

Über das Verhalten von Aldehydacetalen bei der Hydrierung

nach Sabatier und Senderens

(Bildung von Äthern aus Acetalen)

Von

Fritz Sigmund und Gerhard Marchart

Aus dem analytischen Laboratorium der Universität Wien¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Im Verlaufe von Versuchen, aromatische Aldehyde in Form ihrer Acetale durch Hydrierung nach Sabatier und Senderens in die entsprechenden hydroaromatischen Aldehydacetale überzuführen, konnte zunächst bei Benzaldehyddiäthylacetal beobachtet werden, daß unter den gewählten Bedingungen Kernhydrierung nicht eintritt. Die Reduktion wurde mit fein verteiltem Nickel als Katalysator im allgemeinen unter den für die Kernhydrierung von Estern optimalen Bedingungen² bei einer Temperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 80 bis 120 cm^3 pro Minute ausgeführt. Über einige Verbesserungen an der hierfür gebräuchlichen Apparatur wird im experimentellen Teile dieser Arbeit berichtet.

Bei der Destillation des Hydrierungsproduktes von Benzaldehyddiäthylacetal wurde neben einer geringen Menge hochsiedender Substanz im wesentlichen Toluol und Äthylalkohol erhalten. Das Acetal gelangte stets frisch destilliert zunächst in Dampfform über den Katalysator; nach dem ersten in obigem Sinne verlaufenen Versuch wurde ihm außerdem während des Erhitzens in dem dem Reduktionsrohr vorgelegten Kolben etwas kalzinierte Soda zur Neutralisation etwa aus Spuren Benzaldehyd entstandener Benzoësäure zugesetzt, nachdem durch einen besonderen Versuch festgestellt worden war, daß es bei dieser Behandlung unverändert bleibt. Bei weiteren Hydrierungsversuchen, bei denen überdies das Acetal zur Vermeidung andauernden Erhitzens aus einer Bürette tropfenweise in das Rohr gelangte, zeigte sich ein merklich geänderter Verlauf seiner Hydrierung. Neben Äthylalkohol und einer kleinen Menge anscheinend aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde in wesentlich größerer Menge ein höhersiedendes Produkt von starkem Geruch

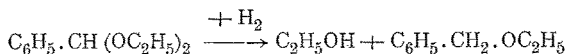
¹ Herrn Prof. Dr. A. Franke, dem Vorstand des analytischen Universitätslaboratoriums, fühlen wir uns für das Interesse und die wertvolle Unterstützung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, zu großem Dank verpflichtet.

² Sabatier und Murat, C. r. 154, 922.

Franke und Sigmund, M. 46, 61, 1925.

erhalten, das nach wiederholter Destillation zwischen 185 bis 187° übergang. Die Substanz erwies sich bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beständig und wurde auch beim Kochen mit Lauge nicht verändert. Die aus den Analysenwerten berechnete Formel ließ das Vorliegen eines Körpers mit einem Sauerstoffatom im Molekül voraussehen, die Beständigkeit des Produktes die Anwesenheit eines Äthers. Der naheliegende Vergleich mit Benzyläthyläther ergab Übereinstimmung von Siedepunkt und Analysenwerten, eine weitere Bestätigung für die Identität mit dem genannten Äther wurde durch die Äthoxylbestimmung erbracht.

Unter den gewählten Hydrierungsbedingungen ist somit das Benzaldehyddiäthylacetal unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen und Abspaltung eines Moleküls Äthylalkohol im Sinne der Gleichung:



in Benzyläthyläther übergegangen, der zu 45% der berechneten Menge resultierte.

Hydrierungsversuche bei Rohrtemperaturen von 160°, 170° und 190° unter sonst gleichbleibenden Bedingungen lieferten stets schlechtere Ausbeuten an Benzyläthyläther, so daß die Temperatur von 180° für die weiteren Versuche beibehalten wurde.

Das Auftreten von Toluol bei den ersten Versuchen sowie in der Folge die Bildung eines im Kerne nicht hydrierten Äthers gab zu einer Überprüfung des Katalysators auf seine Wirksamkeit zur Kernhydrierung Anlaß, wobei er sich zur Hydrierung von Benzol und Toluol unfähig erwies. Als daraufhin Benzaldehyddiäthylacetal in einer analogen Versuchsreihe über einen frisch bereiteten Katalysator geleitet wurde, konnten dieselben eben beschriebenen Erscheinungen beobachtet werden, nach anfänglicher Zersetzung in Toluol und Alkohol die Bildung von Benzyläthyläther neben Äthylalkohol. Der Katalysator scheint somit die Fähigkeit zur Kernhydrierung unter den gegebenen Verhältnissen zu verlieren. Der Reaktionsverlauf im Sinne der Ätherbildung, wie durch Versuche festgestellt wurde, tritt ein, wenn eine Menge von etwa 30 g Benzaldehyddiäthylacetal darüber geleitet wurde.

Die im Zusammenhang mit ähnlichen Hydrierungsversuchen gemachte Beobachtung Skita's¹ über das wesentlich verschiedene Verhalten von Derivaten des Benzaldehydes im Gegensatz zu den des Phenylacetaldehydes bei der Hydrierung ließ unter den gleichen Bedingungen für ein Acetal dieses Aldehydes einen anderen Reaktionsverlauf möglich erscheinen.²

¹ Ber. 48, 1685 bis 1698.

² Siehe auch eine Mitteilung von T. Kariyone und Y. Kimura (C. 30. III. 1927, I, 1825) über katalytische Hydrierung von Acetalen mit Pd-Mohr, die erst nach Abschluß dieser Arbeit erschien.

Die analog geleitete Hydrierung des Phenylacetaldehyddimethylacetales lieferte jedoch gleichfalls Phenyläthylmethyläther mit einer Ausbeute von 50% neben Methylalkohol. Ein unterschiedliches Verhalten zu Benzaldehyddiäthylacetal konnte nur insofern beobachtet werden, als hier wie auch in anderen Fällen keine anfängliche Spaltung in Kohlenwasserstoff und Alkohol, sondern die Ätherbildung sofort und auch dann eintrat, wenn der benützte Katalysator auf Benzaldehyddiäthylacetal noch spaltend wirkte.

Zur Feststellung, wie sich ein rein aliphatisches Acetal unter den gleichen Umständen verhält, wurde Önantholdiäthylacetal hydriert. Auch hier konnte im ersten Versuch mit einer Ausbeute von 61% der Theorie Heptyläthyläther neben Äthylalkohol erhalten werden.

Die bisherigen Ergebnisse zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen der katalytischen Hydrierung eine Überführung aromatischer in kernhydrierte Acetale nicht durchführbar ist.¹ Wohl aber ließen sie es als wahrscheinlich erscheinen, daß dem bei den beschriebenen Bedingungen stets gleichartigen Reaktionsverlauf einer scheinbar pyrogenetischen Abspaltung eines Moleküls Alkohol aus Acetalen unter katalytischer Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff zur Bildung der zugehörigen gesättigten Äther eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Es schien daher nicht uninteressant, dies durch weitere Versuche festzustellen.

Über eine ähnlich verlaufene Reaktion von Acetalen unter intramolekularer Abspaltung eines Moleküls Alkohol und Bildung ungesättigter Derivate (Enoläther) wurde von Claisen² berichtet. Die Beobachtung, daß das Acetal des Acetessigesters, der Diäthoxybuttersäureester schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig in Alkohol und Äthoxycrotonsäureester zerlegt wird, bildete den Ausgangspunkt für seine Untersuchungen, wie weit diese Reaktion auch bei anderen Acetalen und unter Anwendung alkoholentziehender Mittel stattfindet. Claisen fand, daß bei Acetalen von Beta-Ketonsäureestern und Beta-Ketonen die Alkoholabspaltung am leichtesten, schon beim bloßen Destillieren eintritt. Weniger leicht bei Acetalen anderer Ketonsäuren und Ketone, wie bei dem Acetal des Brenztraubensäureesters, Acetophenons und Acetons, die in diesem Sinn entweder durch längeres Erwärmen mit geeineten Katalysatoren oder erst im Gemisch mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, beziehungsweise Phosphorperoxyd und Pyridin oder Chinolin reagieren. Die Alkoholabspaltung aus den Acetalen aliphatischer Aldehyde, wie aus Acetaldehyddiäthylacetal unter Bildung von Vinyläthyläther, konnte nur durch längeres Erhitzen mit Phosphorperoxyd und Chinolin erreicht werden.

¹ Über weitere Versuche in dieser Hinsicht wird gesondert berichtet werden.

² Ber. 29, 1006. Ber. 31, 1019.

Für die Umwandlung von Benzaldehyddiäthylacetal in Benzyläthyläther kommt die intermediäre Bildung eines ungesättigten Äthers im Sinne der von Claisen bewirkten Reaktion mangels eines Wasserstoffatoms an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom nicht in Betracht. Bei den anderen untersuchten Acetalen kann die Möglichkeit einer solchen Reaktion vor dem katalytischen Eintritt von Wasserstoff in die Doppelbindung wohl angenommen werden. Die Isolierung etwa entstehender ungesättigter Produkte bei Abwesenheit von Wasserstoff ist einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

Aus den bereits angeführten und den folgenden Versuchen ergibt sich aber, daß unter den gewählten Bedingungen, die im Vergleich mit der von Claisen angewandten Methode als relativ mild bezeichnet werden können, die Alkoholabspaltung auch aus Aldehydacetalen ziemlich leicht und mit guten Ausbeuten an den entsprechenden Äthern zu erreichen ist.

Dies bestätigen für Acetale gesättigter Aldehyde die weiteren Versuche unter stets gleichartigen Umständen:

Önantholdi-*n*-propylacetal liefert mit einer Ausbeute von 64% der Theorie den Heptyl-*n*-propyläther neben Propylalkohol. Mit gleicher Ausbeute wurde aus dem Diisobutylacetal des Önanthols der noch nicht bekannte Heptylisobutyläther erhalten. Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal ging zu 80% in Phenyläthyl-*n*-propyläther über, der auf diese Weise zum ersten Mal dargestellt wurde.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt in den einfachen und mit guten Ausbeuten verlaufenden Darstellungsmethoden der als Ausgangsmaterial dienenden Acetale. Für die Gewinnung des Benzaldehyd- und Zimtaldehyddiäthylacetals wurde mit Erfolg nur die glatt verlaufende, von Claisen empfohlene Reaktion mit Orthoameisensäureester¹ angewandt; während in diesen Fällen die von E. Fischer² vorgeschlagene Acetalisierung mit absolut alkoholischer einprozentiger Salzsäure versagte, lieferte sie alle anderen Acetale mit oft beinahe quantitativer Ausbeute, obwohl ihre Trennung von den Resten unveränderten Aldehydes nur durch fraktionierte Destillation, ohne Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat durchgeführt wurde. Durch sinngemäße Anwendung dieses vorzüglichen Verfahrens konnten auch die bisher nicht bekannten *n*-Propylacetale des Önanthols und Phenylacetaldehydes sowie das Önantholdiisobutylacetal dargestellt werden.

Als Beispiel für ein Acetal eines ungesättigten Aldehydes wurde das Zimtaldehyddiäthylacetal hydriert und dabei ein im wesentlichen anderer Reaktionsverlauf festgestellt.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde als Hauptmenge eine niedrigsiedende Fraktion erhalten, die zu etwa

¹ Ber. 29, 1008; 31, 1016; 40, 3903; siehe Experimenteller Teil, p. 20.

² Ber. 30, 3053; 31, 1990; siehe Experimenteller Teil, p. 15.

zwei Dritteln aus Äthylalkohol und einem Drittel aus Toluol bestand. Als einheitliche Fraktion konnten weiters 1·5 g einer zwischen 220 bis 222° übergehenden Flüssigkeit abgetrennt werden. Diese erwies sich im Gegensatz zu Zimtaldehyd und dessen Acetal bei der Einwirkung einer Lösung von Brom in Chloroform als gesättigt. Sie wurde durch Siedepunkt, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als Phenyl-*n*-propyläthyläther identifiziert, über den Erbera¹ berichtet.

Während bei allen anderen Versuchen die Menge des der Hydrierung zugeführten Acetales mit unwesentlichen Verlusten in Form von Hydrierungsprodukten zurückgewonnen wurde, ergab sich hier ein auffallendes Manko von beinahe 50%. Dieser Umstand im Zusammenhange mit der Art der erhaltenen Produkte läßt vermuten, daß der größte Teil des Zimtaldehydacetales unter Wasserstoffanlagerung zunächst in Toluol und Acetaldehyddiäthylacetal und dieses weiterhin in Alkohol und Diäthyläther gespalten wurde, wobei der letztere trotz guter Kühlung vermutlich mit dem abströmenden Wasserstoffüberschuß entwich. Diese Auslegung des Reaktionsverlaufes mag ihre Stütze durch eine Mitteilung Van Marle's und B. Tollens'² über eine ähnliche Spaltung des Zimtaldehydes bei seiner Kondensation mit Formaldehyd unter Einwirkung von CaO finden. Es spaltet sich dabei unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und Acetaldehyd, welcher sich sodann mit Formaldehyd zu Pentaerythrit kondensiert.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Benzaldehyddiäthylacetals nach Claisen.

Alle Versuche, dieses Acetal nach der von E. Fischer³ vorgeschlagenen Methode darzustellen, führten zu so ungünstigen Ausbeuten, daß diese Arbeitsweise aufgegeben und die Herstellung des Benzaldehyddiäthylacetals nach Claisen⁴ durchgeführt wurde.

Im Sinne der von ihm gegebenen Vorschrift wurden aus einer Mischung von 37·5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester (Merck) und 49 g absolutem Äthylalkohol unter Zusatz von 0·75 g feingepulvertem Ammonchlorid nach wiederholter Destillation 62 g analysenreines Acetal vom Kochpunkte 217 bis 223° (korr.) erhalten, welche Menge einer Ausbeute von 97% der Theorie entspricht.

Versuche, dieses äußerst elegante Verfahren noch dadurch zu vereinfachen, daß das nach dem Abdestillieren von Alkohol und

¹ Gaz. chim. it. 16, 314.

² Ber. 36, 1347.

³ Ber. 30, 3053.

⁴ Ber. 29, 1008.

Ameisensäureester bis 80° und nach dem Filtrieren von dem Ammonchlorid, verbliebene Produkt sofort ohne Zusatz von Wasser und Äther der Fraktionierung unterworfen wird, ergaben ungünstigere Ausbeuten an reinem Acetal.

Zur Analyse wurde von der Fraktion 217 bis 219° genommen, sie ergab folgende Werte:

0·1166 g Substanz gaben 0·3125 g CO₂ entsprechend 73·09% C.

0·1166 g » » 0·0920 g H₂O » 8·83% H.

Ber. für C₁₁H₁₆O₂: C 73·28, H 8·95%.

Kernhydrierungsversuche mit Benzaldehyddiäthylacetal.

Zum Zwecke der Gewinnung des Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetals wurde das nach der obigen Methode dargestellte Benzaldehyddiäthylacetal zur vollständigen Hydrierung nach Sabatier und Senderens mit Wasserstoff bei 180° über feinverteiltes Nickel geleitet. Hiezu wurde der im wesentlichen nach den Angaben von Henle¹ und Skita² gebaute, jedoch mit den von Franke und Sigmund³ angegebenen Verbesserungen versehene Apparat benützt; die Reduktion des Katalysators geschah wie dort angegeben. Von geringfügigen apparativen Verbesserungen sei erwähnt, daß der einem Druckzylinder entnommene Wasserstoff zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit durch ein innerhalb der Grenzen 14 bis 217 cm³ pro Minute wiederholt geeichtes Strömungsmanometer geleitet wurde. Zur Vermeidung von Stößen im Strömungsmesser erwies es sich als notwendig, die Röhren der Waschflaschen am unteren Ende zu Spitzen auszuziehen. Um eine etwaige Zersetzung des Acetals durch Spuren mitgerissener Schwefelsäure zu verhindern, wurde der Wasserstoff vor dem Eintritt in den Apparat durch ein mit kalzinierter Soda und Glaswolle gefülltes U-Rohr geleitet.

Während der ersten Hydrierungsversuche wurde die zur Hydrierung gelangende Substanz in einem dem Rohre vorgelegten Kolben auf 180° erhitzt und von dem durchstreichenden Wasserstoff in Dampfform über den Katalysator geführt.

Bei weiteren Versuchen erwies es sich zur Messung der angewandten Substanzmenge als zweckmäßiger, die Substanz aus einer Bürette durch einen Vorstoß in das Rohr tropfenweise einfließen zu lassen. Dadurch ließ sich auch das langandauernde Erhitzen des Acetals vermeiden.

Zur Aufnahme des hydrierten Produktes wurde statt des Absaugkolbens eine etwa 100 cm³ fassende graduierte Birne mit seitlichem Ansatz und Abblähahn verwendet, die durch ein herumgewundenes Bleirohr gekühlt wurde.

¹ Anl. f. d. org. Präp. Praktikum.

² A. Skita: „Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen“ Stuttgart 1912.

³ Franke und Sigmund, Monatshefte für Chemie 46, 64 f.

Für die im folgenden besprochenen Versuche wurde das Rohr auf 180° gebracht, da sich diese Temperatur für die Kernhydrierung von Estern als optimal erwiesen hat.¹

1. Hydrierung.

Angewandt: 13 g (14 cm³) Benzaldehyddiäthylacetal. Wasserstoffstrom 70 bis 80 cm³ pro Minute, entsprechend einem zirka 15fachen Wasserstoffüberschuß. Temperatur des Heizbades (Paraffin) für das Substanzgefäß 180°. Dauer des Prozesses 13 Stunden. In der Vorlage hatten sich 10 g einer Flüssigkeit gesammelt, bei deren Destillation folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. Fraktion: 74·5 bis 150° (Siedebeginn 74·5°)..... 6 g.
2. Fraktion: unter 195°..... 4 g.

Das höhersiedende Produkt hatte einen äußerst intensiven und anhaftenden an Hexahydrobenzoesäureäthylester erinnernden Geruch.

Die reichliche Menge niedrigsiedenden Vorlaufes ließ auf eine weitgehende Spaltung des Acetales schließen, welche möglicherweise durch Spuren Säure (Benzoesäure aus Benzaldehyd) bewirkt wurde, und es schien zweckmäßig, bei den folgenden Hydrierungen dem Acetal etwas feingepulvertes, kalziniertes Natriumcarbonat zuzusetzen, vorerst aber sein Verhalten beim Erhitzen mit diesem zu überprüfen.

5 g Benzaldehyddiäthylacetal wurden mit feinstgepulvertem kalziniertem Natriumcarbonat 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und destilliert. Das Acetal zeigte einen unveränderten Kochpunkt von 217 bis 223° mit geringem Vor- und Nachlauf und hat also dieser Behandlung standgehalten.

2. Hydrierung

(unter Zusatz von feingepulvertem kalziniertem Natriumcarbonat). Angewandt: 6·5 g (7 cm³) Benzaldehyddiäthylacetal. Wasserstoffstrom 70 bis 80 cm³ pro Minute. Rohr- und Heizbadtemperatur wie bei der ersten Hydrierung. Dauer 8 Stunden 30 Minuten. Erhalten: 5 g Produkt.

Destillation.

1. Fraktion: 75 bis 150° 3 g.
2. Fraktion: unter 195° 2 g.

Bei einer weiteren Hydrierung wurde unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Substanz rascher über den Katalysator geleitet. Bei der Destillation des in der Vorlage gesammelten Produktes ergaben sich nachstehende Fraktionen:

1. Fraktion: unter 130° (Hauptmenge 74 bis 75°).
2. Fraktion: bis 195° (Hauptmenge 185 bis 195°).

Die Menge der höhersiedenden Fraktion (185 bis 195°) hatte jedoch gegenüber den früheren Versuchen eine bedeutende Zunahme erfahren.

Bei den drei weiteren Versuchen ließen wir, um ein andauerndes hohes Erhitzen des Acetales zu vermeiden und die der Hydrierung zugeführte Substanzmenge jedesmal genau bestimmen zu können, die Substanz aus der Bürette zutropfen.

1. Hydrierung.

Substanzzufuhr: 2·2 cm³ pro Stunde. Wasserstoffstrom 120 cm³ pro Minute. Rohrtemperatur 180°. Dauer 4 Stunden 30 Minuten. Angewandte Menge Benzaldehyddiäthylacetal: 9·4 g (10 cm³).

¹ Sabatier und Murat, C. r. 154, 922.

Franke und Sigmund, l. c.

Destillation.

1. Fraktion: 76 bis 84° (aufgefangen bis 100°).
2. Fraktion: 100 bis 180° (konstantes Steigen, wenige Tropfen).
3. Fraktion: 185 bis 195° 5g.
Rückstand im Kolben über 205°.

Bei der Rektifikation der 3. Fraktion wurde noch ein geringer bis 180° übergehender Vorlauf erhalten, die Hauptmenge destillierte von 185 bis 187° (korr.).

2. Hydrierung.

Substanzzufuhr: 2·8 cm^3 pro Stunde. Wasserstoffstrom: 120 cm^3 pro Minute. Rohrtemperatur 180°. Dauer: 3 Stunden. Angewandt: 8 g (8·5 cm^3) Benzaldehyddiäthylacetal.

3. Hydrierung.

Substanzzufuhr: 3·2 cm^3 pro Stunde. Wasserstoffstrom: 120 cm^3 pro Minute. Rohrtemperatur 180°. Dauer: 6 Stunden. Angewandt: 18 g (19·3 cm^3) Benzaldehyddiäthylacetal.

Die bei diesen Versuchen angesammelten Hydrierungsprodukte wurden vereinigt fraktioniert:

1. Fraktion: aufgefangen bis 100°, Hauptmenge 76 bis 84°.
2. Fraktion: wenige Tropfen, rapides Steigen bis 180°.
3. Fraktion: 184 bis 205°.

Rückstand im Kolben über 205°.

Bei einer wiederholten Destillation der Fraktion 3 ging von dieser die Hauptmenge bei 185 bis 187° (korr.) über.

Die Mengenverhältnisse der bei diesen drei Versuchen erhaltenen Fraktionen stellen sich wie folgt dar:

1. Fraktion: 76 bis 84° 10 g.
2. Fraktion: 180 bis 205° (Hauptmenge 185 bis 187°).. 17 g.
Rückstand im Kolben über 205° 5 g.

Erhalten: 33 g Hydrierungsprodukt.

Angewandt: 35·4 g Benzaldehyddiäthylacetal.

Ausbeute an Hydrierungsprodukt: 93%.

Ausbeute an der bei 185 bis 187° übergehenden Substanz: 33%
(berechnet auf angewandtes Benzaldehyddiäthylacetal).

Verseifungsversuche.

Mit der bei allen Hydrierungsversuchen in der Hauptmenge erhaltenen, als einheitliches Produkt isolierten Fraktion vom Kochpunkt 185 bis 187° wurden zur Feststellung, ob ein Acetal vorliegt, und zur Gewinnung des freien Aldehydes Verseifungsversuche mit Säure angestellt.

10 g der bei 185 bis 187° übergehenden Fraktion wurden mit dreiprozentiger Schwefelsäure (500 g Wasser und 15 g konz. Schwefelsäure) 1½ Stunden am Rückflußkühler im Kohlensäurestrom gekocht. Nach dem Ausäthern und Trocknen des ätherischen Auszuges mit frischgeglühtem Natriumsulfat zeigte die Substanz beim Fraktionieren unveränderten Kochpunkt und Geruch. Fünfständiges Kochen mit zehnprozentiger Säure und mit 30prozentiger Säure hatten ebenfalls keine Veränderung zufolge. Die Substanz erwies sich auch Laugen gegenüber beständig.

Das Vorliegen eines Acetales schien somit, im Hinblick auf das beständige Verhalten gegenüber Säuren, ausgeschlossen.

Bei einer neuerlichen, für die Analyse vorgenommenen Destillation ergaben sich nun die Fraktionen:

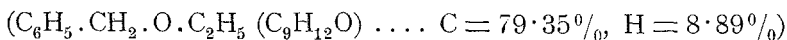
1. Fraktion: 181 bis 183·5° (korr.).
2. Fraktion: 184 bis 185° (korr.), zur Analyse.
3. Fraktion: über 185°.

Die mittlere dieser Fraktionen erschien analysenrein.

Analyse:

0·1750 g	Substanz	gaben	0·5093 g	CO ₂	entsprechend	79·37%	C.
0·1750 g	»	»	0·1357 g	H ₂ O	»	8·67%	H.
0·1776 g	»	»	0·5140 g	CO ₂	»	78·93%	C.
0·1776 g	»	»	0·1379 g	H ₂ O	»	8·69%	H.

Die gefundenen Werte stimmen mit den für Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetal berechneten (70·89% C, 11·91% H) nicht überein. Auf Grund der im theoretischen Teile dieser Arbeit ausgeführten Überlegungen läßt ein Vergleich der erhaltenen Analysenwerte mit den für Benzyläthyläther



berechneten den Schluß zu, daß dieser Äther, dessen Kochpunkt zu 185° angegeben wird,¹ als Hauptprodukt der Hydrierung erhalten wurde. Eine weitere Bestätigung dafür gab die Äthoxylbestimmung nach Zeisel:

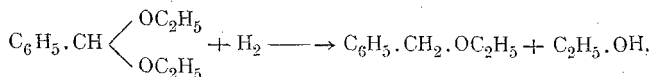
0·3888 g	Substanz	gaben	0·6743 g	AgJ	entsprechend	33·27%	C ₂ H ₅ O.
0·3453 g	»	»	0·5967 g	AgJ	»	33·15%	C ₂ H ₅ O.

Ber. für C₆H₅·CH₂·O·C₂H₅ (C₉H₁₂O): 33·09% C₂H₅O.

Auf Benzaldehyddiäthylacetal berechnet, wurde bei der Hydrierung Benzyläthyläther mit einer Ausbeute von 45% der Theorie erhalten.

Untersuchung des Vorlaufes.

Die Bildung von Benzyläthyläther nach der Gleichung:



muß unter Abspaltung eines Moleküls Äthylalkohol erfolgen; dieser mußte daher im Vorlauf enthalten sein, worauf auch dessen Siedepunkt (76 bis 84°) hinweist.

Die Destillation einer größeren Menge (13 g) des Vorlaufes ergab folgende Fraktionen:

¹ Cannizzaro, J. 1856, 581.

1. Fraktion: 75 bis 77°.
2. Fraktion: 77 bis 80°. Hauptmenge 10 g.
3. Fraktion: rasches Steigen der Temperatur, wenige Tropfen.

Die Fraktion 2 (77 bis 80°) wurde im Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt, mit dem sich bis auf eine geringfügige Menge alles mischte und die wäßrige Lösung von der oben abgeschiedenen kleinen Schichte getrennt. Der Alkohol konnte in der wäßrigen Schichte durch die Jodoformreaktion einwandfrei nachgewiesen werden. Die unlösliche Substanz hatte einen Geruch nach aromatischen Kohlenwasserstoffen, ihre Menge reichte jedoch nach dem Trocknen für eine Destillation nicht aus.

Die Aufarbeitung der bei den ersten zwei Hydrierungen mit frischem Katalysator erhaltenen Produkte, bei deren Destillation neben einer großen Menge niedrigsiedenden Vorlaufes nur eine geringe Menge einer bei 185 bis 195° siedenden Substanz mit intensivem anhaftendem Geruch gewonnen wurde, wurde wie folgt durchgeführt,

Die niedrigsiedende Hauptfraktion (16 g) wurde rektifiziert, es gingen über:

von 71 bis 75°	6 g und
von 75 bis 80°	10 g.

Da durch die Destillation eine Trennung in einheitliche Bestandteile nicht möglich erschien, wurden beide Fraktionen wieder vereinigt, mit Wasser geschüttelt und die wäßrige Schicht abgelassen. Diese gab deutliche Jodoformreaktion. Die Menge der in Wasser unlöslichen Schichte betrug 7 g. Sie wurde wiederholt mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Schließlich destillierte alles zwischen 110·5° und 111·5° (korr.). Zur Feststellung, ob Toluol (Kochpunkt 111°) oder Hexahydrotoluol (Kochpunkt 119°) vorliegt, wurde nitriert. Die dabei erhaltene krystallinische Substanz erwies sich nach ihrem Schmelzpunkt (70°) als Dinitrotoluol. Die geringe Menge hochsiedenden Produktes (6 g) vom Kochpunkt unter 195°, deren intensiver Geruch und Siedepunkt die Anwesenheit von Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetal vermuten ließ, wurde getrocknet und rektifiziert; dabei konnten noch zur Hauptsache ein niedrigsiedender Vorlauf 72 bis 112° abgetrennt werden; 1 g destillierte von 185 bis 195°.

Da eine weitere Trennung unmöglich erschien, wurde das Molekulargewicht dieser Fraktion bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0245 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 167·5 mm.

Gef.: 155·4.

Ber. für Benzyläthyläther: 136·1.

» » Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetal: 186·2.

Es ist somit bei der Einwirkung des frischen Katalysators nahezu vollständige Zersetzung des Benzaldehyddiäthylacetals in Toluol und Äthylalkohol eingetreten. Kernhydrierung hat nicht stattgefunden.

Im folgenden wurden Versuche angestellt, durch Änderung der Temperatur sowohl nach unten als nach oben eine Verbesserung der Ausbeute an Benzyläthyläther zu erzielen, der als das wesentliche Produkt der Hydrierung anzusehen war.

So wurden Hydrierungen des Benzaldehyddiäthylacetals unter sonst gleichen Bedingungen des Wasserstoffstromes und der

Durchleitungsgeschwindigkeit bei den Rohrtemperaturen 160° , 170° und 190° ausgeführt.

Bei der Destillation der Hydrierungsprodukte wurden im wesentlichen dieselben Fraktionen, wie bei einer Rohrtemperatur von 180° erhalten, jedoch in veränderten Mengenverhältnissen. So wurde durch Erniedrigung der Temperatur eine Vermehrung des Vorlaufes, durch Erhöhung eine Zunahme des über 205° siedenden öligen Rückstandes bewirkt, über dessen scheinbar nicht einheitliche Zusammensetzung sich nichts aussagen läßt. Bei den weiteren Hydrierungen von Acetalen wurde daher die Rohrtemperatur von 180° beibehalten.

Im Gegensatz zu den ersten, auf p. 7 beschriebenen Hydrierungsversuchen hat sich bei späteren Hydrierungen des Benzaldehyddiäthylacetals ein veränderter Reaktionsverlauf ergeben. Da alle Versuchsbedingungen im wesentlichen stets gleichblieben, mußte dies auf eine verminderte Wirksamkeit des Katalysators zurückzuführen sein, weshalb sein Vermögen zur Kernhydrierung an Benzol und Toluol überprüft wurde.

Zu diesem Zwecke wurden nach den Angaben Vanino's¹ 100 cm^3 Benzol (Merck, p. a. thiophenfrei) während 13 Stunden mit einem 50prozentigen Überschuß von Wasserstoff hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde mit rauchender Schwefelsäure von 15% SO_3 -Gehalt geschüttelt. Der geringe unverändert gebliebene Anteil erwies sich bei der Destillation durch den Siedepunkt und durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes als unverändertes Benzol. Ein weiterer Versuch zur Hydrierung von Toluol mißlang ebenfalls.

Dadurch war die Unfähigkeit des Katalysators zur Kernhydrierung erwiesen. Es wurde ein frischer Katalysator bereitet und nach erfolgter Reduktion neuerlich ein Hydrierungsversuch mit Benzaldehyddiäthylacetal vorgenommen.

Hydrierung.

Rohrtemperatur 180° , Substanzzufuhr 2.4 cm^3 pro Stunde, Wasserstoffstrom 120 cm^3 pro Minute, Dauer 7 Stunden. Angewandt 17 g Acetal.

Die Destillation des Hydrierungsproduktes lieferte diesmal nur eine Fraktion zwischen 74.5 und 78° (11 g), was auf eine völlige Aufspaltung des Acetals mit dem frischen Katalysator schließen läßt. Jedoch schon bei der darauffolgenden Hydrierung von Phenylacetaldehyddimethylacetal konnte neuerdings die beim Benzaldehyddiäthylacetal besprochene Erscheinung, nämlich die Bildung des entsprechenden Äthers unter Abspaltung einer Molekel Alkohol, auch bei Anwesenheit eines erst einmal benützten Katalysators beobachtet werden.

¹ Vanino, II, 345.

Sabatier und Senderens, C. r. 132, 210, 566.

Phenylacetaldehyddimethylacetal—Phenyläthylmethyläther.

Das für die folgende Hydrierung verwendete Phenylacetaldehyddimethylacetal wurde nach der Methode von E. Fischer¹ dargestellt. In diesem Falle gelingt die Bildung des Acetales mit so guter Ausbeute, daß von der Trennung des Acetales vom unveränderten Aldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat abgesehen werden konnte. Aus 30 g Phenylacetaldehyd wurden 35 g reines Acetal vom Kochpunkt 219 bis 221° (korr.) entsprechend 84% der Theorie erhalten.

Die Analyse ergab:

0·1989 g	Substanz	gaben	0·5246 g	CO ₂	entsprechend	71·93%	C.
0·1989 g	»	»	0·1475 g	H ₂ O	»	8·29%	H.
Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ : 72·24% C, 8·49% H.							

Hydrierung.

Die Substanzzufuhr durch Eintropfen betrug 1·8 cm³ pro Stunde. Bei einer Rohrtemperatur von 180° hatte der Wasserstoffstrom eine Geschwindigkeit von 120 bis 130 cm³ pro Minute. Innerhalb 7 Stunden 30 Minuten wurden insgesamt 12 g Acetal durchgeleitet. Erhalten wurden 11 g Hydrierungsprodukt.

Destillation.

1. Fraktion:	73 bis 90°	3 g.
2. Fraktion:	bis 183°	1 g.
3. Fraktion:	188 bis 200°, Hauptmenge	189 bis 191° 5 g.
	Rückstand im Kolben über 200°	1 g.

Eine weitere Hydrierung unter gleichen Bedingungen lieferte dieselben Resultate.

Die Fraktion 3 (189 bis 191°) wurde rektifiziert und der zwischen 189 bis 190° übergehende Anteil zur Analyse genommen.

0·1728 g	Substanz	gaben	0·5030 g	CO ₂	entsprechend	79·49%	C.
0·1728 g	»	»	0·1390 g	H ₂ O	»	9·00%	H.
0·1866 g	»	»	0·5445 g	CO ₂	»	79·50%	C.
0·1866 g	»	»	0·1490 g	H ₂ O	»	8·93%	H.
Ber. für C ₉ H ₁₂ O: 79·35% C, 8·89% H.							

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0·4877 g Substanz gaben 0·8450 g AgJ, entsprechend 22·89% CH₃O.

Ber. für C₆H₅·CH₂·CH₂·OCH₃: 22·79% CH₃O.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0282 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 216 mm.

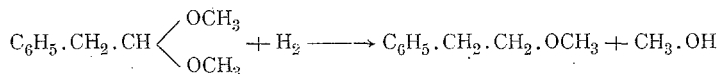
Gef.: 138·4.

Ber. für C₉H₁₂O: 136·1.

¹ Fischer und Hoffa, Ber. 31, 1990.

Die Substanz erscheint als Phenyläthylmethyläther identifiziert, dessen Siedepunkt¹ zu 188 bis 189° beziehungsweise 189 bis 190° angegeben wird.

Die Ausbeute berechnet nach der Gleichung:



betrug 50% der Theorie.

Önantholdiäthylacetal—Heptyläthyläther.

Das Önantholdiäthylacetal wurde nach der Vorschrift von E. Fischer² dargestellt. So wurden aus 42 g frischdestilliertem Önanthol (Kochpunkt 156°) und 200 g einprozentiger absolut alkoholischer Salzsäure 42 g Önantholdiäthylacetal vom Kochpunkt 203 bis 205° (korr.) erhalten, welche Menge einer Ausbeute von 60% der Theorie entspricht.

Hydrierung.

Die Hydrierung von 25·8 g Önantholdiäthylacetal wurde unter Eintropfen der Substanz so geleitet, daß bei einer Rohrtemperatur von 180 bis 185° und einem Wasserstoffstrom von 110 bis 130 cm³ pro Minute, dem Rohre stündlich 2 cm³ Acetal zugeführt wurden. Die Dauer der Hydrierung betrug 15 Stunden. Erhalten wurden 24 g Hydrierungsprodukt, das bei der Destillation folgende Fraktionen ergab:

- | | |
|---|---------|
| 1. Fraktion: 78 bis 100° (Siedebeginn 78°) | 6 g. |
| 2. Fraktion: bis 165° | } 12 g. |
| 3. Fraktion: 165 bis 190° (Hauptmenge 165 bis 167°) | |
| 4. Fraktion: 250 bis 260° (» 254 bis 255°) | 6 g. |

Der Vorlauf 78 bis 100° ist nach Siedepunkt und Eigenschaften (Jodoformreaktion) Äthylalkohol.

Zur Analyse wurde von der Fraktion 3 (165 bis 167°) ein zwischen 165 bis 167° übergelender Anteil genommen:

0·1884 g Substanz gaben 0·5179 g CO ₂ entsprechend 74·97% C.
0·1884 g » » 0·2287 g H ₂ O » 13·58% H.
0·2038 g » » 0·5599 g CO ₂ » 74·93% C.
0·2038 g » » 0·2551 g H ₂ O » 14·01% H.

Ber. für C₉H₂₀O: 74·91% C, 13·98% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0311 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 243 mm.
0·0266 g » » » » » 203 mm.

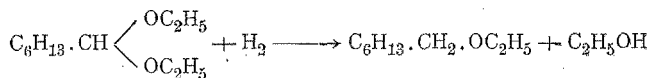
Gefunden: 136, 139.

Ber. für C₉H₂₀O: 144·2.

¹ Hamonet, C. r. 138, 814.

² Fischer und Giebe, Ber. 30, 3053.

Die erhaltene Substanz, deren Siedepunkt mit dem für Hephthyläthyläther (Kochpunkt 165°) angegebenen¹ gut übereinstimmt, erscheint damit als solcher identifiziert. Die Ausbeute an Hephthyläthyläther berechnet nach der Reaktionsgleichung:



betrug 61% der Theorie.

Weitere Versuche zur Darstellung von Äthern.

Zur Feststellung, welche Substanzmenge über einen frisch bereiteten Katalysator geleitet werden muß, bis die für den Reaktionsverlauf im Sinne der Ätherbildung notwendige Veränderung des Katalysators eingetreten ist, wurden vor der Ausführung von Hydrierungsversuchen mit anderen Acetalen vorerst neuerdings solche mit Benzaldehyddiäthylacetal und Phenylacetaldehyddimethylacetal durchgeführt.

Hydrierungen von Benzaldehyddiäthylacetal mit frischem Katalysator.

Hydrierung 1 und 2.

Die Substanzzufuhr betrug bei einer Rohrtemperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 *cm*³ pro Minute, 3 *cm*³ pro Stunde, welche Menge dem Rohre während 3 Stunden 30 Minuten, beziehungsweise 4 Stunden zugeführt wurde, insgesamt 9·8 *g* (10·5 *cm*³), beziehungsweise 11·2 *g* (12 *cm*³). Die bei beiden Hydrierungen zusammen angewandte Menge Benzaldehyddiäthylacetal betrug 21 *g* (22·5 *cm*³). Bei der Destillation des Produktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: 74 bis 80° Hauptmenge.
2. Fraktion: rasches Steigen bis 185° .. 185 bis 190° wenige Tropfen.
Geruch nach Benzyläthyläther.

Hydrierung 3 und 4.

Die Substanzzufuhr betrug bei denselben Bedingungen wie bei Hydrierung 1 und 2 2·8 *cm*³, beziehungsweise 2·3 *cm*³ pro Stunde. Es wurden während 4 Stunden, beziehungsweise 3 Stunden 30 Minuten 10·2 *g* (11 *cm*³), beziehungsweise 7·0 *g* (7·5 *cm*³), zusammen 17·2 *g* (18·5 *cm*³) eingetrofft. Erhalten wurden 8 *g*, beziehungsweise 5 *g* Hydrierungsprodukt.

Die Destillation des Produktes (8 *g*) der 3. Hydrierung ergab:

1. Fraktion: 74 bis 80° Hauptmenge.
2. Fraktion: rasches Steigen bis 180° 180 bis 190° 1 *g*,
Geruch nach Benzyläthyläther.

Die Destillation des Produktes der 4. Hydrierung (5 *g*) lieferte folgende Fraktionen:

1. Fraktion: 74 bis 81° 3 *g*.
2. Fraktion: 180 bis 190° 2 *g*.

¹ Croß, Ann. 189, 5.

Die Fraktion 2 zeigte deutlich den Geruch nach Benzyläthyläther. Die Ausbeute an Fraktion 2 betrug, berechnet nach der früher angeführten Reaktionsgleichung, 38⁰/₀, d. h. die für die Ätherbildung notwendige Veränderung des Katalysators war nach dem Durchleiten von 30 g Benzaldehyddiäthylacetal schon fast vollkommen eingetreten. Zur Überprüfung der Katalysatorwirkung im Sinne der Ätherbildung wurde im folgenden ein Hydrierungsversuch mit Phenylacetaldehyddimethylacetal angestellt.

Hydrierung.

Dem Rohre wurden bei einer Temperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 80 bis 90 cm³ pro Minute stündlich zirka 3 cm³ Phenylacetaldehyddimethylacetal, insgesamt während 7 Stunden 30 Minuten 18 g, zugeführt. Erhalten wurden 16 g Hydrierungsprodukt, das bei der Destillation folgende Fraktionen ergab:

1. Fraktion: 73 bis 90°.
2. Fraktion: bis 183°.
3. Fraktion: 188 bis 206°, Hauptmenge 189 bis 190° 7 g.

Die Ausbeute an Fraktion 3 betrug zirka 50⁰/₀.

Önantholdi-*n*-propylacetal—Heptyl-*n*-propyläther.

Darstellung von Önantholdi-*n*-propylacetal.

Für die Darstellung dieses bisher unbekanntes Acetales wurde im Hinblick auf die bei dem Önantholdiäthylacetal erhaltene gute Ausbeute mit Vorteil die Methode von E. Fischer gewählt. 200 g absoluter *n*-Propylalkohol (Merck), enthaltend 1⁰/₀ trockenes HCl-Gas, wurden mit 50 g frisch destilliertem Önanthol vermischt, wobei die Reaktion unter deutlicher Erwärmung eintrat. Nach dem Erkalten wurde der Kolben mit dem Reaktionsgemisch fest verschlossen und drei Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde mit 50 cm³ einer 6 g Pottasche enthaltenden Lösung (ungefähr äquivalent der im Reaktionsgemisch enthaltenen Salzsäure) und der dreifachen Menge Wasser versetzt, die obere Schicht mit Äther aufgenommen und von der unteren wäßrigen Schichte im Scheidetrichter getrennt. Nach viermaligem Ausschütteln der wäßrigen Schichte mit Äther wurde der vereinigte ätherische Auszug mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther und *n*-Propylalkohol im Ölbad bis 105° abdestilliert und der Rückstand im Vakuum (11 mm) fraktioniert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 100°.
2. Fraktion: 100 bis 115° (Hauptmenge 113 bis 115°).
3. Fraktion: 115 bis 117°.

Die Fraktion 2 wurde rektifiziert, wobei 78 g bei 112·5° und 9 mm übergingen (Quecksilber im Dampf).

Analyse.

0·1302 g	Substanz	gaben	0·3441 g	CO ₂	entsprechend	72·08 ⁰ / ₁₀	C.
0·1302 g	»	»	0·1518 g	H ₂ O	»	13·05 ⁰ / ₁₀	H.
0·1875 g	»	»	0·4964 g	CO ₂	»	72·20 ⁰ / ₁₀	C.
0·1875 g	»	»	0·2177 g	H ₂ O	»	12·99 ⁰ / ₁₀	H.

Ber. für C₁₃H₂₈O₂: 72·15⁰/₁₀ C, 13·05⁰/₁₀ H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin 1060).

0·0322 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 160 mm.

Gef.: 213·3.

Ber. für C₁₃H₂₈O₂: 216·2.

Die Ausbeute an Acetal einer wasserhellen Flüssigkeit von schwachem Önantholgeruch betrug 78 g entsprechend 97⁰/₁₀ der Theorie.

Hydrierung.

Die Hydrierung von insgesamt 30 g Önantholdi-*n*-Propylacetal wurde so geleitet, daß dem Rohre bei einer Temperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute während 7 Stunden eine Substanzmenge von stündlich 3·3 cm³, beziehungsweise während 6 Stunden eine solche von 2·2 cm³ zugeführt wurde. Erhalten wurden 29 g Produkt, das bei der Destillation in folgende Fraktionen zerfiel:

1. Fraktion: Vorlauf 90 bis 140° 10 g.
 2. Fraktion: rasches Steigen bis 170°, Hauptmenge 185 bis 200° 14 g.
 3. Fraktion: 200 bis 292° 4 g.
- Rückstand im Kolben über 292° 1 g.

Zur weiteren Reinigung wurde die Fraktion 2 einer neuerlichen Destillation unterworfen:

1. Fraktion: 180 bis 190° Hauptmenge.
2. Fraktion: 190 bis 200° wenige Tropfen.

Bei der Rektifikation der Fraktion 3 wurden außer dem hochsiedenden Anteil, der nicht näher untersucht wurde, noch wenige Tropfen der Hauptfraktion erhalten.

Die Destillation der Fraktion 1 ergab als Hauptmenge eine konstant bei 96 bis 98° übergehende Substanz, die nach Siedepunkt und Eigenschaften *n*-Propylalkohol war.

Zur Analyse wurde die Hauptfraktion rektifiziert, wobei zwischen 182·5° und 183° (unkorr.) 14 g destillierten:

0·1143 g	Substanz	gaben	0·3174 g	CO ₂	entsprechend	75·73 ⁰ / ₁₀	C.
0·1143 g	»	»	0·1420 g	H ₂ O	»	13·90 ⁰ / ₁₀	H.
0·2129 g	»	»	0·5916 g	CO ₂	»	75·78 ⁰ / ₁₀	C.
0·2129 g	»	»	0·2654 g	H ₂ O	»	13·95 ⁰ / ₁₀	H.

Ber. für C₁₀H₂₂O: 75·86⁰/₁₀ C, 14·02⁰/₁₀ H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

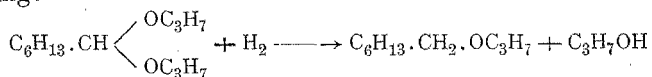
0·0275 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 193·6 mm.

0·0209 g » » » » » 141·6 mm.

Gef.: 150·5, 156·4.

Ber. für C₁₀H₂₂O: 158·2.

Die Substanz, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von dem Heptyläthyläther ähnlichem Geruch, erscheint hiemit als Heptyl-*n*-propyläther bestimmt, dessen Siedepunkt von Dobriner¹ mit 187·6° (korr.) angegeben wird. Die Ausbeute, berechnet nach der Gleichung:

beträgt 64⁰/₁₀₀ der Theorie.**Önantholdiisobutylacetal—Heptylisobutyläther.****Darstellung von Önantholdiisobutylacetal.**

Auch hier hat sich die Anwendung der von E. Fischer für Önantholdiäthylacetal angegebenen Arbeitsweise glänzend bewährt. 150 g absoluter Isobutylalkohol (Merck), enthaltend 2⁰/₁₀₀ trockenes HCl-Gas, wurden mit 30 g Önanthol vermischt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach siebentägigem Stehen im festverschlossenen Kolben unter häufigem Umschütteln wurde, wie bei Önantholdi-propylacetal angegeben, verfahren und das nach dem Abtreiben des Äthers hinterbliebene Produkt im Vakuum bei 10 mm fraktioniert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 110°.

2. Fraktion: 123 bis 127° (Hauptmenge 124 bis 126°).

Zur Analyse wurde ein bei 10 mm und 126·6° (korr.) siedender Anteil verwendet:

0·1477 g Substanz gaben 0·3990 g CO₂ entsprechend 73·67⁰/₁₀₀ C.0·1477 g » » 0·1743 g H₂O » 13·20⁰/₁₀₀ H.0·1354 g » » 0·3653 g CO₂ » 73·58⁰/₁₀₀ C.0·1354 g » » 0·1606 g H₂O » 13·27⁰/₁₀₀ H.Ber. für C₁₅H₃₂O₂: 73·69⁰/₁₀₀ C, 13·21⁰/₁₀₀ H.**Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.**

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0264 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 115 mm.

0·0241 g » » » » » 103 mm.

Gef.: 243·3, 248.

Ber. für C₁₅H₃₂O₂: 244·3.¹ Dobriner, Ann. 243, 7.

Die Ausbeute an diesem noch nicht dargestellten Önanthol-diisobutylacetal, einer farblosen Flüssigkeit von schwachem Geruch, betrug 52 g entsprechend 92% der Theorie.

Hydrierung.

Die Hydrierung wurde in der Weise geführt, daß dem auf 180° geheizten Rohre, bei einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute, eine Substanzmenge von stündlich 1·4 cm³, beziehungsweise 1·9 cm³ durch 17 Stunden, insgesamt 23·5 g Acetal, zugeführt wurde.

Erhalten: 22·9 g des Hydrierungsproduktes, das bei der Destillation folgende Fraktionen gab:

1. Fraktion: Vorlauf bis 170°, Hauptmenge 88 bis 125° 11 g.
2. Fraktion: 173 bis 212°, Hauptmenge 191 bis 212° 10 g.
3. Fraktion: 212 bis 243° 1·1 g.
- Rückstand im Kolben über 243° 0·8 g.

Zum Zwecke der weiteren Reinigung wurde die Fraktion 2 rektifiziert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 180°.
2. Fraktion: 187 bis 200°, Hauptmenge 194 bis 196°.

Die Destillation des Vorlaufes ergab in der Hauptmenge eine bei 106° bis 108° übergehende Substanz, die nach Siedepunkt und Eigenschaften mit Isobutylalkohol übereinstimmte.

Zur Analyse wurde der Fraktion 2 ein bei 194 bis 196° übergehender Anteil entnommen:

0·1699 g Substanz	gaben	0·4770 g CO ₂	entsprechend	76·57%	C.	
0·1699 g	»	»	0·2123 g H ₂ O	»	13·98%	H.
0·1571 g	»	»	0·4408 g CO ₂	»	76·52%	C.
0·1571 g	»	»	0·1958 g H ₂ O	»	13·95%	H.

Ber. für C₁₁H₂₄O: 76·66% C, 14·05% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

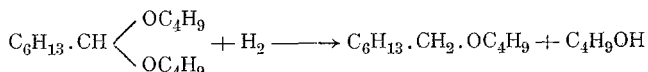
(Konstante für Anilin: 1060).

0·0197 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 124 mm.

Get.: 168·4.

Ber. für C₁₁H₂₄O: 172·2.

Die Substanz erscheint mit dem bisher noch nicht dargestellten Heptylisobutyläther identisch. Er ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch und dem Kochpunkt 194 bis 196° (unkorr.) und wurde berechnet nach Gleichung:



in einer Ausbeute von 64% der Theorie erhalten.

Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal—Phenyläthyl-*n*-propyläther.**Darstellung von Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal.**

Auch hier wurde analog der Darstellung von Phenylacetaldehyddimethylacetal¹ die Methode von E. Fischer mit Vorteil verwendet.

120 g absoluter *n*-Propylalkohol (Merck), enthaltend 1% wasserfreies HCl-Gas, wurden mit 30 g frisch destilliertem Phenylacetaldehyd (Kochpunkt 9 mm, 90 bis 120°) vermischt, wobei unter Erwärmung die Reaktion eintrat. Nach fünfzigem Stehen unter öfterem Umschütteln wurde wie bei Önantholdipropylacetal angegeben verfahren.

Beim Fraktionieren im Vakuum (11 mm) wurden erhalten:

1. Fraktion: Vorlauf bis 110°.
2. Fraktion: 120 bis 133°, Hauptmenge 129 bis 131°.

Zur Analyse wurde ein bei 12 mm und 136·6° (korr.) übergelender Anteil verwendet:

0·1942 g	Substanz	geben	0·5375 g	CO ₂	entsprechend	75·48%	C.
0·1942 g	»	»	0·1711 g	HO ₂	»	9·86%	H.
0·2233 g	»	»	0·6186 g	CO ₂	»	75·55%	C.
0·2233 g	»	»	0·1974 g	H ₂ O	»	9·89%	H.

Ber. für C₁₄H₂₂O₂: 75·61% C, 9·98% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0225 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 112·6 mm.

0·0254 g » » » » » 119·5 mm.

Gef.: 211·8, 225·3.

Ber. für C₁₄H₂₂O₂: 222·2.

Von diesem bisher unbekanntem Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal, einer öligen Flüssigkeit von intensivem Geruch und dem Kochpunkt 129 bis 131° (unkorr.) bei 11 mm wurden 40 g entsprechend 71% der Theorie erhalten.

Hydrierung.

Bei einer Rohrtemperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute wurde dem Rohre eine Substanzmenge von 1·5 cm³ pro Stunde durch 17 Stunden eingetropfelt, insgesamt 26·3 g Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal. Erhalten wurden 25·3 g Hydrierungsprodukt, dessen Destillation wie folgt verlief:

¹ Fischer und Hoffa, l. c.

1. Fraktion: 87 bis 110° 10·7 g.
 2. Fraktion: 218 bis 235°, Hauptmenge 223 bis 225° 12·7 g.
 3. Fraktion: 230 bis 245° 1·0 g.
 Rückstand im Kolben über 245° 0·8 g.

Die Rektifikation der Fraktion 2 (218 bis 235°) ergab:

1. Fraktion: bis 220° wenige Tropfen.
 2. Fraktion: 225 bis 227° Hauptmenge.

Bei einer neuerlichen Destillation der Fraktion 1 (87 bis 110°) wurde in der Hauptmenge eine bei 96 bis 98° übergehende Substanz gewonnen, die dem Reaktionsverlauf entsprechend nach Siedepunkt und Eigenschaften *n*-Propylalkohol war.

Zur Analyse wurde von der Fraktion 2 ein bei 225 bis 227° (korr.) übergehender Anteil entnommen:

0·1981 g	Substanz	gaben	0·5830 g	CO ₂	entsprechend	80·26 % ₀	C.
0·1981 g	»	»	0·1724 g	H ₂ O	»	9·74 % ₀	H.
0·2554 g	»	»	0·7530 g	CO ₂	»	80·41 % ₀	C.
0·2554 g	»	»	0·2219 g	H ₂ O	»	9·72 % ₀	H.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 80·44 %₀ C, 9·83 %₀ H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

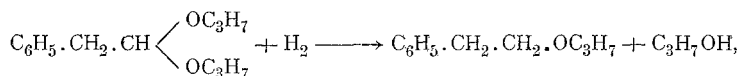
0·0222 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 139 mm.

Gef.: 169·3.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 164·1.

Die Substanz erscheint hiemit als bisher unbekannter Phenyl-äthyl-*n*-propyläther vom Kochpunkt 225 bis 227° (korr.) identifiziert.

Die Ausbeute, berechnet nach der Reaktionsgleichung:



betrug 80 %₀ der Theorie.

Zimtaldehyddiäthylacetal — Phenyl-*n*-propyläthyläther.

Darstellung von Zimtaldehyddiäthylacetal.

Der Versuch, das Zimtaldehyddiäthylacetal nach der bei den früher dargestellten Acetalen angewandten Methode von E. Fischer, ebenso wie der Versuch, auf diesem Wege das Zimtaldehyddimethylacetal darzustellen, führten zu so ungünstigen Ergebnissen, daß statt dessen die Methode von Claisen¹ mit Verwendung von Orthoameisensäureester zur Anwendung gebracht wurde.

¹ Claisen, Ber. 31, 1016.

Ein Gemisch von 29 g frisch destilliertem Zimtaldehyd (Merck) vom Kochpunkt 115 bis 125°, 39 g Orthoameisensäureester (Merck) und 30 g absolutem Äthylalkohol wurde unter Zusatz von 0.46 g feingepulvertem Chlorammon 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Der entstandene Ameisensäureester und Alkohol wurde bis 82° abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum bei 10 mm fraktioniert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 125°.

2. Fraktion: 127 bis 136° Hauptmenge 133.5 bis 135°.

Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Claisen¹ erhielt bei Anwendung von naszierendem Orthoameisensäureester eine Ausbeute von 80% der Theorie.

Zur Analyse wurde nach neuerlicher Destillation der bei 10 mm und 138.2° (korr.) übergehende Anteil verwendet:

0.1876 g Substanz gaben 0.5198 g CO₂ entsprechend 75.69% C.

0.1876 g » » 0.1467 g H₂O » 8.75% H.

Ber. für C₁₃H₁₈O₂: 75.69% C, 8.80% H.

Hydrierung.

Die Hydrierung wurde bei einer Rohrtemperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 bis 130 cm³ pro Minute in der Weise durchgeführt, daß dem Rohr im Verlaufe von 18 Stunden 30 Minuten eine stündliche Menge von 1.3 cm³ Zimtaldehyddiäthylacetal zugeführt wurde, insgesamt 23 g.

Erhalten wurden 11 g Produkt, das in folgende Fraktionen zerfiel:

1. Fraktion: Siedebeginn 76° 76 bis 110°,

Hauptmenge 78 bis 81° 7 g.

2. Fraktion: 218 bis 224° 2 g.

3. Fraktion: 240 bis 270° 1 g.

Rückstand im Kolben über 270° 1 g.

Die Fraktion 1 wurde zwecks Abtrennung des Alkohols mit einer größeren Menge Wasser versetzt, wobei von 7 g zirka 2 g einer im Wasser unlöslichen Flüssigkeit zurückblieben. Die wäßrige Schicht gab deutlich die Jodoformreaktion. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde nach wiederholtem Trocknen destilliert und sein Kochpunkt zu 110 bis 111° bestimmt.

Die Fraktion 2 wurde rektifiziert, und es destillierten von 220 bis 222° (korr.) 1.5 g.

Zur Bestimmung einer etwa vorhandenen Doppelbindung in der Fraktion 2 wurde diese mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Sie reagierte mit der Bromlösung nicht, was auf eine Hydrierung der Doppelbindung schließen läßt. Zimtaldehyd und Zimtaldehyddiäthylacetal als Vergleichsubstanzen entfärbten eine solche Lösung sofort.

¹ l. c.

Die nachstehend angeführte Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergibt, daß neben dem in der Hauptmenge gebildeten Äthylalkohol und Toluol auch Phenyl-*n*-propyläthyläther entstanden ist, dessen Kochpunkt (220 bis 222°) mit dem von Erbera¹ angegebenen übereinstimmend gefunden wurde. Sein intensiver Geruch ist dem des isomeren Phenyläthyl-*n*-propyläthers ähnlich.

Analyse.

0·1715 g	Substanz	gaben	0·5058 g	CO ₂	entsprechend	80·43 ⁰ / ₁₀	C.
0·1715 g	»	»	0·1487 g	H ₂ O	»	9·70 ⁰ / ₁₀	H.
0·1943 g	»	»	0·5720 g	CO ₂	»	80·31 ⁰ / ₁₀	C.
0·1943 g	»	»	0·1682 g	H ₂ O	»	9·69 ⁰ / ₁₀	H.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 80·44⁰/₁₀ C, 9·83⁰/₁₀ H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0247 g	Substanz	gaben	eine	Druckerhöhung	von	160	mm.
0·0170 g	»	»	»	»	»	109·5	mm.

Gef.: 163·6, 164·5.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 164·1.

¹ Gaz. chim. it. 16, 314.