

# Über die katalytische Abspaltung von Alkohol aus Acetalen

(Darstellung von ungesättigten Äthern)

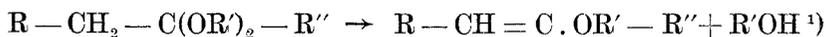
Von

Fritz Sigmund und Reinfried Uchann

Aus dem analytischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1928)

Die Abspaltung von Alkohol aus Acetalen im Sinne der Gleichung



ist bisher auf zwei verschiedenen Wegen erreicht worden. Zuerst hat Claisen<sup>2</sup> beobachtet, daß das Acetal des Acetessigesters, der  $\beta$ -Diäthoxy-Buttersäureester, schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig in Alkohol und  $\beta$ -Äthoxycrotonsäureester zerlegt wird. In weiteren Versuchen fand Claisen, daß diese Reaktion auch bei anderen Acetalen gelingt, jedoch zumeist nur bei Anwendung alkoholentziehender Mittel und mit ungleichem Erfolg. Während die Acetale von  $\beta$ -Diketonen gleichfalls noch durch bloßes Destillieren zerlegt werden können, ist dies bei den Acetophenonacetalen nur mehr zum Teil erreichbar; diese sowie die sonst unzersetzt siedenden Acetale von Aceton und Brenztraubensäureestern erleiden die Spaltung in großem Maße erst durch längeres Erwärmen mit passenden Katalysatoren oder mit Gemischen von Säurechloriden bzw. Phosphorpentoxyd mit tertiären Aminen, wie Pyridin oder Chinolin. Auf diese Art werden die entsprechenden  $\alpha$ -Phenylvinyläther mit Ausbeuten von 70–80%, Isopropenyläther zu 60%, bzw. Äthoxyacrylsäureester zu 80% erhalten. Am schwersten gelang Claisen die Alkoholabspaltung aus den Acetalen aliphatischer Aldehyde, die sich weit beständiger als die Ketonacetale erwiesen. Erst durch wiederholtes Kochen mit Chinolin und Phosphorpentoxyd konnte aus Acetaldehyd-diäthylacetal mit 31%iger Ausbeute Vinyläthyläther dargestellt werden.

Bei Versuchen, Acetale von aromatischen und fettaromatischen Aldehyden durch katalytische Hydrierung nach Sabatier und Senderens in die kernhydrierten Derivate überzuführen, hat der eine von uns beobachtet<sup>3</sup>, daß

<sup>1</sup> Bei Aldehyden: R'' = H.

<sup>2</sup> Ber. 29, 1005; Ber. 31, 1010.

<sup>3</sup> Sigmund u. Marchart, Monatsh. f. Ch., 48, 267 ff.

Kernhydrierung nicht eintrat, wohl aber die Acetale weitgehend in gesättigte Äther und Alkohol zerlegt werden.



Als Katalysator diente auf Tonstückchen feinverteiltes Nickel, die Reaktionstemperatur betrug 180°. Unter diesen Bedingungen tritt die Alkoholabspaltung bei gleichzeitiger katalytischer Anlagerung von Wasserstoff und Bildung der zugehörigen gesättigten Äther annähernd im gleichen Maße bei aliphatischen und fettaromatischen Aldehydacetalen ein. So wurde Önantholdiäthylacetal zu 61%, das *n*-Propyl- und Isobutylacetal des Önanthols zu je 64% in die entsprechenden gesättigten Heptyläther übergeführt. Aus Phenylacetaldehyddimethylacetal entstand Phenyläthyl-methyläther mit 50%iger Ausbeute, das Propylacetal dieses Aldehyds ging zu 80% in Phenyläthyl-*n*-propyläther über. Die Umwandlung von Benzaldehyddiäthylacetal in Benzyläthyläther gelang nur zu 45%; in diesem Falle, besonders bei frischem Katalysator, wurden stets wesentliche Mengen Toluol gebildet, da Benzyläthyläther gegen die katalytische Reduktion weniger beständig zu sein scheint als die übrigen Äther<sup>4</sup>.

Ausgehend von den Ergebnissen dieses Verfahrens unternahmen wir nun Versuche zum Studium des Verhaltens von Acetalen, die im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen, jedoch bei Abwesenheit von Wasserstoff zur Reaktion gelangen. Es sollte festgestellt werden, ob zwischen der Abspaltung von Alkohol und dem Eintritt von Wasserstoff in die entstehende Doppelbindung ein Zusammenhang insofern besteht, daß mit dem Ausbleiben der Wasserstoffanlagerung die Spaltung des Acetals erschwert werde. Im anderen Falle mußte es gelingen, die gebildeten ungesättigten Äther zu isolieren, falls sie unter den Versuchsbedingungen nicht noch Veränderungen erleiden. Des weiteren sollte untersucht werden, ob die Alkoholabspaltung durch das Nickel wesentlich gefördert wird oder ob sie durch das Zusammenwirken der höheren Temperatur mit der großen Oberfläche des porösen Tons bedingt ist, ähnlich wie etwa die Ätherbildung aus Alkoholen durch Wasserabspaltung unter Einwirkung von Aluminiumoxyd bei 200–300° bewirkt wird<sup>5</sup>.

Zu den Versuchen wurde der im wesentlichen nach den Angaben in der ersten Mitteilung gebaute Apparat verwendet, geringfügige Änderungen sind im experimentellen Teile beschrieben. Für den Vorversuch wählten wir Önantholdiäthylacetal, das unter gewöhnlichem Druck unzersetzt von 202–205° destilliert, so daß eine Veränderung unterhalb dieser Temperatur dem Einfluß des Katalysators zugeschrieben werden müßte. Als solcher diente zunächst auf Tonscherben

<sup>4</sup> Skita, Ber. 48, 1689.

<sup>5</sup> Senderens, C. r. 148, 227; A. ch. (8) 25, 449.

fein verteiltes Nickel, über das bei einer Rohrtemperatur von 160° und dann 200° das Acetal im Stickstoffstrom geleitet wurde. Angaben über eine notwendige Vorbehandlung des Katalysators zur Vermeidung von Substanzverlusten durch Aufsaugen finden sich im experimentellen Teil\*. Aus dem Kondensat der ersten Versuche war durch Destillation Äthylalkohol zu isolieren, ferner eine von 165 bis 175° siedende Fraktion, die mit Brom in Chloroformlösung und Kaliumpermanganatlösung deutlich die Reaktion auf Doppelbindungen gab.

Bei Anwendung von porösen, frisch aus geblühten Tonstückchen als Katalysator, ohne Nickelbeschlag ergab sich unter sonst gleichen Bedingungen die gleiche Veränderung des Acetals. Der bei allen Versuchen gewonnene Anteil vom K. P. 165 bis 175° (nach weiterer Reinigung K. P. 172—175°), wurde durch Äthoxybestimmung, Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung als Amylvinyläthyläther (1-Äthoxy-1-Hepten) identifiziert. Seine Konstitution scheint durch die weiter unten besprochenen Versuche mit dem aus Önanthol-di-*n*-propylacetal analog erhaltenen Äther geklärt. Die Alkoholabspaltung ist demnach unabhängig von der Wasserstoffanlagerung, sie verläuft durch katalytische Wirkung des porösen Tons bei 200° im Sinne der Gleichung



Die nächsten Versuche führten wir mit Phenylacetaldehyddimethylacetal aus, das gleichfalls bei 200°, also 20° unterhalb seines Siedepunktes, in  $\beta$ -Methoxystyrol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{OCH}_3$  übergeführt wurde. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an analysenreinem Produkt (36% der Theorie) mag hier durch die Schwierigkeit der Trennung vom unverändert gebliebenen Acetal erklärt sein, da die Siedepunkte der beiden Körper nur um 6—8° differieren.  $\beta$ -Methoxystyrol verwandelt sich mit verdünnter Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd, der durch sein Semicarbazon identifiziert wurde<sup>6</sup>.

Von Interesse waren einige Versuche, die Alkoholabspaltung aus Phenylacetaldehyddimethylacetal durch die katalytische Wirkung von Messingspänen bei sonst gleichen Bedingungen zu erreichen. Es zeigte sich, daß erst bei einer Rohrtemperatur von 400—420° eine teilweise Zersetzung des Acetals eintrat; neben einer niedrig siedenden Fraktion wurde ein Anteil vom K. P. 210—215° abgetrennt, dessen Analyse für ein Gemisch von Acetal mit ungesättigtem Äther spricht. Ein ähnliches Ergebnis hatte ein Versuch mit Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal bei 400°<sup>7</sup>. Das Verhalten der Acetale bei höheren

\* Seite 240 und 244.

<sup>6</sup> C. M o u r e u, Bl. 31, 527.

<sup>7</sup> Bei diesem Versuche wurde dem Apparat eine Waschflasche mit wässriger Methonlösung (nach Vorländer) angeschaltet, in der sich bald ein weißer Niederschlag ausschied, welcher als Methonverbindung des Propionaldehydes erkannt wurde. Hiedurch bestätigt sich neuerlich die im hiesigen Institute wieder-

Temperaturen und anderen dehydrierenden Katalysatoren gegenüber wurde nicht untersucht, da nach Adkins und Lazier Acetaldehyddiäthylacetal bei hohen Temperaturen durch solche Katalysatoren weitgehend und verschiedenartig zerlegt wird.<sup>8</sup>

Daraufhin wurde das Phenylacetaldehyd-di-*n*-propylacetal bei 200° über den Tonkatalysator geleitet und es zeigte sich ganz deutlich die hervorragende Verwendbarkeit eben dieses Katalysators zur Alkoholabspaltung. Das Acetal konnte zu 70% in  $\beta$ -Propoxystyrol  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot O \cdot C_3H_7$  übergeführt und dieses durch Analyse und Umwandlung in Phenylacetaldehyd identifiziert werden.

Als nächstes wurde Önanthol-di-*n*-propylacetal zunächst bei 200°, dann bei 250° durchgeleitet und zu maximal 70% in ungesättigten Äther übergeführt. C. Moureu hat in dem Bestreben, ungesättigte Äther von der Form  $R \cdot CH = CH \cdot OR'$  darzustellen, auf Acetylenkohlenwasserstoffe wie Amylacetylen und Phenylacetylen Natriumalkoholate in der Hitze einwirken lassen.<sup>9</sup> Während er aus dem zyklischen Kohlenwasserstoff die gewünschten Äther, oxyalkylierte Styrole erhielt, erlitt das Amylacetylen bloß eine Umlagerung in einen disubstituierten Kohlenwasserstoff  $C_4H_9 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ . Der ungesättigte Äther entstand nicht. Das von uns erhaltene Reaktionsprodukt verwandelte sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in eine ölige Flüssigkeit von starkem Önantholgeruch, deren Semicarbazon mit dem von reinem Önanthol identisch war. Dieser Umstand im Zusammenhang mit der Analyse spricht dafür, daß wir den bisher unbekanntem Amylvinyl-*n*-propyläther (1-Propoxy, 1-Hepten) auf diesem Wege aus dem Acetal in glatter Reaktion erhalten haben.

Die Brauchbarkeit der katalytischen Alkoholabspaltung erwies sich besonders bei dem Durchleiten von Acetaldehyddiäthylacetal, das bei 250° zu 60% reinen Vinyläthyläther lieferte. In diesem Falle muß für besonders wirksame Kühlung gesorgt werden. Der Äther wurde durch direkte Chlorierung in den höhersiedenden Dichlorvinyläthyläther übergeführt und als solcher identifiziert.<sup>10</sup>

Im Gegensatz zu den anderen Acetalen erlitt Benzaldehyddiäthylacetal beim Durchleiten unter den sonst eingehaltenen Reaktionsbedingungen keine Veränderung. Es war vor auszusehen, daß mangels eines Wasserstoffatoms an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom eine Abspaltung von Alkohol wie bei den anderen Acetalen nicht möglich sei. Da sie auch unter Beteiligung eines anderen Wasserstoffatoms

holt gemachte Beobachtung, daß die dehydrierende Wirkung von Messingspänen auf Alkohole (hier auf den abgespaltenen Propylalkohol) auch schon bei 400° bemerkbar wird.

<sup>8</sup> C. 1924, I. 996; II. 2819. Am. chem. soc. 46, 130–145, 2291–2305.

<sup>9</sup> Bl. 31, 524, 528.

<sup>10</sup> Wislicenus, A. 192, 106. Lieben, A. 146, 183.

nicht stattgefunden hat, bildet diese Beobachtung eine Stütze für die Erklärung des Reaktionsverlaufes bei den anderen studierten Acetalen.

Von Ketonacetalen untersuchten wir das Dimethyl- und Di-*n*-propylacetal des Acetophenons; aus diesen sollten die Isomeren der aus den analogen Phenylacetaldehydacetalen erhaltenen Äther entstehen, welche schon von Claisen<sup>11</sup> und Moureu<sup>12</sup> beschrieben sind. Claisen hat, wie schon erwähnt beobachtet, daß diese Acetale schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zum Teil Alkohol abspalten, es war deshalb in diesem Falle eine besonders günstige Ausbeute an ungesättigten Äthern zu erwarten. Die nach Claisen aus Acetophenon mittels der naszierenden Orthoameisensäureester dargestellten Acetale wurden möglichst schonend im Vakuum destilliert, wir konnten indessen auf Grund der Analyse feststellen, daß auch schon bei der Vakuumdestillation eine teilweise Zersetzung dieser Acetale eintritt, so daß sie rein durch diese Vorbehandlung überhaupt nicht dargestellt werden können. Dieser Umstand dürfte auch Claisen bekannt gewesen sein, da er für diese von ihm zum ersten Male hergestellten Derivate weder den Siedepunkt noch Analysenergebnisse mitteilt. Die Reaktion am Tonkatalysator bei 150° und 250° führte bei beiden Acetalen, die in dem eben beschriebenen Zustande nach der Vakuumdestillation zur Anwendung gelangten, in beinahe quantitativer Ausbeute zu  $\alpha$ -Methoxystyrol, bzw.  $\alpha$ -Propoxy-styrol.

Als Ergebnis dieser Versuche kann somit angesehen werden, daß Aldehyd- und Ketonacetale bei Temperaturen von 200—250° und Anwesenheit eines Katalysators aus porösem Ton weitgehend in Alkohol und ungesättigten Äther zerlegt werden. Diese Reaktion wird durch Nickel, welches auf dem Tonkatalysator fein verteilt ist, nicht bemerkbar gefördert, sie scheint auch unabhängig von der bei Gegenwart von Wasserstoff gleichzeitig eintretenden Hydrierung der Doppelbindung des gebildeten ungesättigten Äthers. Die Wirkung des Nickels beschränkt sich demnach auf die bekannte katalytische Beschleunigung der Hydrierung.

Zur Beurteilung dieser Reaktion auf ihre Brauchbarkeit zur präparativen Darstellung von ungesättigten Äthern sei darauf hingewiesen, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten Acetale nach den Methoden von Claisen<sup>13</sup> und E. Fischer<sup>13</sup> leicht zugänglich sind. Gerade durch diesen Umstand war schon die eingangs besprochene von Claisen vorgeschlagene Arbeitsweise zur Bildung ungesättigter Äther aus Acetalen anderen Verfahren überlegen, die sich schwerer zugänglicher Derivate, wie Acetylenkohlenwasserstoffe<sup>14</sup>, halogensubstituierter Ole-

<sup>11</sup> Ber. 31, 1010 ff. <sup>12</sup> Bl. (3) 31, 499. <sup>13</sup> Ber. 29, 1008; 31, 1016; 40, 3903. <sup>14</sup> Ber. 30 3033; 31, 1990.

fine<sup>15</sup> oder auch Brom- oder Chloracetale<sup>16</sup> als Ausgangsmaterial bedienten. Im Vergleiche zu dem Verfahren von Claisen ergeben sich nun aus den von uns studierten Versuchsbedingungen noch weitere Vorteile. Es wird einerseits das auch von Claisen als sehr beständig erkannte Acetaldehyd-diäthylacetal zu 60% in Vinyläthyläther<sup>17</sup>, alle anderen Acetale mit zumindest gleich, großer, meist größerer Ausbeute in die entsprechenden ungesättigten Äther umgewandelt. Andererseits verläuft die Alkoholabspaltung und die Isolierung der ungesättigten Äther bei Vermeidung energisch einwirkender Stoffe glatter und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist wesentlich einfacher.

### Experimenteller Teil.

#### Önantholdiäthylacetal—Amylvinyläthyläther (1-Äthoxy-1-Hepten).

Das Önantholdiäthylacetal wurde nach der Vorschrift von E. Fischer dargestellt<sup>18</sup>. Aus 34 g frisch destilliertem Önanthol (K. P. 152—156°) und 350 g 1%iger absolut alkoholischer Salzsäure wurden 75 g Önantholdiäthylacetal vom K. P. 202—205° (korr.) erhalten. Ausbeute 54% der Theorie.

Der diesem und den folgenden Versuchen dienende Apparat wurde im wesentlichen nach den Angaben in der ersten Mitteilung gebaut, das Rohr wurde mit einem auf Tonscherben niedergeschlagenen Nickelkatalysator beschickt, der gleichfalls wie dort angegeben bereitet wurde<sup>19</sup>; die Substanz gelangt aus einer Bürette durch einen Vorstoß in das Rohr. An Stelle von Wasserstoff wurde aus einem Druckzylinder entnommener Stickstoff im langsamen Strom (65—80 cm<sup>3</sup> in der Minute) durch das Rohr geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde in einem zirka 100 cm<sup>3</sup> fassenden Absaugkolben, der mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde, aufgenommen.

Während der ersten Versuche wurde das Acetal bei 160° bzw. 200° Rohrtemperatur u. zw. je 5 cm<sup>3</sup> pro Stunde über den Katalysator geleitet. Das Kondensat war anfangs farblos und dünnflüssig, nach einer bis zwei Stunden aber dickölig und dunkelbraun gefärbt. Bei seiner Fraktionierung wurde stets ein von 78° bis etwa 100° siedender Vorlauf erhalten, von dem bei wiederholter Destillation von 78 bis 80° die Hauptmenge überging. Dieser Anteil gab die Jodoformreaktion und war somit als Äthylalkohol erwiesen. Des weiteren wurde jedesmal ein von 165 bis 175° siedender Anteil einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von scharfem Geruch erhalten, die deutlich die Reaktion auf Doppelbindungen mit Brom und Kaliumpermananat gab. Im Kolben verblieb zunächst immer ein höhersiedender Rückstand, der nicht näher untersucht wurde.

<sup>15</sup> C. Moureu, Bl. (3) 31, 526; Faworski, J. pr. Ch. (2) 37, 532; 48, 215.

<sup>16</sup> Henry, Ber. 15, 455; Cahours Hoffmann A. 102, 209; Eltebow, Ber. 10, 705; Erlenmeyer, Ber. 4, 1853; Stockmeyer, Diss., Erlangen 1883; usw.

<sup>17</sup> Wislicenus, A. 192, 106; Freundler, Ledru, Bl. (4) 1, 72.

<sup>18</sup> E. Fischer u. Giebe Ber. 30, 3033.

<sup>19</sup> Sigmund u. Marchart, l. c.

Auffallend war, daß die Kondensatausbeuten der ersten Versuche nur 60—70% vom angewandten Acetal betrug. Nachdem festgestellt worden war, daß bei der Reaktion gasförmige Produkte nicht entweichen, wurde die Ursache des Verlustes darin erkannt, daß der frischgeglühte Tonkatalysator wesentliche Mengen des Acetals aufsaugt und zum Teil in dickölige Produkte verwandelt, die nur teilweise in das Kondensat übergehen. Das Rohr wurde deshalb auf etwa 400—450° im Stickstoffstrome erhitzt, wobei ein Teil dieses Öles abfloß, dann bei etwa 100° mit wenig Alkohol durchgewaschen und schließlich wieder auf 400° erhitzt. Bei gleich guter Wirksamkeit des Katalysators mit scheinbar wieder freier Oberfläche unterblieb nun bei den folgenden Versuchen das störende Aufsaugen und die starke Verharzung. Die Kondensatausbeuten betragen in der Folge 80—100% vom angewandten Acetal.

Außerdem ersetzten wir bei den weiteren Versuchen den Nickelkatalysator durch einen solchen aus vorher geglühten, erbsengroßen Tonstückchen, um festzustellen, ob die Abspaltung von Alkohol auf eine besondere katalytische Wirkung des Nickels oder aber auf die Wirkung des porösen Tons zurückzuführen sei. Der Katalysator wurde nach dem ersten Versuche mit schlechter Kondensatausbeute wie oben beschrieben vorbehandelt, worauf wieder die Ausbeute auf durchschnittlich 80% stieg. Die Alkoholabspaltung verlief im gleichen Sinne wie bei Anwendung des Nickelkatalysators.

Beispiel:	Angewandte Acetalmenge	18 g	
	Pro Stunde durchgeleitet	6 cm <sup>3</sup>	
	Rohrtemperatur	200°	
	Kondensatausbeute	14·3 g (79% des angewandten Acetals)	
Destillation:	1. Fraktion	77—100°	4·3 g
	2. "	158—190° (Hauptmenge 160—170°)	6·8 g
	3. "	190—220°	ca. 2 g

Die bei allen Versuchen erhaltenen innerhalb nahezu gleicher Grenzen übergelenden Anteile wurden schließlich vereinigt destilliert. Der Vorlauf vom K. P. 78—80° erwies sich wieder als Äthylalkohol.

Von den aus einigen Versuchen vereinigten Mittelfractionen (13·7 g) ging schließlich die Hauptmenge von 163 bis 172° über. Eine Äthoxylbestimmung dieser Fraktion ergab indessen einen zu niedrigen Gehalt an Äthoxyl (für den ungesättigten Äther berechnet).

Um etwa anwesendes Önanthol zu entfernen, wurde diese Fraktion mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin geschüttelt, der in geringen Mengen ausgefallene Niederschlag durch Zufügen von etwas Kalilauge gelöst, die obere ölige Schichte abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und sodann destilliert. 8·3 g gingen von 172—175° als wasserhelle Flüssigkeit über.

0·1022 g Substanz gaben	0·2823 g CO <sub>2</sub>	entsprechend	75·34 % C
0·1022 „ „ „	0·1102 „ H <sub>2</sub> O	„	12·07 % H
0·2615 „ „ „	0·7212 „ CO <sub>2</sub>	„	75·22 % C
0·2615 „ „ „	0·2920 „ H <sub>2</sub> O	„	12·49 % H
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .CH=CH.O.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )			76 05 % C
			12·67 % H.

Äthoxylbestimmung  
(mit HJ und Eisessig).

0·1083 g Substanz gaben	0·1752 g AgJ	entsprechend	31·03 % OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O:			31·7 % OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn  
(Konstante für Anilin: 1060).

0·0197 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von	148 mm Paraffinöl.
Gef.: M = 141;	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O: M = 142.

Durch die katalytische Alkoholabspaltung aus dem Önanthol-diäthylacetal scheint somit der Amylvinyl-äthyläther (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.CH=CH.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) vom Kochpunkt 172—175° entstanden zu sein, welcher das bisher unbekannte Isomere des von M o u r e u beschriebenen Äthers: C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.CH.(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) = CH<sub>2</sub><sup>20</sup> vom Kochpunkt 161° darstellt. Zur Stütze der oben bezeichneten Konstitution mit gerader Kohlenstoffkette wird auf die unten beschriebenen Versuche mit dem auf analoge Weise aus Önanthol-di-*n*-propylacetal erhaltenen Äther verwiesen.

### Phenylacetaldehyddimethylacetal— β-Methoxystyrol.

Das Phenylacetaldehyddimethylacetal wurde nach der Vorschrift von E. F i s c h e r dargestellt. Aus 97 g Phenylacetaldehyd wurden 78 g Acetal vom Kochpunkt 218—221° erhalten (84% der Theorie)<sup>21</sup>.

Das Acetal wurde bei Beachtung der im vorigen Versuche gemachten Erfahrungen durch das Rohr geleitet, als Katalysator dienten wie bisher die Tonstückchen.

Beispiel:	Angewandte Acetalmenge	14·5 g
	Pro Stunde durchgeleitet	6 cm <sup>3</sup>
	Rohrtemperatur	200°

Die Ausbeute an dunkelbraun gefärbtem Kondensat betrug 13·8 g oder 95% vom angewandten Acetal.

Destillation:	1. Fraktion	66—69°	2·5 g
	2. „	198—220°	9·0 „
	3. „	über 220°	ca. 2 „

Die Vorläufe aller Versuche wurden nach dem Siedepunkt als Methylalkohol erkannt. Die Mittelfractionen gaben deutlich die Bromreaktion auf die Doppelbindung, während Phenylacetaldehyd von ähnlichem Siedepunkt nur sehr langsam, das Acetal beinahe gar nicht Brom addiert.

<sup>20</sup> M o u r e u, C. r. 138, 287; Bl. (3) 31, 523.

<sup>21</sup> E. F i s c h e r und H o f f a, Ber. 31, 1990.

Die Mittelfractionen von drei Versuchen wurden vereinigt und mit Rücksicht auf den nahen Siedepunkt des Acetals besonders sorgfältig fraktioniert, wobei ein zwischen 211° und 212° übergelender Anteil als Hauptmenge erhalten wurde (13 g).

0·1704 g Substanz gaben	0·4999 g CO <sub>2</sub>	entsprechend	80·01 % C
0·1704 " " "	0·1182 " H <sub>2</sub> O	"	7·76 % H
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> .O (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH=CH.OCH <sub>3</sub> )		80·59 % C
			7·46 % H.

Zur Feststellung, ob das von Moureu beschriebene  $\beta$ -Methoxystyrol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH=CH.OCH<sub>3</sub>), Kochpunkt 210 bis 213°, oder durch Umlagerung etwa sein Isomeres, das ebenfalls von Moureu beschriebene  $\alpha$ -Methoxystyrol (Kochpunkt 197°), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C.(OCH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, entstanden ist<sup>22</sup>, wurde nachstehender Versuch ausgeführt:

3 g der Substanz wurden mit 30 cm<sup>3</sup> 5%iger Schwefelsäure vier Stunden lang am Rückflußkühler im CO<sub>2</sub>-Strom gekocht und nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen. Der nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand ging bei der Destillation von 194—210° als klare Flüssigkeit von starkem Geruch nach Phenylacetaldehyd über.

Semicarbazon: 0·7 g dieser Substanz wurden mit 0·5 g Semicarbazidchlorhydrat und 1·5 g kristallisiertem Natriumacetat in wässriger alkoholischer Lösung unter Kühlung versetzt und geschüttelt. Die reichlich ausgefallenen Kristalle wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie schmolzen bei 152—153°, wie für das Semicarbazon des Phenylacetaldehyd von Auwers und Keil angegeben ist<sup>23</sup>.

Aus dem Phenylacetaldehyddimethylacetal wurde demnach neben dem abgespaltenen Methylalkohol  $\beta$ -Methoxystyrol gebildet, welches sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wie von Moureu angegeben verhielt. Die Ausbeute an analysenreinem Äther betrug 36% der Theorie.

## Versuche mit Messingspänen als Katalysator.

### 1. Phenylacetaldehyddimethylacetal.

Ein Reaktionsrohr aus Messing, für die elektrische Heizung mit einer Wicklung Chromnickeldraht und mehreren Schichten Asbestpapier umgeben, wurde in den früher beschriebenen Apparat eingebaut, mit Messingspänen, wie sie zur katalytischen Dehydrierung Anwendung finden, gefüllt und zunächst mit Hilfe eines Thermometers und eines Ampèremeters auf die Temperaturen 200°, 300° und 400—420° eingestellt. Das Acetal wurde wie sonst aus einer Bürette einfließen gelassen und durch das Rohr ein langsamer Stickstoffstrom geleitet.

Versuch bei 200°:	Angewandte Acetalmenge	11·6 g
	Pro Stunde durchgeleitet	5 cm <sup>3</sup>
	Kondesatausbeute	10·8 g (93 %)

Das nur schwach braun gefärbte Destillat ging bei der Destillation von 214—221° über, welcher Umstand dafür spricht, daß eine Reaktion über-

<sup>22</sup> Moureu, C. r. 137, 261; Bl. (3) 31, 499.

<sup>23</sup> Auwers und Keil, Ber. 36, 3911.

haupt nicht oder nur in ganz geringem Maße stattgefunden hat und im wesentlichen unverändertes Acetal zurückgewonnen wurde.

Versuch bei 300°:	Angewandte Acetalmenge	10 g
	Pro Stunde durchgeleitet	5 cm <sup>3</sup>
	Kondensatausbeute	9·7 g

Bei der Destillation des Kondensates stieg die Temperatur ständig von 66—210°, ohne daß jedoch ein Vorlauf aufgefangen werden konnte. Es destillierten hierauf 9 g von 214—219°. Im Kolben verblieb sehr wenig Rückstand. Der Siedepunkt des Kondensates sowie der Umstand, daß das Destillat nur sehr geringe Mengen Brom verbrauchte, lassen darauf schließen, daß auch bei 300° Alkoholabspaltung nur in sehr geringem Maße eingetreten ist.

Versuch bei 400—420°:	Angewandte Acetalmenge	16 g
	Pro Stunde durchgeleitet	6 cm <sup>3</sup>
	Kondensatausbeute	14 g
Destillation:	1. Fraktion 60—80°	0·5 g
	2. „ 200—217°	12·8 „

Die zweite Fraktion gab die Bromreaktion ziemlich deutlich. Nach wiederholter Fraktionierung wurde ein von 210—215° siedender Anteil abgetrennt, der merklich Brom verbrauchte.

0·2592 g Substanz gaben	0·7026 g CO <sub>2</sub>	entsprechend	73·93 % C
0 2592 „ „ „	0·1745 „ H <sub>2</sub> O	„	7·53 % H
0·2071 „ „ „	0·5624 „ CO <sub>2</sub>	„	74·06 % C
0·2071 „ „ „	0·1500 „ H <sub>2</sub> O	„	8·12 % H
Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH·(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	72·28 % C		
	8·43 % H		
Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH=CH·OCH <sub>3</sub> :	80·59 % C		
	7 46 % H		

0·1524 g Substanz gaben	0·3050 g AgJ,	entsprechend	30·43 % OCH <sub>3</sub>
Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :	37·34 % OCH <sub>3</sub>		
„ „ C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O:	23·13 % OCH <sub>3</sub>		

Die Analysenresultate zeigen, daß auch bei 400° die Alkoholabspaltung nur sehr unvollständig verlaufen ist und scheinbar ein Gemisch von Acetal und ungesättigtem Äther (Methoxystyrol) vorliegt.

## 2. Phenylacetaldehyd-di-*n*-Propylacetal.

Rohrtemperatur 400—420°:

Angewandte Acetalmenge	15·3 g
Pro Stunde durchgeleitet	6 cm <sup>3</sup>
Kondensatausbeute	13·8 g

Destillation:	1. Fraktion 65—110° (Hauptmenge 90—100°)	2·4 g
	2. „ 230—246° ( „ 243—246°)	7·9 „
	Rückstand	3·0 „

Die zweite Fraktion verbrauchte deutlich Brom, es gelang jedoch nicht, eine wesentliche Menge reinen ungesättigten Äthers abzutrennen.

Bei diesem Versuche wurde dem Apparate eine Waschflasche mit kaltesättigter Methonlösung (nach Vorländer) angeschaltet. Der im Verlaufe des Versuches dort entstandene Niederschlag wurde in 3%iger

Sodalösung gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt und getrocknet. Sein Schmelzpunkt wurde bei 151—152° beobachtet<sup>24</sup>. Demnach scheint die Methonverbindung des Propionaldehydes vorzuliegen, dessen Bildung sich durch Dehydrierung des abgespaltenen Propylalkohols unter dem Einfluß der Messingspäne erklären läßt.

Phenylacetaldehyd-di-*n*-Propylacetal—  
β-Propoxystyrol.

Die Versuche wurden weiterhin mit dem Tonkatalysator in einem Quarzrohr von folgenden Dimensionen ausgeführt:

Länge des Rohres . . . . .	84 cm
Lichte Weite des Rohres . . . . .	2·1 cm
Länge der Heizfläche . . . . .	70 cm
Länge der Katalysatorschicht . . . . .	70 cm
Menge des Katalysators . . . . .	70 g

Die Darstellung des Phenylacetaldehyd-di-*n*-propylacetals wurde nach der Methode von E. Fischer durchgeführt<sup>25</sup>. Aus 240 g absolutem *n*-Propylalkohol, 1% HCl-Gas enthaltend und 60 g Phenylacetaldehyd wurden 83 g Acetal vom Kochpunkt 129—131° (korr.) bei 10 mm Hg erhalten, was einer Ausbeute von 72% der Theorie entspricht.

Der erste Durchleitungsversuch gab, da der neue Katalysator wieder viel Substanz aufsaugte, eine schlechte Kondensatausbeute (50% des angewendeten Acetals), weshalb er hier nicht näher besprochen wird.

Nach der schon näher beschriebenen Vorbehandlung des Katalysators durch Erhitzen auf etwa 400°, Auswaschen mit Alkohol und neuerliches Erhitzen stiegen die Kondensatausbeuten auf 90%. Mit Rücksicht auf den hohen Siedepunkt des Acetals (251—255° bei gewöhnlichem Druck) wurde die Rohrtemperatur auf 250° erhöht.

Beispiel: Angewandte Acetalmenge . . . . .	25 g
Pro Stunde durchgeleitet . . . . .	6 cm <sup>3</sup>
Rohrtemperatur . . . . .	250°
Kondensatausbeute . . . . .	23·8 g (95% des angew. Acetals)

Destillation: 1. Fraktion 97—98° . . . . .	5·3 g
2. „ 230—245°	
Hauptmenge 237—241° . . . . .	15·0 „
3. „ 245—251° . . . . .	2·4 „ (unverändertes Acetal)

Der Vorlauf vom Kochpunkt 97—100° wurde nach dem Siedepunkt als Propylalkohol erkannt. Die aus drei Versuchen vereinigten zweiten Fraktionen destillierten bei wiederholter Fraktionierung zur Hauptmenge (24 g) von 237—238° als wasserhelle Flüssigkeit, welche reichlich Brom addierte.

<sup>24</sup> Volkholz, Diss., Halle 1902.

<sup>25</sup> Sigmund u. Marchart, Monatsh. f. Ch. 48, 267.

0·2172 g Substanz gaben 0·6451 g CO<sub>2</sub> entsprechend 81·00% C.  
 0·2172 g „ „ 0·1691 g H<sub>2</sub>O „ 8·71% H.  
 Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH = CH·OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O) 81·48% C.  
 8·64% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn  
 (Konstante für Anilin: 1060):

0·0231 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 150 mm Paraffinöl.  
 Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O: M = 162.  
 Gef.: M = 163.

Konstitutionsermittlung: 5 g Substanz wurden wie bei  $\beta$ -Methoxystyrol beschrieben, mit 5%iger Schwefelsäure gekocht und aufgearbeitet. Der Kochpunkt des erhaltenen Produktes war 194–205°. Es hatte intensiven Geruch nach Phenylacetaldehyd und gab ein Semicarbazon mit dem für diesen Aldehyd charakteristischen Schmelzpunkt 152–153°. Das durch Alkoholabspaltung aus dem Phenylacetaldehyd-*n*-propylacetal erhaltene Produkt ist somit übereinstimmend mit M o u r e u als  $\beta$ -Propoxystyrol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH = CH·OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> gekennzeichnet<sup>26</sup>. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug im Durchschnitt 70% der Theorie.

### Önanthol-di-*n*-propylacetal— Amylvinyl-propyläther (1-propoxy-1-Hepten).

Bei der Darstellung des Önanthol-di-*n*-propylacetals, das zum ersten Male von Sigmund und Machart nach der Methode von E. Fischer gewonnen wurde, bestätigten sich die dort angegebenen Erfahrungen<sup>27</sup>. Aus 200 g absolutem Propylalkohol, 1% HCl-Gas enthaltend, und 50 g frisch destilliertem Önanthol erhielten wir 76 g Acetal vom Kochpunkt 108–113° bei 10 mm Hg (95% der Theorie). Das Acetal wurde bei 200° und 250° Rohrtemperatur durchgeleitet.

Beispiel: Angewandte Acetalmenge . . . . . 25·6 g  
 Pro Stunde durchgeleitet . . . . . 6 cm<sup>3</sup>  
 Rohrtemperatur . . . . . 250°  
 Kondensatausbeute . . . . . 23·7 g (92% d. angew. Acetals)

Destillation: 1. Fraktion 95–100° . . . . . 5·3 g  
 2. „ 180–200°  
 Hauptmenge 185–193° . . . . . 14·2 „  
 3. Fraktion 200–220° . . . . . 3·2 „  
 Rückstand . . . . . 1 „

Bei wiederholter Destillation gingen von der zweiten Fraktion 12·8 g von 186–193° über.

Die aus drei Versuchen vereinigten Vorläufe wurden destilliert und als Propylalkohol erkannt. Von den vereinigten zweiten Fraktionen ging bei der Rektifizierung die Hauptmenge von 184–187° über (korr.).

<sup>26</sup> M o u r e u, C. r. 138, 288; Bl. (3) 31, 528.

<sup>27</sup> Monatsh. f. Ch. 48, 267.

0·2795 g	Substanz gaben	0·7874 g	CO <sub>2</sub>	entsprechend	76·83 %	C,
0·2795 "	"	0·3247 "	H <sub>2</sub> O	"	13 00 %	H.
0·1731 "	"	0·4881 "	CO <sub>2</sub>	"	76·90 %	C.
0·1731 "	"	0·1982 "	H <sub>2</sub> O	"	12·81 %	H.
	Ber. für	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> · CH = CH · OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O)		76·92 %	C,
					12·82 %	H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn  
(Konstante für Anilin: 1060):

0·0216 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 144 mm Paraffinöl.  
Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> · O: M = 156.  
Gef.: M = 159.

**Konstitutionsermittlung.** Nach den Angaben Mours<sup>28</sup> können ungesättigte Äther mit verzweigter C-Kette schon beim Schütteln mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in verdünntem Alkohol in der Kälte unter Wasseraufnahme zerlegt werden, wodurch gleich das Semicarbazon des entsprechenden Ketons entsteht und als weißer Niederschlag ausfällt. Die ungesättigten Äther mit gerader C-Kette erleiden diese Zerlegung erst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Feststellung der Konstitution des erhaltenen Äthers wurde zunächst 1·4 g der Substanz bei Zimmertemperatur mit 1·4 g Semicarbazidchlorhydrat und 1·8 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol geschüttelt. Es fiel dabei kein Niederschlag aus.

Zur Verseifung des Produktes kochten wir 5 g mit 50 cm<sup>3</sup> 2 n. Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückflußkühler im CO<sub>2</sub>-Strom. Nach dem Erkalten wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther vertrieben. Bei der Destillation des öligen Rückstandes ging die Hauptmenge von 150—170° als klare Flüssigkeit von starkem Önantholgeruch über.

**Semicarbazon:** 2 g dieser Substanz wurden mit 2·8 g Semicarbazidchlorhydrat und 3·6 g Natriumacetat in wässerig-alkoholischer Lösung geschüttelt. Die reichlich ausgefallenen Kristalle schmolzen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 109°. Der Schmelzpunkt blieb nach wiederholtem Umkristallisieren konstant.

**Semicarbazon von reinem Önanthol.** Zur Darstellung dieses bisher nicht beschriebenen Önantholderivates wurde 1 g Önanthol mit 1·4 g Semicarbazidhydrochlorid und 1·8 g Natriumacetat kristallisiert in verdünntem Alkohol geschüttelt. Die reichlich ausgefallenen Kristalle schmolzen nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 109°.

2·675 mg Substanz gaben 0·577 cm<sup>3</sup> N (742 mm, 23°).  
2·368 " " " 0·515 " N (742 mm, 23°).  
Gef.: 24·3, 24·46 % N.  
Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>: 24·55 % N.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Semicarbazone lag bei 108·5—109°.

Aus dem Önanthol-di-*n*-propylacetal ist somit durch Abspaltung von Propylalkohol das bisher nicht beschriebene 1-Propoxy-1-Hepten (Amylvinylproyläther) vom Kochpunkt 184—187° entstanden. Ausbeute durchschnittlich 70% der Theorie. Unser Produkt stellt das Isomere des von Moureu beschriebenen 2-Amyl-2-propoxyäthylen ( $C_5H_{11} \cdot C \cdot OC_3H_7 = CH_2$ ) vom Kochpunkt 181—182° dar<sup>29</sup>.

### Acetaldehyddiäthylacetal — Vinyläthyläther.

Das Acetaldehyddiäthylacetal wurde nach der Methode von E. Fischer<sup>30</sup> dargestellt. Aus 90 g Acetaldehyd und 360 g absolutem Äthylalkohol mit einem 1%igen Gehalt an HCl-Gas wurden 96 g Acetal vom Kochpunkt 102—104° erhalten.

Da bei den folgenden Versuchen niedrig siedende Reaktionsprodukte zu erwarten waren, wurde der sonst unveränderte Apparat mit einer besseren Kühlvorrichtung versehen. Der als Kondensatvorlage dienende Absaugkolben wurde durch eine schmale, etwa 15 cm lange Absaugeprouvette ersetzt, die mit dem vom Rohre absteigenden Liebigkühler so verbunden ist, daß das Rohr des Kühlers bis zum Boden der Eprouvette reicht. Ihr seitliches Ansatzrohr führt ebenfalls bis zum Boden einer zweiten, etwas kürzeren Eprouvette, die einen Rückflußkühler trägt, durch den der Stickstoff entweicht. Beide Epruvetten tauchen in eine gute Kältemischung.

Bei einem Versuche mit der Rohrtemperatur 150° wurde im wesentlichen unverändertes Acetal zurückgewonnen, weshalb in der Folge die bisher optimale Temperatur von 250° beibehalten wurde.

Beispiel: Angewandte Acetalmenge . . . . .	32 g
Pro Stunde durchgeleitet . . . . .	6 cm <sup>3</sup>
Stickstoff pro Minute . . . . .	30 „
Rohrtemperatur . . . . .	250°
Kondensatausbeute . . . . .	29·9 g (93%).
Destillation: 1. Fraktion 35—78° . . . . .	17·1 g
2. „ 78—95° . . . . .	9·9 „
3. „ 95—106° (Acetal) . . . . .	2·3 „

Bei einer wiederholten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion 35—50° (Hauptmenge 35—40°)	11·5 g = 59% der Theorie
2. „ 78—95° . . . . .	13·8 „
3. „ 95—106° . . . . .	3·4 „

Die ersten Fraktionen von zwei Versuchen (18·5 g) wurden zur Trennung vom Äthylalkohol über Nacht mit 5 g wasserfreiem, gepulvertem Chlorkalzium stehen gelassen und nochmals destilliert. 17·5 g einer klaren, leichtbeweglichen Flüssigkeit destillierten nun von 35—36° (korr.).

<sup>29</sup> Bl. 31, 524, 528.

<sup>30</sup> E. Fischer u. Giebe, Ber. 30, 3053.

Die Mittelfractionen, die bei einer neuerlichen Destillation in der Hauptmenge von 78—81° übergangen, wurden als Äthylalkohol erkannt.

Zur Identifizierung des von 35—36° übergehenden Anteiles, der in starkem Maße die Bromreaktion auf Doppelbindungen gibt und somit nach seinen Eigenschaften dem schon bekannten Vinyläthyläther entspricht, wurde er nach Wislicenus direkt chloriert<sup>31</sup>.

Aus einer 4 l fassenden, mit Chlorgas gefüllten Flasche wurde durch einen CO<sub>2</sub>-Strom das Chlor langsam in eine 13 g der Substanz enthaltende und mit Aceton-Kohlensäure gut gekühlte Vorlage getrieben. Das Reaktionsprodukt war eine stark rauchende, helle Flüssigkeit, die nach wiederholtem Destillieren bei 142—147° übergeht.

Chlorbestimmung nach Carius:

0·1646 g Substanz gaben	0·3230 g AgCl	entsprechend	48·55 % Cl.
0·2025 „ „ „	0·4009 „ AgCl	„ „	48·98 % Cl.
Ber. für CH <sub>2</sub> Cl—CHCl—O·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OCl <sub>2</sub> ): 49·65 % Cl.			

Die etwas zu niedrigen Chlorwerte haben, wie schon von Wislicenus<sup>32</sup> und Lieben<sup>33</sup> erwähnt wird, ihre Ursache in einer bei jedesmaligem Destillieren in geringem Maße auftretenden Zersetzung des Dichlorvinyläthyläthers.

Durch Alkoholabspaltung aus Acetaldehyddiäthylacetal ist somit Vinyläthyläther mit einer Ausbeute von ca. 60% der Theorie erhalten worden.

#### Versuch mit Benzaldehyd-diäthylacetal.

Das Benzaldehyd-diäthylacetal wurde nach der Vorschrift von Claisen<sup>34</sup> gewonnen. Aus 68 g Orthoameisensäureäthylester (Kochpunkt 144—146°), 44 g im CO<sub>2</sub>-Strom destilliertem Benzaldehyd und 58·5 g absolutem Äthylalkohol erhielten wir beim Kochen mit 0·89 g Chlorammonium 63 g Acetal vom Kochpunkt 215—222°.

Das Acetal wurde unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen über den Katalysator geleitet.

Angewandte Acetalmenge	19 g
Pro Stunde durchgeleitet	6 cm <sup>3</sup>
Rohrtemperatur . . . .	250°
Kondensat (fast farblos) .	16·7 g (88 % des angew. Acetals)

Bei der Destillation des Kondensates wurde unverändertes Benzaldehyd-diäthylacetal zurückgewonnen. Die gesamte Menge ging von 212—222° über. Durch dieses Versuchsergebnis scheinen die im theoretischen Teile ausgesprochenen Überlegungen über den Verlauf der Alkoholabspaltung aus den anderen Acetalen gerechtfertigt.

<sup>31</sup> Wislicenus, A. 192, 106; Claisen, Ber. 31, 1021; Henry, C. r. 100, 1007; Bl. 44, 458; Nef. A. 298, 327; Tschitschibabin, J. pr. (2) 74, 424.

<sup>32</sup> A. 192, 106.

<sup>33</sup> A. 146, 183.

<sup>34</sup> Ber. 40, 3906.

Acetophenon-dimethylacetal— $\alpha$ -Methoxystyrol.

Das Acetal wurde nach der Vorschrift von Claisen<sup>85</sup> durch Einwirkung von naszierendem Orthoameisensäuremethyl-ester auf Acetophenon dargestellt. Aus 85 g Acetophenon wurden 100 g Acetal vom Kochpunkt 72—74° bei 10 mm Druck erhalten. (Ausbeute 86% der Theorie.)

Da Claisen, der dieses Acetal zum ersten Male darstellte, keinen bestimmten Siedepunkt angab, wurden, um diesen festzustellen, einige Gramm Acetal zunächst bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 66° ging ein geringer Vorlauf über, der Rest destillierte von 170—194°. Diese Fraktion absorbiert etwas Brom. Es findet demnach schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck eine teilweise Alkoholabspaltung unter Bildung eines ungesättigten Produktes statt. Dasselbe konnte Claisen bei der Destillation des Acetophenon-diäthylacetals beobachten.

Ein zweiter Teil des Acetals wurde noch zweimal im Vakuum destilliert, wobei das Acetal jedesmal von 73—74° bei 10 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf übergang. Eine Methoxylbestimmung gab indessen einen zu niedrigen Wert, weshalb zunächst nochmals destilliert wurde, wobei wieder derselbe Siedepunkt beobachtet werden konnte. Das Destillat gab in geringem Maße die Bromreaktion.

0·2104 g Substanz gaben	0·5748 g CO <sub>2</sub> ,	entsprechend	74·51 % C.
0·2104 „ „ „	0·1490 „ H <sub>2</sub> O „	„	7·92 % H.
Ber. für das Acetal	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> :		72·28 % C, 8·43 % H.
Ber. für den Äther	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C · OCH <sub>3</sub> = CH <sub>2</sub> :		80·59 % C, 7·46 % H.

## Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0·2586 g Substanz gaben, in 21·67 g Benzol gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·4000°.
Gef.: M = 152·2.
Ber. für das Acetal: M = 166; für den Äther: M = 134.

## Methoxylbestimmung:

0·1049 g Substanz gaben	0·2323 g AgJ,	entsprechend	29·26 % OCH <sub>3</sub> .
Ber. für das Acetal:	37·3 % OCH <sub>3</sub> .		
Ber. für den Äther:	23·13 % OCH <sub>3</sub> .		

Die Analysenresultate sowie der Umstand, daß das nach wiederholtem Destillieren im Vakuum erhaltene Acetal die Bromreaktion gibt, zeigen, daß das Acetophenondimethylacetal sich schon bei der Vakuumdestillation scheinbar unter teilweiser Alkoholabspaltung und Bildung von  $\alpha$ -Methoxystyrol zersetzt. Die Kochpunkte des Acetals und des  $\alpha$ -Methoxystyrols (74—75°, 10 mm) fallen beinahe zusammen.

<sup>85</sup> Ber. 31, 1010.

Das Acetal wurde nun in dem Zustand der Reinheit, wie man es durch die Vakuumdestillation erhält, über den Katalysator geleitet. Mit Rücksicht auf die leichte Spaltbarkeit wurde die Rohrtemperatur 150° gewählt.

Beispiel: Angewandte Acetalmenge . . . . .	17·5 g
Pro Stunde durchgeleitet . . . . .	6 cm <sup>3</sup>
Kondensatausbeute . . . . .	14·8 g (90 %).
Destillation: 1. Fraktion 66—70° . . . . .	2·2 g
2. „ 190—197° (Hauptmenge 192—194°) . . . . .	13·6 g
sehr wenig Rückstand.	

Die zweiten Fraktionen von zwei Versuchen wurden vereinigt nochmals fraktioniert, wobei schließlich 32·5 g von 194 bis 196° einheitlich übergingen. Im Vakuum von 10 mm siedet das Produkt bei 74°.

0·2199 g Substanz gaben 0·6487 g CO <sub>2</sub> , entsprechend 80·45 % C.	
0·2199 „ „ „ 0·1450 „ H <sub>2</sub> O „ 7·37 % H.	
0·2783 „ „ „ 0·8215 „ CO <sub>2</sub> „ 80·51 % C.	
0·2783 „ „ „ 0·1827 „ H <sub>2</sub> O „ 7·34 % H.	
Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·C·OCH <sub>3</sub> = CH <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O):	80·59 % C.
	7·46 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

0·6604 g Substanz gaben in 21·67 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 1·175°.
Gef.: M = 132·3.
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O: 134.

### Umwandlung in das Semicarbazon des Acetophenons.

0·6 g der Substanz wurden mit einer wässrig alkoholischen Lösung von 0·7 g Semicarbazidchlorhydrat und 0·8 g kristallisiertem Natriumacetat geschüttelt. Dabei fielen sofort weiße Kristalle aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 201° schmolzen, wie für das Semicarbazon des Acetophenons von Stobbe<sup>36</sup> angegeben ist.

Durch Alkoholabspaltung aus Acetophenon-dimethylacetal ist somit das  $\alpha$ -Methoxystyrol (K. P. 194—196°) von den von Moureu<sup>37</sup> beschriebenen Eigenschaften entstanden. Die Ausbeute, bezogen auf die analysenreine Substanz, betrug 86% der Theorie.

### Acetophenon-di-n-propylacetal — $\alpha$ -Propoxystyrol.

Das Acetophenon-di-n-propylacetal wurde gleichfalls nach der Methode Claisens durch Einwirkung von naszierendem

<sup>36</sup> A. 308, 123.

<sup>37</sup> C. r. 137, 261; Bl. (3) 31, 499.

Orthoameisensäurepropylester auf Aceton dargestellt<sup>38</sup>. Nach dem Abdampfen der schließlich erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Rückstand fraktioniert. (Vakuum 10 *mm* Hg.)

1. Fraktion 79–90° (Hauptmenge 81–87°) . . . . 42 g
2. „ 90–115° ( „ 105–115°) . . . . 46 „

Die zweite Fraktion gab in geringem Maße die Bromreaktion. Zur möglichst vollständigen Trennung des Acetophenons von seinem Propylacetal wurde zunächst der Siedepunkt von reinem Acetophenon bei 10 *mm* Druck ermittelt und bei 77–79° gefunden. Nun wurden beide erhaltenen Fraktionen neuerlich destilliert und ein Anteil vom K. P. 77–84° (10 *mm*) abgetrennt, der sich als Acetophenon erwies. Die höhere Fraktion ging von 95–115° (die Hauptmenge von 112–114°) bei 10 *mm* über. Da eine von dieser Fraktion ausgeführte Analyse keine befriedigenden Werte gab, wurde neuerlich im Vakuum fraktioniert. Neben einem geringen Vorlauf von 40–44° destillierte die Hauptmenge wieder von 112–115°. Diese Fraktion gibt eine schwache Bromreaktion.

0·1752 g Substanz gaben	0·5126 g CO <sub>2</sub> , entsprechend	79·79 % C.
0·1752 „ „ „	0·1445 „ H <sub>2</sub> O	9·23 % H.
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> ]	75·67 % C.
		9·99 % H.
	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C · OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> = CH <sub>2</sub> )	81·48 % C.
		8·64 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

- 0·0775 g Substanz gaben in 21·67 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·12°.
- 0·3646 g Substanz gaben in 21·67 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·55°.

Gef.: M = 152; M = 156.
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> : M = 222.
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O: M = 162.

Diese Analysen zeigen, daß schon beim bloßen Destillieren im Vakuum eine ziemlich weitgehende Abspaltung vom Propylalkohol stattfindet, so daß durch diese Vorbehandlung reines Acetal überhaupt nicht erhalten werden kann. Der Siedebeginn des Acetals im Vakuum wurde stets bei 95° beobachtet, bei welcher Temperatur auch das  $\alpha$ -Propoxystyrol überzugehen beginnt.

Von dem Acetal wurden in dem Zustande, wie man es nach der Vakuumdestillation erhält, 23 g bei einer Rohrtemperatur von 250° und gleichen Bedingungen wie bisher über den Katalysator geleitet. Das erhaltene Kondensat war schwach gelb, seine Ausbeute betrug 21·3 g (92%).

1. Fraktion 98°–110° . . . . . 3·2 g
2. „ 210°–222° . . . . . 16·9 „

<sup>38</sup> l. c. Ber. 31, 1910.

Bei wiederholter Destillation der zweiten Fraktion gingen 16·2 g von 214—219° (korr.) über. Ihr Siedepunkt im Vakuum liegt bei 95—102°.

0·2676 g	Substanz	gaben	0·7994 g	CO <sub>2</sub> ,	entsprechend	81·57 %	C.
0·2676 "	"	"	0·2009 "	H <sub>2</sub> O	"	8·40 %	H.
0·2537 "	"	"	0·7575 "	CO <sub>2</sub>	"	81·43 %	C.
0·2537 "	"	"	0·1898 "	H <sub>2</sub> O	"	8·37 %	H.
		Ber. für	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C · OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> = CH <sub>2</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O)			81·48 %	C.
		8·64 % H.					

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

0·2320 g Substanz gaben in 21·67 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·34°.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O: M = 162.

Gef.: M = 160·6.

Da dieser Äther mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wässrig alkoholischer Lösung schon in der Kälte das Semicarbazon des Acetophenons vom Schmelzpunkt 201° gibt<sup>39</sup>, kommt ihm die Konstitution des bisher nicht bekannten  $\alpha$ -Propoxystyrols zu. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 97% der Theorie.

<sup>39</sup> Stobbe, A. 308, 123.