*-Nitrobenzylidendibenzoat ungelöst. Bei dem Versuch ohne Schwefelsäure war es ziemlich unrein (Schmelzpunkt 98 bis 110°). Durch Ausfällen aus der Lösung in wenig heißem Chloroform mittels Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 116·5 bis 117° (Mischschmelzpunkt mit *p*-Nitrobenzylidendibenzoat 117 bis 118°, Ausbeute 0·65 g oder 87% der theoretischen). Bei dem mit Schwefelsäure ausgeführten Versuche zeigte das Rohprodukt (0·75 g, Ausbeute theoretisch) direkt den Schmelzpunkt 112 bis 115·5°, nach dem Reinigen 118° (Mischschmelzpunkt 118 bis 119°).

8. Cinnamylidendibenzoat.

1 g Zimtaldehyd und 5 g Benzoessäureanhydrid wurden vermischt, durch Erwärmen verflüssigt, ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, gut umgeschüttelt und öfter vorsichtig erwärmt, so daß die auftretende Grünfärbung nicht allzu stark wurde. Das Ganze erstarrte dann zu einer grünlich gefärbten Krystallmasse. Nach mehrstündigem Stehen wurde in Benzol gelöst, kurze Zeit mit Tierkohle erwärmt, filtriert und mit Petroläther versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte schieden sich 1·1 g in Nadeln ab, die roh bei 130 bis 132°, nach nochmaligem Fällen aus Benzol mit Petroläther konstant bei 133 bis 135° schmolzen. Die Ausbeute läßt sich wohl noch verbessern. Die Analyse stimmte auf Dibenzoat.

0·2054 g gaben 0·5786 g CO₂, 0·0969 g H₂O. Gef. C 76·83, H 5·28%; ber. für C₂₃H₁₈O₄ C 77·05, H 5·06% (für Monobenzoat des Zimtaldehydhydrats C₁₆H₁₄O₃ C 75·56, H 5·55; für enol-Benzoat C₁₆H₁₂O₂ C 81·32, H 5·13%).

F. Acetylierungsversuche mit Ketonen.

1. Aceton.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aceton bei 220 bis 240° ist bereits von Mannich und Hâncu,¹ sowie Hâncu² (bei Gegenwart von Natriumacetat) untersucht worden. Das Auftreten von Acetylderivaten wurde dabei nicht beobachtet. Auch die Einwirkung von Säurechloriden auf Aceton³ führte nicht zur Bildung eines Esters des Acetonhydrats.

Ein Gemisch von 10 g Aceton und 50 cm³ Essigsäureanhydrid zeigte bei Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure keine Erwärmung. Nach 24 Stunden wurde in Wasser eingetragen; es ging alles in Lösung. Da ein Acetondiacetat in Wasser wahrscheinlich sehr wenig löslich wäre, ist es wahrscheinlich, daß keine erhebliche Einwirkung eingetreten ist.

Um dieses Ergebnis sicherzustellen, wurde noch ein Versuch mit längerer Einwirkungsdauer und mit Vermeidung des

¹ Ber. Deutsch. ch. G., 41, 574 (1908).

² Ber. Deutsch. ch. G., 42, 1053 (1909).

³ Descudé, Ann. chim. phys. (7), 29, 488 (1903).

Wassers ausgeführt. 10 cm^3 Aceton wurden mit 60 cm^3 Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure 10 Tage stehen gelassen. Das nunmehr braun gefärbte Gemisch wurde behufs Bindung der Schwefelsäure mit wasserfreiem Natriumacetat versetzt und destilliert. Zuerst ging bei 55 bis 58° Aceton über, dann stieg das Thermometer ohne Haltepunkte, bis bei 137 bis 138° Essigsäureanhydrid überging. Das Thermometer stieg nicht über 140°. Von dem Diacetat des Acetons wäre ein höherer Siedepunkt zu erwarten. Die erhaltenen Fraktionen gaben beim Schütteln mit Wasser keine ölige Abscheidung.

Auch in der Hitze trat keine Diacetatbildung ein. Ein Gemisch von 10 cm^3 Aceton, 60 cm^3 Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure, welches 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann noch einige Stunden stehen gelassen worden war, gab beim Destillieren keinen über 140° siedenden Körper. Die Destillate gaben mit Wasser keine ölige Abscheidung. Es war daher auch kein Mesitylen entstanden.

2. Acetophenon.

2 g Acetophenon wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure eine Stunde gekocht, wobei die Lösung rot wurde, dann 12 Stunden stehen gelassen. Beim Fraktionieren des mit wasserfreiem Natriumacetat versetzten Gemisches im Vakuum ging alles bis 90° über und erwies sich als Essigsäureanhydrid und Acetophenon. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

3. Benzophenon.

1 g Benzophenon wurde in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst, 2 bis 4 Tropfen Schwefelsäure zugefügt (wobei Erwärmung eintrat) und mehrere Tage stehen gelassen. Die Lösung färbte sich gelb. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser blieb ein Öl übrig, welches im Vakuum nach einigen Tagen erstarrte und sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (49°) als unverändertes Benzophenon erwies.

Bei einem anderen Versuch wurden 5 g Benzophenon mit 30 cm^3 Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure eine halbe Stunde am Drahtnetze gekocht, dann einen Tag

stehen gelassen, mit einer zur Bindung der Schwefelsäure ausreichenden Menge Bariumcarbonat versetzt und das Essigsäureanhydrid im Vakuum abgedunstet. Beim Aufnehmen in trockenem Benzol und Verdunsten hinterblieb wieder ein Öl, welches nicht für sich, wohl aber durch Behandlung mit Wasser oder durch Impfen mit Benzophenon krystallisierte und sich durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (49°) sowie durch die Analyse des noch nicht krystallisierten Öles als Benzophenon erwies.

0·2004 g gaben 0·6285 g CO_2 , 0·1026 g H_2O . Gef. C 85·55, H 5·73%; ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ C 85·67, H 5·53% (für Benzophenondiacetat $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ C 71·50, H 5·68%).
