

Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω, ω -Glykole aus Aldehyden

von

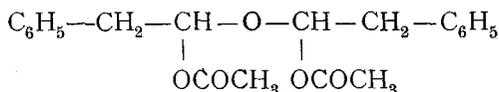
Ernst Späth.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Allgemeines.

Gelegentlich einer Arbeit, die ich vor etwa $5\frac{1}{2}$ Jahren mit Herrn Prof. Wegscheider¹ ausführte, fand ich, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd außer dem normal zu erwartenden Diacetat unter bestimmten Bedingungen noch ein krystallisiertes Acetat entsteht, dem ich dann folgende Konstitution zusprechen konnte:



Etwa 1 Jahr später erschien eine Arbeit von A. Wohl und M. Maag,² die ebenfalls die Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde zum Gegenstand hatte und die zu einigen nicht ganz zutreffenden Folgerungen führte, auf die ich später zurückkommen werde. Auch diese beiden Forscher erhielten aus Phenylacetaldehyd außer dem flüssigen Phenyläthylidendiacetat ein festes Acetat, dessen Schmelzpunkt sie zwar nicht angeben, dessen Formel jedoch mit dem von mir

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 [1909].

² A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

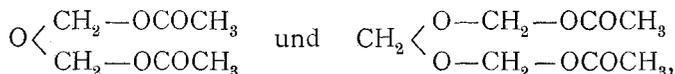
erhaltenen Körper übereinstimmt, so daß an der Identität derselben kaum zu zweifeln ist.

Es lag damit der erste Fall der direkten Bildung eines Anhydrids des Monoesters eines ω, ω -Glykols aus einem Aldehyd vor. Auf anderen Wegen sind indes schon einige derartige Verbindungen¹ erhalten worden.

Ich war nun bemüht, auch aus anderen Aldehyden solche Anhydride herzustellen. Die Resultate ergaben, daß nur wenige Aldehyde diese eigenartige Umsetzung mit Säureanhydriden zu geben vermögen, doch ließen sich wenigstens die wahrscheinlichen Bedingungen für die Bildung dieser Verbindungen aus Aldehyden angeben.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Aldehydtypen meist so ausgeführt, daß auf 2 Mole Aldehyd 1 Mol Säureanhydrid kam.

Der Formaldehyd gab auf diese Weise, in seiner polymeren Form Trioxymethylen zur Verwendung gebracht, mit Essigsäureanhydrid außer Methylendiacetat noch die Verbindungen



die zum Teil auf anderem Wege schon von Descudé,² ferner Grassi und Maselli³ erhalten worden waren. Dieser Befund steht jedenfalls im Einklang mit der außerordentlichen Polymerisationsfähigkeit des Formaldehyds, die bekanntlich bei vielen seiner Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Die anderen untersuchten aliphatischen Aldehyde, Acetaldehyd, Chloracetaldehyd, Chloral, Isobutyraldehyd, lieferten keine Anhydride der Monoester ihrer Glykolform, sondern gaben zumeist Diacetat neben unverändertem oder polymerisiertem Aldehyd und Kondensationsprodukten.

¹ Geuther, Lieb. Ann., 226, 223 (1884); Grassi und Maselli, Jahresb. für 1898, 1244.

² Descudé, Ann. chim. phys. (7), 29, 510 (1903).

³ Grassi und Maselli, Jahresber. für 1898, 1244.

Auch Benzaldehyd und Zimtaldehyd, die ja selten in der Glykolanhydridform reagieren, gaben nur Diacetat neben unverändertem Aldehyd.

Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigt der Phenylacetaldehyd. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein liefert er Phenylvinylacetat, was von Semmler,¹ der diese Einwirkung zuerst studierte, durch die Anwesenheit des tautomeren Vinylalkohols im Aldehyd erklärt wird. A. Wohl und Maag² sind der Ansicht, daß Aldehyde mit beweglichem Kohlenstoffatom mit Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme Diacetat, bei höherer Temperatur jedoch Enolacetate liefern, da die intermediär gebildeten Diacetate Essigsäure abspalten. Letztere Anschauung war immerhin denkbar, da manche Aldehyddiacetate schon unterhalb des Siedepunktes zerfallen und bekanntlich gewisse Alkyldendihaloide von der Formel $R-CH_2-CHR_2$ beim Erhitzen in die Verbindungen $RCH=CHR$ übergehen. Indes scheint mir die Ansicht Semmler's in den meisten Fällen zutreffend zu sein, da ich am Phenylacetaldehyd zeigen konnte, daß sein Diacetat oberhalb der Einwirkungstemperatur bei der Bildung der Enolacetate unzersetzt siedet und auch bei einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid, was analog dem Semmler'schen Versuch ausgeführt wurde, keine merkliche Umwandlung in das Enolacetat erfährt.

Läßt man auf Phenylacetaldehyd bei Anwesenheit von Schwefelsäure Essigsäureanhydrid einwirken, so entsteht bei Überschuß von Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute Phenyläthylidendiacetat. Da Wohl und Maag³ bei ihren Versuchen nur 15% erhielten, ist jedenfalls erwiesen, daß die von ihnen gegen Wegscheider und Späth⁴ geäußerte Ansicht, beim Anlagern von Säureanhydriden an Aldehyde mit nur

¹ Semmler, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *42*, 585 (1909).

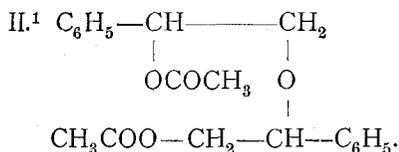
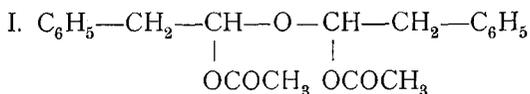
² A. Wohl und Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *43*, 3291 (1910).

³ A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *43*, 3291 (1910).

⁴ Siehe z. B. Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie. *30*, 839 (1909).

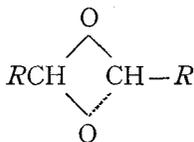
wenig mehr als molekularen Mengen Säureanhydrid zu arbeiten, nicht immer zutreffend ist.

Bei geringem Überschuß von Essigsäureanhydrid, kürzerer Einwirkungsdauer und niederer Temperatur erhielt ich außerdem ein krystallisiertes Acetat, für das nach den Analysen folgende Formeln denkbar gewesen wären:



Da aber das Acetat bei weiterem Einwirken von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Phenylacetaldehyddiacetat gab, ferner durch Phenylhydrazin und Hydroxylamin zum Phenylhydrazon und Oxim des Phenylacetaldehyds aufgespalten wurde, scheint mir die Formel I, welche diese Umsetzungen am zwanglosesten erklärt, die wahrscheinlichere zu sein.

Für die Bildung der Anhydride der ω, ω -Glykolmonoester aus Aldehyden spielt sicher die Polymerisation derselben eine bedeutende Rolle. Sie verläuft wahrscheinlich, da sie meist zum trimolekularen Aldehyd führt, stufenweise über den dimolekularen, den man als eine labile Verbindung mit einer lockeren Sauerstoffbrücke auffassen könnte.



Findet in diesem Umwandlungsstadium die Anlagerung des Säureanhydrids genügend rasch statt, so ist dadurch die

¹ Vgl. dazu R. Stoermer, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 39, 2290 (1906) und Tiffeneau und Dorlencourt, Ann. chim. et phys. (8), 16, 237.

Weiterpolymerisation verhindert und eine beständigere Verbindung gebildet. Tritt die Einwirkung des Säureanhydrids nur langsam ein, wie ich beim Arbeiten mit Chloressigsäure- und Benzoesäureanhydrid zeigen konnte, so beobachtet man öfters keine Anlagerung, sondern nur Kondensation oder weitere Polymerisation.

Auch polymerisierte Aldehyde können in manchen Fällen durch Aufsprengen der Sauerstoffbrücken mittels Säureanhydride solche Glykolmonoester-Anhydride liefern.

Nach diesen Ausführungen ergibt sich, daß nur dann durch direkte Acetylierung eines Aldehyds ein Monoesteranhydrid des ω, ω -Glykols zu erwarten sein wird, wenn der betreffende Aldehyd durch ein außerordentliches Polymerisationsvermögen ausgezeichnet ist. Die Verhältnisse liegen deshalb wohl am günstigsten bei Aldehyden mit kleinem Molekulargewicht oder bei solchen, die durch räumlich nicht hindernde Substituenten eine große Beweglichkeit der Aldehydgruppe erlangt haben.

Experimentelles.

Trioxymethylen.

22 g Trioxymethylen wurden mit 52 g Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 7 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das Rohr, das außer einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit ein an der Rohrwand haftendes festes Polymerisationsprodukt enthielt, zeigte beim Öffnen einen beträchtlichen Druck. Die Flüssigkeit wurde nun mit wässrigem Natriumacetat geschüttelt, dann das unlöslich gebliebene Öl mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert.¹ Hierbei wurden bei 15 mm drei Fraktionen erhalten: Fraktion I 10·38 g bei 70 bis 75°, II 7·7 g bei 75 bis 85° und III 10·5 g bei 85 bis 140°. Beim Redestillieren gab Fraktion I 6 g einer bei 62 bis 64° und 11 mm siedenden Flüssigkeit. Der höher siedende Rest

¹ Die Aufarbeitung der späteren Versuche geschah meist auf ähnliche Weise.

wurde mit II vereinigt, die beim Destillieren noch 6 g der bei 62 bis 64° und 11 mm siedenden Flüssigkeit gaben. 3·6 g gingen nun unter allmählichem Steigen des Thermometers bei 67 bis 74° über und bilden wohl unreines Produkt vom Siedepunkt 62 bis 64°. Der höher siedende Teil von II wurde mit III vereinigt und lieferte außer Vor- und Zwischenläufen 4·6 g bei 11 mm und 99 bis 103° und 1·3 g bei 127 bis 130°.

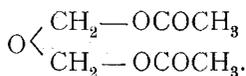
Die bei 62 bis 64° und 11 mm siedende Flüssigkeit ist das schon von anderen Forschern¹ hergestellte Methylendiacetat.

- I. 0·1894 g gaben 0·3133 g CO₂ und 0·1058 g H₂O.
 II. 0·5273 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 17·5 g Benzol 1·210° Depression.

Gef. I. C 45·11, H 6·25%, M 124·5.

Ber. für C₅H₈O₄: C 45·44, H 6·08%, M 132·1.

Die bei 99 bis 103° und 11 mm siedende Flüssigkeit ist die Verbindung



- I. 0·1975 g gaben 0·3219 g CO₂ und 0·1141 g H₂O.
 II. 0·4103 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 17·5 g Benzol 0·751° Gefrierpunktserniedrigung.

Gef. I. C 44·45, H 6·47%, M 156.

Ber. für C₆H₁₀O₅: C 44·42, H 6·22%, M 162·1.

Es ist eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Sie wurde von Grassi und Maselli² aus Trioxymethylchlorid und Natriumacetat, ferner von Descudé³

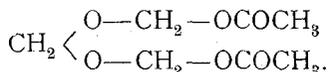
¹ Butlerow, Ann. Chem. Pharm., 107, 111 (1858); 111, 243 (1859); Henry, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 6, 741 (1873); Descudé, An. chim. phys. (7), 29, 509 (1903); Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 (1909).

² Grassi und Maselli, Gazz. ital., 28, II., 491 (1898).

³ Descudé, Chem. Zentr. (1902), II, 934.

erhalten und als eine bei 208 bis 209° (760 *mm*) oder 102° und 14 *mm* siedende Flüssigkeit beschrieben.

Die bei 127 bis 130° und 11 *mm* siedende Verbindung ist das von Grassi und Maselli¹ aus Methylenchlorhydrin und Natriumacetat gewonnene Acetylprodukt von der Formel



I. 0·2196 *g* gaben 0·3514 *g* CO₂ und 0·1200 *g* H₂O.

II. 0·3649 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 17·5 *g* Benzol 0·548° Depression.

Gef. I. C 43·64, H 6·12%, *M* 190·3.

Ber. für C₇H₁₂O₆: C 43·73, H 6·30%, *M* 192·1.

Paraldehyd.

Die Aufspaltung des Paraldehyds mit Essigsäureanhydrid erfolgt nicht unter Bildung ähnlicher Verbindungen wie beim Trioxymethylen, sondern es entsteht neben unverändertem Paraldehyd Acetaldehyd, Äthylidendiacetat und Aldolmonoacetat.

26·5 *g* Paraldehyd wurden mit 30·6 *g* Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Sogleich nahm man den Geruch nach Acetaldehyd wahr und nach einiger Zeit trat eine ziemliche Erwärmung ein. Nach fünfständigem Stehen wurde das Gemisch aufgearbeitet und bei 10 *mm* destilliert. Es wurden hierbei Fraktionen von 45 bis 65°, dann 65 bis 85° aufgefangan. Die erste Fraktion ging bei nochmaligem Destillieren bei 42 bis 55° und 10 *mm* über und ist wohl unreines Essigsäureanhydrid. Der Rest dieser Fraktion und die zweite wurden von neuem destilliert und dabei Destillat I bei 63 bis 75° und 10 *mm*, ferner II bei 75 bis 82° und 10 *mm* getrennt.

Die Fraktion I wog 14·8 *g* und ist im wesentlichen Äthylidendiacetat. Bei neuerlichem Destillieren erhielt ich die

¹ Grassi und Maselli, Gazz. ital., 28, II, 491 (1898).

Hauptmenge bei 65 bis 67° und 10 *mm* als reines Äthylidendiacetat.

0·2868 *g* verbrauchten beim Verseifen mit 0·09446 normaler alkoholischer Kalilauge 40·85 *cm*³.

Gef. COCH₃ 57·93%,

Ber. für CH₃CH(OCOCH₃)₂: 58·90% COCH₃.

Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, daß der Siedepunkt des Äthylidendiacetats durch Verunreinigungen erheblich beeinflußt wird. Auch der Siedepunkt (58° bei 12 *mm*), den A. Wohl und M. Maag¹ für Äthylidendiacetat finden, weicht von dem meinigen (65 bis 67° und 10 *mm*) so sehr ab, daß man an ein Gemisch denken könnte. Damit müßten auch die Äußerungen von A. Wohl und M. Maag über die guten Ausbeuten an Äthylidendiacetat etwas vorsichtiger gefaßt werden.²

Die Fraktion II wog 4·17 *g* und sott bei nochmaligem Destillieren neben einem Vorlauf bei 81 und 83° und 11 *mm*. Es ist nach Siedepunkt und einer Acetylbestimmung wahrscheinlich unreines Aldolmonoacetat.³

0·3888 *g* verbrauchten beim Verseifen mit 0·09446 normaler alkoholischer Kalilauge 35·2 *cm*³.

Gef. COCH₃ 36·79%,

Ber. für C₆H₁₀O₃ = C₄H₇O₂(COCH₃): 33·08% COCH₃.

Bei der Darstellung von Äthylidendiacetat nach A. Wohl und M. Maag erhielt ich bei weitem nicht die von diesen Forschern angegebene Ausbeute von dem bei 65 bis 67° und 10 *mm* siedenden Produkt.

Chloracetaldehyd.

7·4 *g* Chloracetaldehyd, der nach Natterer⁴ gewonnen worden war, wurde mit 4·9 *g* Essigsäureanhydrid und einem

¹ A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

² Siehe Chem. Zentralbl. (1911), I., 10.

³ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 31, 1007 (1910).

⁴ Natterer, Monatshefte für Chemie, 3, 446 (1882).

Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung vermischt. Nach mehrtägigem Stehen wurde aufgearbeitet und bei 10 *mm* destilliert. Es wurden die Fraktionen 90 bis 110° und 110 bis 130° aufgefangen. Die erste Fraktion gab beim Redestillieren bei 95 bis 97° und 10 *mm* siedendes Chloräthylidendiäacetat.

0·1761 *g* gaben 0·2537 *g* CO₂ und 0·0755 *g* H₂O.

Gef. C 39·30, H 4·80%.

Ber. für C₆H₉O₄Cl: C 39·88, H 5·03%.

Die bei 110 bis 130° siedende Fraktion destillierte in der Hauptsache bei 110 bis 113° und 13 *mm*.

Diese Substanz ist möglicherweise Dichlorkrotonaldehyddiacetat. Jedenfalls bedarf dieser Befund einer genaueren Bestätigung.

0·4204 *g* gaben bei der Halogenbestimmung 0·5113 *g* AgCl.

Gef. Cl 30·07.

Ber. für C₈H₁₀O₄Cl₂: 29·43%.

Die gesuchte Verbindung [CH₂Cl—CH(OCOCH₃)₂]O müßte einen höheren Siedepunkt haben.

Chloral.

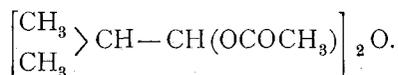
29·4 *g* Chloral und 7 *cm*³ Essigsäureanhydrid wurden auf -5° abgekühlt und dann langsam ein Gemenge von 3 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben, so daß die Temperatur nicht über +5° stieg. Nach 14 Stunden wurde aufgearbeitet und beim Fraktionieren außer einem kleinen Vorlauf das bei 111 bis 113° und 10 *mm* siedende Trichloräthylidendiäacetat und eine kleine, bis 125° und 10 *mm* siedende, nicht weiter untersuchte Fraktion erhalten.

Isobutyraldehyd.

Zu 9 *g* Isobutyraldehyd wurde allmählich unter guter Kühlung ein aus 7 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen

konzentrierter Schwefelsäure bereitetes Gemisch gegeben, zunächst eine Viertelstunde weiter gekühlt und dann 2 Tage bei Zimmertemperatur gelassen. Beim Aufarbeiten erhielt ich 3·4 g bei 11 mm und 80 bis 82°, eine Zwischenfraktion und 2·6 g bei 111 bis 114°. Die erste Fraktion ist Isobutylidendiacetat, das schon von Wegscheider und Späth¹ gewonnen und nach ihren Angaben bei 752 mm und 189° sott.

Die bei 111 bis 114° siedende Flüssigkeit entspräche einer Formel C₈H₁₆O₂, ist daher keinesfalls die Verbindung



0·1637 g gaben 0·4032 g CO₂ und 0·1723 g H₂O.

Gef. C 67·17, H 11·82%.

Ber. für C₈H₁₆ O₂: C 66·61, H 11·20%.

Benzaldehyd.

53 g Benzaldehyd und 25 g Essigsäureanhydrid wurden mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem mit CO₂ gefüllten verschlossenen Gefäß mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich eine reichliche Menge großer Krystalle ab, die nach dem Abpressen bei 45° schmolzen. Es liegt Benzylidendiacetat vor, da die Substanz, mit einer Probe dieser Verbindung gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes ergab. Trotz einiger Lösungsversuche konnte sonst keine feste Substanz abgeschieden werden.

Zimtaldehyd.

20 g Zimtaldehyd wurden gut abgekühlt und mit einem aus 3 Tropfen Schwefelsäure und 18 cm³ Essigsäureanhydrid bereiteten Gemenge langsam vermischt. Nach längerem Stehen wurde aus dem grünlich gefärbten Reaktionsprodukt durch Methylalkohol ein Krystallpulver abgeschieden, das nach ein-

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 (1909).

maligem Umlösen aus Methylalkohol bei 86° schmolz. Es liegt somit Zimtaldehyddiacetat vor.

Phenylacetaldehyd.

Zunächst wurde Phenylacetaldehyd bei niederer Temperatur und ohne Überschuß von Essigsäureanhydrid acetyliert.

10 g frisch destillierter Phenylacetaldehyd wurden mit 5·5 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt und an der Wasserleitung gut gekühlt. Bald schieden sich glänzende Blättchen in solcher Menge ab, daß das Ganze erstarrte. Nun wurde mit kaltem, etwas verdünntem Äthylalkohol verrührt, wobei nach dem Absaugen 4·9 g Krystalle zurückblieben. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 108 bis 114°, stieg jedoch nach mehrmaligem Umlösen aus Äthylalkohol auf 126 bis 127°.

Nach den Analysen liegt die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3(COCH_3)_2$ vor.

- I. 0·1624 g gaben 0·4152 g CO_2 und 0·0935 g H_2O .
- II. 0·4091 g verbrauchten beim Verseifen mit 0·1021 normaler alkoholischer Kalilauge 24·2 cm^3 KOH.
- III. 0·3649 gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung im Eykmann-apparat mit 23·63 g Naphthalin 0·31° Depression.

Gef. I. C 69·73, H 6·44, II. $COCH_3$ 25·99%, III. M 349.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{16}O_3(COCH_3)_2$: C 70·14, H 6·48; $COCH_3$: 25·10%, M 342.

Die Verbindung bildet schöne, weiße, in kaltem Äthylalkohol schwer lösliche Blättchen. Zwecks Aufklärung der Konstitution dieses Körpers wurden folgende Versuche unternommen:

Läßt man Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure längere Zeit auf diese Verbindung einwirken, so entsteht Phenyläthylidendiacetat.

5 g des festen Acetats wurden mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure eine Stunde am Wasserbad erwärmt und dann noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Beim Verarbeiten des

Reaktionsgemisches erhielt ich 6·2 g einer bei 10 mm und 147 bis 148° siedenden Flüssigkeit, die sich als Phenylacetaldehyddiacetat erwies.

Beim Erwärmen des krystallisierten Acetats mit Phenylhydrazin wird die Sauerstoffbrücke aufgespalten, die Acetylgruppe abgebunden und so das Phenylhydrazon des Phenylacetaldehyds gebildet.

1·25 g des festen Acetats wurden mit 3·8 g Phenylhydrazin zunächst am Drahtnetz bis zur schwachen Entwicklung von Phenylhydrazindämpfen erwärmt und dann eine halbe Stunde am Wasserbade belassen. Das mit 25-prozentiger Essigsäure gewaschene Reaktionsprodukt erstarrte, wog 1·6 g und schmolz bei 48 bis 51°. Beim Lösen mit heißem Petroläther blieb eine bei 122 bis 123° schmelzende Substanz zurück, die nach dem Umlösen aus Äthylalkohol bei 127 bis 128° schmolz. Es ist *a, b*-Acetylphenylhydrazin, wie der Mischschmelzpunkt mit dieser Verbindung erwies. Aus dem Petroläther krystallisierte Phenylacetaldehydphenylhydrazon, das nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 62 bis 63° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege hergestellten Produkt¹ lag bei 62°.

Hydroxylamin überführt das Acetat in Phenylacetaldehydoxim.

1 g des festen Acetats wurde mit einer aus 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·8 g festem KOH in 50 cm³ Äthylalkohol bereiteten Lösung erwärmt. Beim langsamen Eindampfen am Wasserbad blieb ein Öl zurück, das nach einiger Zeit krystallisierte. Nach dem Umlösen aus Ligroin schmolz die Substanz bei 93° und gab nach dem Mischen mit Phenylacetaldehydoxim keine Depression.

Durch diese Versuche ist jedenfalls mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, daß die Verbindung durch das Lösen einer Sauerstoffbrücke in ein Phenylacetaldehydderivat übergeht und daher folgende Konstitution besitzen wird:



¹ F. Henle, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 38, 1365 (1905).

Bei längerem Einwirken von überschüssigem Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Phenylacetaldehyd wird fast ausschließlich Phenylacetaldehyddiacetat gebildet.

5 g Phenylacetaldehyd wurde mit 25 cm³ Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gemischt, wobei nach einiger Zeit eine lebhafte Erwärmung eintrat. Nach dem Abflauen derselben wurde 10 Minuten am Wasserbad erwärmt, hierauf 4 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Beim Aufarbeiten erhielt ich 6·4 g einer bei 10 mm und 146° siedenden Flüssigkeit, die Phenylacetaldehyddiacetat ist.

I. 0·2187 g gaben 0·5180 g CO₂ und 0·1258 g H₂O.

II. 0·3173 g verbrauchten beim Verseifen mit 0·1021 normaler alkoholischer KOH 28·54 cm³.

Gef. I. C 64·60, H 6·44, COCH₃ 39·51%.

Ber. für C₁₂H₁₄O₄ = C₈H₈O₂(COCH₃)₂:

C 64·83, H 6·35, COCH₃ 38·74%.

Es ist eine ölige, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit.

Diese Versuche waren wohl schon ausgeführt, aber nicht publiziert, als die Arbeit von A. Wohl und M. Maag¹ erschien, die auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd zum Gegenstand hatte. Die Ausbeute an Phenylacetaldehyddiacetat, die sie erhielten, war nur 15% und konnte auch durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden. Daß meine Ausbeute das 4·6fache von der oben genannten Forscher ausmacht, ist nur auf den größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid zurückzuführen. Daher ist der Vorschlag von A. Wohl und M. Maag, bei der Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde mit geringem Überschuß des Säureanhydrids zu arbeiten, in diesem Falle nicht zweckmäßig und, wie ich glaube, auch nicht in allen jenen Fällen, wo der Aldehyd durch die Schwefelsäure rascher kondensiert wird.

¹ A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

Läßt man einen mäßigen Überschuß von Essigsäureanhydrid nicht allzulange auf Phenylacetaldehyd (zirka eine Stunde) einwirken, so entsteht neben dem festen Acetat Phenylacetaldehyddiacetat.

Phenylacetaldehyddiacetat wird leicht, wie nach den Erfahrungen von Wegscheider und Späth¹ zu erwarten ist, durch Phenylhydrazin in Phenylacetaldehydhydrazon umgewandelt.

1·08 g Phenyläthylidendiacetat wurden mit 1·5 g Phenylhydrazin vermischt. Nach einer Stunde wurde mit überschüssiger 25prozentiger Essigsäure verrührt, wobei das anfangs ölige Gemisch allmählich erstarrte. Es wog 1·03 g und schmolz bei 49 bis 54°. Durch Umlösen aus Petroläther erhielt ich außer *a, b*-Acetylphenylhydrazin Phenylacetaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 62°.

Phenylacetaldehyddiacetat wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das Enolacetat umgewandelt.

12 g Phenylacetaldehyddiacetat wurden mit 20 *cm*³ Essigsäureanhydrid eine Stunde bei gelindem Sieden erhalten und dann bei 10 *mm* destilliert. Außer einem Vorlauf von Essigsäureanhydrid ging alles bei 140 bis 147° und 10 *mm*, die Hauptmenge bei 145 bis 146° als Phenylacetaldehyddiacetat über. Beim Siedepunkt des Enolacetats (119 bis 121°) erhielt ich keine Fraktion.

Versuch mit Benzoesäureanhydrid. 2·4 g Phenylacetaldehyd wurden mit 2·26 g Benzoesäureanhydrid gemischt, wobei nach einiger Zeit Erwärmung eintrat. Nach einer halben Stunde wurde in wenig heißem Äthylalkohol gelöst und das beim Erkalten ausfallende Öl im Vakuum bei 30° getrocknet, wodurch es halb fest wurde. Es lag kein Benzoylprodukt vor, da es beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge nur wenig Kaliumhydroxyd abband.

Auch mit Chloressigsäureanhydrid trat nur Kondensation, doch keine Acylierung ein.

5 g Phenylacetaldehyd wurden mit 4·5 g verflüssigtem Chloressigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 839 (1909).

einige Stunden einwirken gelassen. Das zunächst mit Äthylalkohol durchgeknetete und darin schwer lösliche Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Außer einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 11 *mm* und 198 bis 200° als ein bräunlich gefärbtes, allmählich erstarrendes Öl über.

0·1128 *g* gaben 0·3427 *g* CO₂ und 0·0612 *g* H₂O.

Gef. C 82·86, H 6·07%.

Ber. für C₁₆H₁₄O: C 86·44, H 6·35%.

Die Verbrennung dieses nicht weiter untersuchten Körpers läßt jedenfalls schließen, daß nur Kondensation und nicht Anlagerung von Chloressigsäureanhydrid eingetreten ist.
