

Zur Kenntnis der Acetylierung organischer Verbindungen;

von *E. Knoevenagel*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Heidelberg.]

(Eingelaufen am 30. Oktober 1913.)

Zur *Acetylierung organischer Hydroxylverbindungen mit Essigsäureanhydrid* fanden bisher folgende Arbeitsweisen Anwendung:

1. Die Hydroxylverbindung wurde mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht und im offenen oder geschlossenen Gefäße gegebenenfalls unter Zusatz von Basen mehr oder weniger erhitzt.

2. Die Hydroxylverbindung wurde nach Liebermann¹⁾ mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von viel entwässertem Natriumacetat erhitzt.

3. Franchimont, der die Wirkung des Natriumacetats nach 2. anfangs auf eine wasserentziehende Wirkung zurückführte, ersetzte das Natriumacetat durch Schwefelsäure²⁾ und beobachtete alsbald, daß die Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure schon genügt, um Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei der Cellulose zu bewirken.

4. Auch Chlorzink wirkt, wie Franchimont³⁾ zuerst gefunden hat, ähnlich dem Natriumacetat und der Schwefelsäure bei der Acetylierung von Hydroxylverbindungen mit Essigsäureanhydrid.

Nach den aufgezählten Methoden sind zahllose Substanzen in Acetylverbindungen übergeführt worden.

¹⁾ Liebermann und Hörmann, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1619 (1878).

²⁾ Franchimont, Compt. rend. 89, 711 (1879).

³⁾ Franchimont, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 2059 (1879); Compt. rend. 92, 1653 (1881). Vgl. auch Erwig u. König, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1464 (1889).

Heute ist es allgemein bekannt, daß Natriumacetat und in noch weit höherem Maße Chlorzink und Schwefelsäure¹⁾ schon in geringen Mengen eine ganz wesentliche Erleichterung der Acetylierung herbeiführen, und daß ihr Zusatz oft sogar für den Erfolg der Acetylierung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Man begegnet aber auch heute noch in der Literatur vielen Fällen, in denen ohne Bedacht auf die Vorteile katalytischer Prozesse Acetylierungen bei hohen Temperaturen ohne Kontaktsubstanzen vorgenommen werden.

Die zuerst sich aufdrängende Anschauung, daß die Wirkung der Zusätze beim Acetylierungsprozesse auf der wasserabspaltenden Kraft dieser Mittel beruhe, war nicht aufrecht zu erhalten, weil äußerst geringe Mengen Schwefelsäure und ebenso auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, viele andere Stoffe, die sonst nicht zur Wasserentziehung dienen, diese Wirkung hervorrufen. Es handelt sich vielmehr um ausgesprochene katalytische Wirkungen — zumeist unaufgeklärter Natur.

Die Erscheinungen der Katalyse bei Acetylierungen sind viel verbreiteter, als bisher angenommen wurde: Nicht nur Natriumacetat, Schwefelsäure und Chlorzink sind befähigt, den Acetylierungsvorgang mit Essigsäureanhydrid zu beschleunigen, sondern allgemein sind dazu *starke Säuren* und die meisten *Metallsalze starker Säuren* zu verwenden. Es zeigen sich hier aber von Fall zu Fall bei den Katalysatoren sehr auffällige Abstufungen, so daß Gesetzmäßigkeiten vorerst nicht angegeben werden können; soviel dürfte aber sicher sein, daß keine einfache Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration vorhanden ist und kein einfacher Zusammenhang mit wasserabspaltender Wirkung besteht. Auch die acetylierende Wirkung der vielen Metallsalze der Schwefelsäure steht

¹⁾ Auch Säurechloride [E. Merck, D. R.-P. Nr. 103581 (1898)], sowie Salzsäure oder Phosphorsäure [L. Lederer, D. R.-P. Nr. 124408 (1899)] sind gelegentlich als Acetylierungskatalysatoren genannt worden.

zu der der Schwefelsäure selbst, in keiner einfachen Beziehung, vielleicht nach Maßgabe der aus den Salzen während der Acetylierungsprozesse sich abspaltenden Menge freier Schwefelsäure oder der aus ihr etwa entstehenden Acetylschwefelsäure oder Sulfoessigsäure. Ebenso wenig ist eine Beziehung einfacher Art zwischen dem außerordentlich stark acetylierend wirkenden Eisenchlorid und der in der vorliegenden Untersuchung nicht behandelten, sonderbarerweise viel schwächeren Wirkung der Salzsäure ersichtlich. Die Zusammenhänge liegen offenbar sehr verwickelt.

Besonderes Interesse gewinnen Acetylierungsvorgänge mit Essigsäureanhydrid dadurch, daß sie nicht auf Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen beschränkt sind, sondern daß auch die *Oxyde*, insbesondere die *Aldehyde*, ebenso gewisse *ungesättigte* und *ätherartige Verbindungen* wie der *Äther* selbst, *ungesättigte Ketone*, die *offenen und ringförmigen Anhydride mehrwertiger Alkohole*, unter ihnen auch *Polysaccharide*, *Dextrine*, *Stärke* und *Cellulosen*, durch mehr oder weniger leichte Aufspaltung der in ihnen enthaltenen oxydartigen Bindungen oder ungesättigten Kohlenstoffbindungen, je nach Wahl des Katalysators, unter Anlagerung von Essigsäureanhydrid zu reagieren vermögen. Solche „*Acetatbildungen*“ sind den Hydratbildungen an die Seite zu stellen. Diejenigen Acetatbildungen aber, die unter Abbau organischer Moleküle verlaufen, möchte ich nach Skraup, der eine solche Molekülspaltung durch Essigsäureanhydrid zuerst bei der Cellulose feststellte, allgemein mit „*Acetolyse*“ bezeichnen, und von einer *Acetolyse durch Essigsäureanhydrid* sprechen, ebenso wie man bei *Spaltungen durch Wasseranlagerung von hydrolytischen Prozessen* spricht.

Hydrolyse und Acetolyse sind zwar verwandte, aber *keineswegs identische Prozesse des Abbaues der Moleküle*, wie man aus den Veröffentlichungen von H. Ost¹⁾ und

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 993 (1906); 24, 1304 (1911).

C. Schwalbe¹⁾ über die Acetylierung der Cellulose und Hydrocellulose ableiten könnte: Wie in späteren Mitteilungen bei Stärke und Cellulose gezeigt werden soll, schließt oft der eine Prozeß den anderen sogar bis zu einem gewissen Grade aus.

Die Acetylierung der Hydroxylverbindungen und die Acetatbildung bei den genannten anderen Verbindungen, sowie das Eintreten oder Ausbleiben eines acetolytischen Abbaues sind, außer von der Höhe der Temperatur und der Menge des Katalysators, von der Art des angewandten Katalysators in so hohem Grade abhängig, daß man es bei genauer Kenntnis dieser Verhältnisse in der Hand hat, je nach der Art der gewählten Versuchsbedingungen, gleichzeitig neben der Acetylierung etwa im Molekül vorhandener Hydroxylgruppen, auch oxydische Bindung unter Anlagerung von Essigsäureanhydrid und gegebenenfalls zugleich das Molekül unter Abbau zu sprengen oder jeweils unangegriffen zu lassen. Das typische Verhalten der Aldehydgruppen oder der oxydischen Gruppen in offenen oder ringförmigen, verschiedenen gliedrigen Verbindungen bei Anwendung geeigneter ausgewählter, acetylierender Katalysatoren eröffnet auch die Aussicht, auf diesem Wege den Molekularaufbau gewisser komplizierter, organischer Verbindungen, insbesondere der Polysaccharide, der Dextrine, der Stärke und der Cellulose zu beleuchten. Man darf hoffen, durch den unter dem Einfluß verschiedenartiger Kontaktsubstanzen recht mannigfaltig verlaufenden Acetatisierungs- und Acetolysierungsprozeß die Konstitutionsanschauungen vornehmlich über das Cellulosemolekül auf exaktere Grundlage zu stellen, als das beim Studium der Hydrolyse dieses Stoffes bisher möglich gewesen ist. Diese Aussicht wurde die Veranlassung, daß ich die Untersuchung solcher Einwirkungen von Essigsäureanhydrid unter Aufsuchung einer größeren Anzahl verschiedenartiger Katalysatoren in breiterem Umfange aufnahm.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 433 (1910); **24**, 12 u. 1256 (1911).

Ehe ich in einer späteren Abhandlung die Anwendung dieser Methoden auch auf die Kohlehydrate behandle, sollen zunächst die grundlegenden Erscheinungen bei einigen einfacheren Gruppen von Verbindungen mitgeteilt werden.

Über die Acetylierung von Aldehyden mit Essigsäureanhydrid.

Aldehyde können mit Essigsäureanhydrid vielfach ohne Gegenwart von Kontaktsubstanzen in Aldehyddiacetate übergeführt werden; doch bedarf es dazu höherer Temperaturen und längeren Erhitzens. Geuther¹⁾ erhielt Äthyliden-diacetat bei zwölfstündigem Erhitzen von Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° und ähnlich aus Benzaldehyd Benzyliden-diacetat bei 230°. Ebenso erhielten Guthrie und Kolbe²⁾ Isoamylidenacetat aus Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid bei achtstündigem Erhitzen auf 200°. Acrolein wird nach Hübner und Geuther³⁾ durch Essigsäureanhydrid schon bei Wasserbadtemperatur acetyliert. In allen diesen Fällen waren die Ausbeuten indessen schlecht.

Besser lassen sich Aldehyde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren acetylieren. Das hat viel später zuerst Thiele⁴⁾ beim Terephthalaldehyd bei Anwesenheit kleiner Mengen konz. Schwefelsäure gezeigt. Er benutzte diese Methode auch, um die bei der Oxydation von o- und p-Nitrotoluol entstehenden Aldehyde durch gleichzeitige Überführung in die Acetate vor weiterer Oxydation zu schützen.⁵⁾ Nach Descudé entsteht mit Chlorzink aus Trioxymethylen und Essigsäureanhydrid Methylen-diacetat.⁶⁾

¹⁾ Diese Annalen **106**, 249 (1858).

²⁾ Diese Annalen **109**, 296 (1859).

³⁾ Diese Annalen **114**, 47 (1860).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 249 (1898); diese Annalen **311**, 341 (1900).

⁵⁾ Diese Annalen **311**, 353 (1900); vgl. D. R.-P. Nr. 121788.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. [3] **27**, 867 (1902) und Ann. chim. phys. [7] **29**, 509 (1903).

Daß hier auch viele andere Katalysatoren, starke Säuren und Salze starker Säuren zur Acetylierung von Aldehyden dienen können, wurde von mir und Jakob Jung¹⁾ durch Versuche gezeigt, die von Peter Rümshin²⁾ später in gewissen Fällen noch ergänzt wurden. Über diese Versuche soll hierunter kurz berichtet werden. Law³⁾, der Benzaldehyd und Furfurol in Gegenwart von Chlorzink acetylierte, und Blanksma⁴⁾, der die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol in Gegenwart von Schwefelsäure studierte, sind Jungs ältere, auch auf andere Katalysatoren sich erstreckende Versuche anscheinend nicht bekannt geworden.

Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte Jung, daß, ähnlich wie Schwefelsäure und Chlorzink, viele Salze der Schwefelsäure und der Salzsäure, sowie Phosphoroxchlorid und Sulfoessigsäure die Addition des Essigsäureanhydrids an Aldehyde zu Aldehyddiacetaten bewirken. Für die vergleichenden Versuchsreihen wurden folgende Katalysatoren ausgewählt⁵⁾:

- | | | |
|---|---|---|
| 1. FeCl_3 | 5. H_2SO_4 | 9. $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 2. ZnCl_2 | 6. $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}^6)$ | 10. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 3. $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ | 7. $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ | 11. $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_3\text{SO}$ |
| 4. PCl_3 | 8. $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ | |

Die Wirkung dieser Katalysatoren wurde, ohne genauere messende Versuche anzustellen, vorläufig auf

¹⁾ Vgl. Jung, Zur Kenntnis katalytischer Wirkung bei der Acetylierung organischer Verbindungen, Dissert. Heidelberg, 1907.

²⁾ Rümshin, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung organischer Verbindungen, Dissert. Heidelberg, 1910.

³⁾ Zentralbl. 1908 I, 1831; Chem.-Zeitung 1908, 365.

⁴⁾ Zentralbl. 1909 II, 1219; Chem. Weekblad 6, 717 (1909).

⁵⁾ Diese und andere Katalysatoren sind von mir früher schon soweit unbekannt, als Acetylierungskatalysatoren bei der Cellulose angewandt worden. Über diese Untersuchungen soll später berichtet werden.

⁶⁾ Dargestellt nach Stillich, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1245 (1905).

folgende drei Weisen nach Möglichkeit zu beurteilen versucht:

1. durch die von den Katalysatoren hervorgerufenen, stets in besonderer Versuchsreihe ermittelten Temperatursteigerungen, von Zimmertemperatur ausgehend („Temperatursteigerung“).

2. durch die Ausbeute an Aldehyddiacetaten („Ausbeute“).

3. durch die Schmelzpunkte der rohen Aldehyddiacetate (Schmelzpunkt).

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll vorab bemerkt werden, daß die Katalysatoren 10 und 11 bei Aldehyden in keinem einzigen der untersuchten Fälle sich wirksam erwiesen, obwohl diese Katalysatoren zur Acetylierung von Hydroxylverbindungen vielfach, wie später gezeigt werden soll, recht gut geeignet sind.

Die Katalysatoren 1—9 sind im folgenden in den Tabellen mit diesen Zahlen bezeichnet.

*Benzylidendiacetat*¹⁾ (nach Versuchen von Jung). 10 g völlig benzoessäurefreier Benzaldehyd (1 Mol.) und 10,6 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), in denen 0,1 g Kontaksubstanz sich befand, wurden bei Zimmertemperatur zusammengegeben; durch Kühlung mit kaltem Wasser wurde verhindert, daß die Temperatur über 70° stieg. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, wobei das Reaktionsgemisch meist erstarrte. Es wurde in Ätherlösung mit Glaubersalz getrocknet und im Vakuum destilliert. Siedep. 154° (20 mm), Schmelzp. 46°. Die Theorie läßt 19,6 g Diacetat erwarten. (Tabelle s. S. 118.)

Mit Kupfersulfat (8) und fast ebensogut mit Chlorzink (2) läßt sich so das Benzaldehyd-diacetat quantitativ bereiten, besonders wenn man noch einen etwas größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid anwendet und voreilige Temperatursteigerung vermeidet.

¹⁾ Diese Annalen 102, 368 (1857); 106, 251 (1858); 146, 323 (1868); 298, 277 (1897); Chem.-Zeitung 1908, 365.

Kontaktsubstanz	Temperatur- steigerung	Ausbeute roh
1	59°	16 g
2	42°	18,5
3	55	13
4	59	15
5	60	16
6	57	15,8
7	unmerklich	16
8	langsam 25°	18,8
9	unmerklich	13

Auch mit $\frac{1}{2}$ —1 prozentiger Schwefelsäure (5) oder Eisenchlorid (1) kann man ohne einen Überschuß von Essigsäureanhydrid das Benzyliden-diacetat quantitativ bereiten, wenn man die Reaktion in Kältemischung beginnt. Bei Zimmertemperatur erstarrt alsdann das Ganze nach einiger Zeit.

Versuche, das Benzyliden-diacetat in kernsubstituierte Acetyl-derivate umzulagern, blieben auch bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und den Kontaktsubstanzen Eisenchlorid, Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und Trichloressigsäure bei Temperaturen zwischen 20 und 160° erfolglos. Entweder wurde das Diacetat nicht weiter verändert oder aber völlig zerstört.

Selbstzersetzung des Benzaldehyd-diacetats (nach Versuchen von Rümshin). Benzaldehyd-diacetat ist selbst als reines im Vakuum destilliertes Produkt in gut verschlossenen Gefäßen wenig beständig; nach längerem Aufbewahren findet man regelmäßig etwa 20 Proz. des Produktes zersetzt, wie der folgende Versuch zeigt.

200 g des Diacetats hatten nach mehrmonatigem Stehen etwa 70 g flüssige Anteile gebildet. Diese wurden abgegossen und bis 150° unter Atmosphärendruck und der Rest im Vakuum bei 12 mm fraktioniert destilliert. Bei Atmosphärendruck gingen von 115—120° 12,3 g über, hauptsächlich *Essigsäure*, und von 125—150° 5,5 g, vorwiegend *Essigsäureanhydrid*. Bei 12 mm Druck destil-

lierten von 45—66° 7,5 g Benzaldehyd-diacetat, von 147 bis 180° 5 g und von 180—210° 5 g. Die beiden letzten, noch nicht näher untersuchten Fraktionen könnten möglicherweise im Kern substituierte Acetylderivate enthalten.

Eine gleich leichte Selbstzersetzlichkeit wie beim Benzyliden-diacetat wurde auch beim Anisaldehyd-diacetat beobachtet.

Furfuryliden-diacetat (nach Versuchen von Jung). 2,5 g Furfurol (1 Mol.) und 2,8 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 5 Proz.), die 0,1 Kontaksubstanz enthielten wurden je für sich auf 0° abgekühlt. Beim Zusammen-gießen wurde weiter gekühlt, so daß die Temperatur nicht über + 10° stieg und dann 24 Stunden stehen gelassen. Beim Schütteln mit Wasser erstarrt dann das Produkt. Es wurde gut gewaschen, im Schwefelsäureexsiccator auf Ton getrocknet und gewogen. Die theoretische Aus-beute beträgt 5,2 g. Bei den Versuchen zur Ermittlung der Temperaturerhöhung trat besonders starke Ver-kohlung ein.

Kon-takt-substanz	Temperatur-steigerung	Aus-beute roh	Schmelz-punkt roh	In Äther		Schmelz-punkt d. Äther-löslichen
				unlöslich (Kohle)	löslich	
1	47°	3,5 g	—	1 g	2,2 g	51°
2	42	3,5	—	0,8	2,4	50—51°
3	36	4,6	—	0,7	3,7	51—52°
4	40	3,2	etwa 47°	0,2	2,7	51°
5	60	2	—	1,7	0,2	50°
6	44	1,9	—	1,5	0,1	48—49°
7	unmerklich	2,9	etwa 48	—	1,7	49°
8	langsam 10°	3,6	„ 49	—	3,4	50°
9	unmerklich	2,4	„ 49	—	2,2	50°

Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz der Körper bei 54°. Blanksma¹⁾, der den Körper später mit Chlorzink erhielt, gibt den Schmelzpunkt zu 52° an.

¹⁾ Zentralbl. 1909 II, 1220.

Das Diacetat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

0,0952 g gaben 0,1914 CO₂ und 0,0459 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₅	Gef.
C	54,5	54,8
H	5,1	5,4

Cinnamyliden-diacetat (nach Versuchen von Jung).
2 g Zimtaldehyd (1 Mol.) und 1,8 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaksubstanz enthielten, wurden auf einmal bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach 14—16stündigem Stehen wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das festwerdende Produkt wurde abgepreßt und auf Ton im Schwefelsäureexsiccator getrocknet und gewogen. Der Körper erwies sich als identisch mit der von Rebuffat¹⁾ beschriebenen Verbindung. Farblose Tafeln aus Alkohol, Schmelzp. 85°. Die Ausbeute im folgenden ist nicht ganz sicher, da der Körper sich manchmal beim Trocknen schon zersetzte. Die theoretische Ausbeute beträgt 3,5 g.

Kontakt-substanz	Temperatur-steigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	38°	sehr gering	—
2	unmerklich	1,4 g	78°
3	33°	2,5	75
4	38	1,2	70
5	43	0,9	75
6	35	0,8	75
7	5	0,9	79
8	9	2,5	78
9	unmerklich	—	—

Schlechte Ausbeuten erklären sich vielfach durch eine weitergehende Einwirkung auf Cinnamyliden-diacetat bei erhöhter Temperatur. So wurden in Eiswasser bei Unterbrechung des Versuches nach 15 Minuten mit Eisenchlorid (1) als Kontaksubstanz 1,2 g Diacetat erhalten.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 20, 158 (1890).

Ähnliches gilt, wenn Schwefelsäure (5) als Kontaksubstanz verwandt wird.

Rümschin bestätigte die Resultate mit Eisenchlorid (1). Es wirkt bei Zimtaldehyd anscheinend zu heftig. Unter milderen Bedingungen, durch Verdünnung mit Essigsäure, erhielt Rümschin mit Eisenchlorid quantitative Ausbeute: In das Gemenge von 1,8 g Essigsäureanhydrid, 1 g Eisessig und 0,1 g Eisenchlorid ließ er 2 g Zimtaldehyd so langsam einfließen, daß eine Erwärmung um etwa 20° eintrat. Nach 10 Minuten oder noch schneller erstarrte alles zu einem Krystallbrei. Die Ausbeute betrug 3,5 g, Rohschmelzp. 82—83°.

Vanillin-triacetat (nach Versuchen von Jung und von Rümschin). 2 g Vanillin (1 Mol.) und 3 g Essigsäureanhydrid (2 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaksubstanz enthielten, wurden auf einmal zusammengegeben. Das Vanillin löst sich, wenn Reaktion eintritt, rasch auf. Nach 24 Stunden erstarrt das Produkt beim Schütteln mit Wasser. Es entstand stets das Triacetat von Tie mann und Nagai¹⁾ vom Schmelzp. 90°. Die theoretische Ausbeute beträgt 4,7 g.

Kontakt- substanz	Temperatur- steigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	37°	3 g	89°
2	langsam 13°	3,8	87
3	langsam 18	4,1	87
4	26°	3,8	89
5	35	3,9	89
6	29	3,8	89
7	langsam 10°	2,5	87
8	langsam 17	3,4	85
9	unmerklich	—	kein fester Körper

Mit Zinksulfat (9) entsteht erst nach dreitägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur und dann folgendem

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1143 (1875).

längeren Schütteln mit Wasser ein festes Produkt vom Schmelzp. 86° in einer Ausbeute von 2 g.

Anisyliden-diacetat (nach Versuchen von Jung und von Rükschin). 1 g Anisaldehyd (1 Mol.) und 1,7 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,05 g Kontaksubstanz enthielten, wurden auf einmal zusammengegeben und 14—16 Stunden stehen gelassen. Das nach dem Waschen mit Wasser feste Produkt wurde auf Ton im Schwefelsäureexsiccator getrocknet und gewogen. Die theoretische Ausbeute beträgt 3,5 g.

Kontakt- substanz	Temperatur- steigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	37°	2,4 g	—
2	26	1,7	58°
3	36	1,8	61
4	31	—	—
5	47	2,3	—
6	25	—	—
7	unmerklich	—	—
8	8°	2,0	57
9	unmerklich	—	—

Die Körper, die mit den Kontaktsubstanzen Eisenchlorid (1) und Schwefelsäure (5) erhalten wurden, waren braunrot oder graublau amorph, unlöslich in Alkalien und beständig dagegen; sie waren keine Diacetate des Anisaldehyds und wurden bisher nicht näher untersucht.

Bei Anwendung von Phosphoroxychlorid (4) erhielt Jung bei der Reaktionsdauer von nur einer Stunde, anstatt 14—16 Stunden wie oben, eine Rohausbeute von 1,3 g vom Schmelzp. 61° . Rükschin dagegen konnte auch nach längerer Einwirkung, 24 Stunden, wenn nur das Vermischen unter Kühlung vorgenommen wurde, bei einer Temperatursteigerung um 25° , 1,5 g vom Schmelzpunkt 58° erhalten.

Mit Zinnchlorür (3) erhielt Jung eine Rohausbeute von 3 g, wenn das Reaktionsgemisch schon nach 2 Stunden

in Wasser gegossen wurde. Ebenso erhielt Rükschin nach 70 Stunden Einwirkungszeit mit Eisenvitriol (7) 3,5 g (Schmelzp. 64°). Mit Sulfoessigsäure (6) gelang weder Jung noch Rükschin die Darstellung des Diacetats.

Das Anisyliden-diacetat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Es krystallisiert aus Alkohol und schmilzt rein bei 67°. Beim längeren Aufbewahren wurde Zersetzung selbst reiner Produkte, wie beim Benzylidendiacetat beobachtet.

0,1019 g gaben 0,2244 CO₂ und 0,0558 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₅	Gef.
C	60,5	60,3
H	5,9	6,1

Piperonyliden-diacetat (nach Versuchen von Jung). 2 g Piperonal (1 Mol.) und 3 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaksubstanz enthielten, wurden zusammengegeben. Es tritt vorübergehend Temperaturerniedrigung ein, die in den Fällen, in denen die Reaktion langsam verläuft, bis zu 15° beträgt und dem Lösungsvorgange des Piperonals in Essigsäureanhydrid zuzuschreiben ist. Die Temperatur steigt insgesamt wie in der Tabelle angegeben ist. Nach 15—16 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch wie sonst verarbeitet. Die theoretische Ausbeute beträgt 3,4 g.

Kontakt-substanz	Temperatur-steigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	16°	3 g	70—73°
2	16	2,8	75°
3	19	3,2	74°
4	17	2,8	77°
5	16	2,7	teilweise verharzt und verkohlt
6	17	3	70°
7	unmerklich	3,3	78—79°
8	langsam 10°	3,2	79°
9	unmerklich	2,2	77°

Piperonylidendiäcetat krystallisiert aus Alkohol und schmilzt dann bei 80°.

0,1612 g gaben 0,3357 CO₂ und 0,0745 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₆	Gef.
C	57,1	56,8
H	4,8	5,1

Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Jung). Die Versuche ergaben auffallende Resultate, die zum Teil noch ein näheres Studium verdienen. Es entstand teils das *Triäcetat* des *Salicylaldehyds* vom Schmelzp. 103° [nach Perkin Schmelzp. 100—101°¹⁾], teils *Disalicylaldehyd*²⁾ vom Schmelzp. 129°, teils beide nebeneinander; ein Gemischschmelzpunkt etwa gleicher Teile wurde zu 88—92° bestimmt.

2 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 3,5 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaksubstanz enthielten, wurden ohne zu kühlen zusammengegeben. Nach etwa 48stündigem Stehen wurde die Reaktionsmasse wie sonst verarbeitet. In der Tabelle sind in der Reihe 5 die nach oftmaligem Umkrystallisieren erhaltenen Schmelzpunkte angegeben. In Fällen, in denen der

¹⁾ Diese Annalen 148, 205 (1868). Perkin beschreibt [diese Annalen 146, 371 (1868)] außer dem Triäcetat (C₁₃H₁₄O₆) auch noch ein Diäcetat (C₁₁H₁₂O₅) vom Schmelzp. 103—104°. Es kann aber kaum bezweifelt werden, daß in beiden Körpern das gleiche Triäcetat vorliegt, da die Schmelzpunkte völlig übereinstimmen und beide Körper in verdünnten kalten Alkalien unlöslich sind. Perkin will das Diäcetat durch Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Salicylaldehyd erhalten haben. Zur Reinigung schüttelt er mit verdünnter Kalilauge. Das Ungelöste spricht er als Diäcetat an. Eine Verbrennung bestätigte ihm dies. Es ist aber unwahrscheinlich, daß ein Oxybenzyliden-diäcetat in Kalilauge unlöslich ist. Perkin hat anscheinend übersehen, daß die Elementaranalyse hier nichts entscheiden kann, weil die prozentische Zusammensetzung beider Körper nur wenig verschieden ist. (C₁₃H₁₄O₆ mit C 58,6 und H 5,2 Proz. und C₁₁H₁₂O₅ mit C 58,9 und H 5,3 Proz.)

²⁾ Diese Annalen 53, 77 (1845); 78, 228 (1851); 145, 299 (1868); Supl. 8, 42 (1872); 244, 46 (1888); Compt. rend. 124, 369 (1897)

Schmelzpunkt des Rohproduktes dem der reinen Substanz sehr nahe kommt, kann man annehmen, daß nur Spuren des anderen Produktes (Disalicylaldehyd oder Triacetat) vorhanden waren. Die theoretische Ausbeute beträgt 4,4 g für das Salicylidentriacetat und 2 g für den Disalicylaldehyd.

Kontakt- substanz	Temperatur- steigerung	Roh- ausbeute	Rohschmelz- punkt	Schmelzpunkt nach dem Um- krystallisieren
1	40°	4,0 g	etwa. 95°	102—103°
2	35	3,8	101	103—104
3	39	3,4	„ 84	126
4	50	2,5	125	127—128
5	60	4,0	„ 95	102—103
6	50	3,7	„ 85	102—104
7	unmerklich	2,5	„ 80	99—100
8	„	3,2	„ 120	102—103
9	„	2,0	„ 124	126

Auch in den Fällen, in denen das Triacetat entsteht, ist der Disalicylaldehyd häufig primäres Reaktionsprodukt, das weiterhin erst in das Triacetat übergeführt wird. Dafür sprechen folgende Versuche:

2 g Disalicylaldehyd (Schmelzp. 129°) wurden zu 3,6 g Essigsäureanhydrid gegeben, die 0,1 g Schwefelsäure (5) und in einem zweiten Falle 1 g Chlorzink (2) enthielten. Die Temperaturerhöhung betrug in beiden Fällen 30 bis 40°. Nach ungefähr 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch wie sonst verarbeitet. Es wurden 4,2—4,4 g eines Rohproduktes erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 102—103°, dem Schmelzpunkte des Salicylidentriacetats, schmolz.

Um den Disalicylaldehyd als Zwischenprodukt bei der Entstehung des Triacetats nachzuweisen, wurde der in der Tabelle aufgeführte Versuch mit Chlorzink (2) wiederholt, nur wurde die Reaktion schon nach einer Stunde durch Schütteln mit Wasser unterbrochen. Es ergaben sich hierbei 2 g eines Rohproduktes, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmolz.

Umgekehrt gelang es nicht, aus dem Triacetat des Salicylaldehyds den Disalicylaldehyd zu erhalten; versucht wurde diese Überführung mit Zinnchlorür (3), Phosphoroxychlorid (4) und Zinksulfat (9).

Merkwürdigerweise entsteht durch *Sulfoessigsäure* (6) bei Anwendung größerer Mengen von etwa 50 Proz. (anstatt nach der Tabelle in Mengen von etwa 2 Proz.) nicht das Triacetat, sondern der Disalicylaldehyd:

10 g Essigsäureanhydrid und 5 g konz. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis mit Chlorbarium kein Niederschlag mehr entstand. Die so gebildete (Essigsäureanhydrid enthaltende) Sulfoessigsäure wurde bei Zimmertemperatur mit 6,2 g Salicylaldehyd versetzt. Die Temperatur stieg um 25—30°. Es wurden 5,5 g Disalicylaldehyd erhalten.

Mit annähernd gleichgroßen Mengen *Acetylschwefelsäure* an Stelle von Sulfoessigsäure wie beim vorigen Versuche bildet sich dagegen nach wie vor [vgl. in der Tabelle Schwefelsäure (5)] das Triacetat des Salicylaldehyds¹⁾:

3,5 g Essigsäureanhydrid wurden unterhalb 30° mit 2 g konz. Schwefelsäure vermischt und alsdann, ebenfalls unter 30°, 2 g Salicylaldehyd tropfenweise hinzugegeben. Schon während des Eintragens des Aldehyds begannen sich Krystalle abzuscheiden; die Masse wurde allmählich fest. Es wurden 2,9 g Salicylaldehydtriacetat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren bei 101—102° schmolz.

Protocatechualdehyd-tetracetat. 2 g Protocatechualdehyd wurden in 4,4 g Essigsäureanhydrid, die 0,1 g Eisen-

¹⁾ Diese Ergebnisse beim Salicylaldehyd zeigen ganz besonders gut den unberechenbaren Einfluß des Katalysators auf den Verlauf der Reaktion. Sehr interessant ist auch die Polymerisation des Salicylaldehyds je nach Art und Menge des Katalysators, eine Erscheinung, die sich unter genau begrenzten Bedingungen vielleicht auch bei anderen Aldehyden verwirklichen lassen. Bei Besprechung der Acetylierung der Cellulose werde ich später auf vermutlich ähnliche Erscheinungen zurückkommen.

chlorid enthielten, eingetragen. Der Aldehyd geht zunächst in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Die Krystalle schmelzen roh bei 121°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 131°.

Mit Kupfervitriol konnte das Acetat nicht erhalten werden. Eine größere Zahl vergleichender Versuche ist hier indessen nicht angestellt.

Diacetate von Aldehyden der Fettreihe.

Vom polymeren Formaldehyd ausgehend ist mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink das Methylendiacetat bereits von Descudé¹⁾ erhalten worden.

Methylen-diacetat läßt sich in guter Ausbeute auch mit Schwefelsäure bereiten:

5 g Paraformaldehyd wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid (anstatt 17 g) und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wurde mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt, ausgeäthert und destilliert. Siedep. 168—172°. Ausbeute 15 g (anstatt 22 g).

Äthyliden-diacetat, das schon von Geuther²⁾ durch Erhitzen von Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhalten wurde, entsteht in Gegenwart von Eisenchlorid bereits bei niedrigen Temperaturen:

10 g Acetaldehyd wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid, die 0,2 g Eisenchlorid enthielten, in Kältemischung langsam zusammengebracht. Die Reaktion wird durch allmähliches Steigern auf Zimmertemperatur zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit eiskalter verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Siedep. (11 mm) 63—64°. Ausbeute 27 g.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 27, 867 (1902) und Ann. chim. phys. [7] 29, 509 (1903).

²⁾ Diese Annalen 106, 249 (1858).

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ketone.

Ketone verhalten sich im allgemeinen anders gegen Essigsäureanhydrid als Aldehyde. Sie addieren kein Essigsäureanhydrid unter Bildung von Diacetaten; auch nicht in Gegenwart der bei Aldehyden wirksamen Kontaktsubstanzen: Benzophenon oder Aceton gaben mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid, Schwefelsäure, Chlorzink, Zinnchlorür, Phosphoroxychlorid oder Ferrosulfat keine Anlagerung des Essigsäureanhydrids. Eine Ausnahme bildet das *Chinon*, dessen anderes Verhalten aber als ungesättigtes Keton nicht auffallend ist.

Essigsäureanhydrid und Chinon. Hesse¹⁾ konnte bei mehrstündigem Erhitzen des Chinons mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° keine Acetate erhalten. Saramo²⁾, ebenso Buschka³⁾ gelang es mit Natriumacetat Hydrochinondiacetat unter starker Verharzung bei Wasserbadtemperatur zu bereiten.

Thiele⁴⁾ hat gezeigt, daß *Oxy-hydrochinon-triacetat* entsteht, wenn Chinon mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator mäßig erwärmt wird. Interessant ist für die Beurteilung der Eigenart von Kontaktwirkungen überhaupt, daß Schwefelsäure in diesem Prozeß nicht durch Chlorzink oder Natriumacetat und auch nicht durch Sulfinsäure ersetzt werden kann, sehr gut aber durch Eisenchlorid:

10 g Chinon werden in 30 g Essigsäureanhydrid, die 0,3 g Eisenchlorid enthalten, eingetragen. Die dabei eintretende Erwärmung wird zunächst durch Kühlung gemäßigt, zum Schluß erwärmt man noch einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Beim Eingießen in Wasser fällt Oxy-hydrochinon-triacetat als Öl aus, das sehr bald

¹⁾ Diese Annalen **106**, 252 (1858); **200**, 240 (1879).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 680 (1879); diese Annalen **209**, 127 (1881).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1327 (1881).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1247 (1898); daselbst auch ältere Liter.

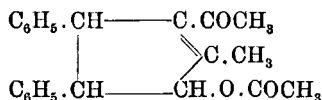
erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 96°. Ausbeute fast quantitativ.

Essigsäureanhydrid und Benzal-aceton.

(Nach Versuchen von Jung und Rümschin.)

Um zu sehen, ob auch andere ungesättigte Ketone, die, wie das Chinon, benachbart zum Carbonyl eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid zu reagieren vermögen, wurde Benzalaceton mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid zusammengebracht. Die Reaktion verlief anders als beim Chinon: unter Vereinigung zweier Benzalaceton-moleküle entstand ein Pentenolderivat: das

Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5-acetat,



Bringt man zu 65 g Essigsäureanhydrid, worin 1,5 g sublimiertes Eisenchlorid (geringere Mengen verschlechtern die Ausbeute) gelöst wurden, 40 g Benzalaceton¹⁾, so steigt die Temperatur der Lösung von 20 auf 50°. Nach drei- bis viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur (längeres Stehen verbessert die Ausbeute nicht; Erhöhung der Temperatur verschlechtert sie) werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 22 g.

¹⁾ Die Darstellung des Benzalacetons geschieht zweckmäßig ähnlich den älteren Angaben von Claisen und Ponder, diese *Annalen* 223, 139 (1884); vgl. dazu Vorländer, ebenda 294, 275 (1897): 100 g Benzaldehyd, 150 g Aceton und 50 ccm 10 prozentige Natronlauge wurden mit Wasser auf etwa 1 Liter verdünnt und im gut verschlossenen Gefäß 8 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure, Ausäthern und Fraktionieren im Vakuum werden etwa 105 g Benzalaceton Siedep.₁₃ 133—134°, Schmelzp. 41—42° (75 Proz. der Theorie) neben kleinen Mengen Dibenzalaceton erhalten.

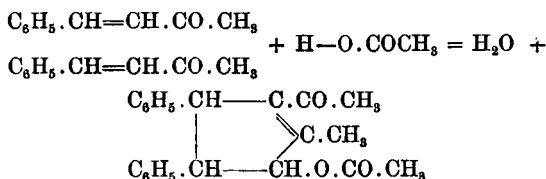
Der reine Körper ist weiß und schmilzt bei 118°. Er ist in der Kälte schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol.

0,1197 g	gaben	0,3451 CO ₂	und	0,0730 H ₂ O.
0,1326 g	„	0,3837 CO ₂	„	0,0772 H ₂ O.
0,1280 g	„	0,3707 CO ₂	„	0,0768 H ₂ O.
0,1242 g	„	0,3591 CO ₂	„	0,0727 H ₂ O.
0,1412 g	„	0,4092 CO ₂	„	0,0852 H ₂ O.
0,3627 g	„	in 19,19 Benzol 0,334° Gefrierpunktserniedrigung.		
1,1050 g	„	„ 19,19	„	0,956° „ .
1,4874 g	„	„ 19,19	„	1,277° „ .

	Ber. für C ₂₂ H ₂₂ O ₈	Gef.					
C	79,0	78,6	78,9	79,0	78,9	79,0	
H	6,6	6,8	6,5	6,7	6,6	6,7	
Molgew.	334	283	301	303			

Wurde das Eisenchlorid durch Schwefelsäure oder Zinnchlorür ersetzt, so entstand der Körper nur in Spuren. Ferrosulfat, Chlorzink und Phosphoroxychlorid wirkten überhaupt nicht.

Die Bildung des Körpers erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung¹⁾:



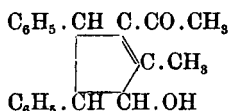
Trotzdem konnte die Ausbeute an dem Körper durch völligen oder teilweisen Ersatz des Essigsäureanhydrids durch Essigsäure nicht verbessert werden, was vermutlich auf die sekundär notwendige Wasserabspaltung zurückzuführen ist.

Die angenommene Konstitution für den Körper wurde abgeleitet aus der Bildung des Körpers und den

¹⁾ Ein Analogon solcher Vereinigung zweier Benzalacetone-Moleküle unter Addition von Wasserstoff (anstatt wie hier von Essigsäure) ist durch Harries und Eschenbach, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 380 (1897) und diese Annalen 330, 215 (1903) bekannt geworden.

Analysendaten, ferner aus seinem Verhalten bei der Verseifung, der Oxim- und Hydrazonebildung, sowie aus der Bildung von Bromiden.

Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5 (nach Rüm-
schin),



2 g des Acetats vom Schmelzp. 118° wurden mit 2 g Soda in 10 ccm Wasser und 20 g Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Methyl-acetyl-diphenyl-pentenol zunächst ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse. Beim Umkrystallisieren aus 80 prozentigem Alkohol bleibt der Schmelzpunkt unverändert bei 95° . Der Körper löst sich in Alkohol leichter als sein Acetat. Die bei der Verseifung des Acetats abgespaltene Essigsäure wurde in Form ihres Äthylesters bei späteren größeren Versuchen durch den charakteristischen Geruch des Essigesters nachgewiesen.

Die Verseifung des Acetats läßt sich auch durchführen mit 50 prozentigem wäßrigen Alkohol, der etwa 20 Proz. Schwefelsäure enthält.

0,1977 g gaben 0,4442 CO_2 und 0,0883 H_2O .

0,1570 g „ 0,4728 CO_2 „ 0,1004 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gef.	
C	82,2	82,02	82,13
H	6,8	6,67	7,15

Oxim des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rüm-
schin). Die aus dem Pentenol und aus seinem Acetat gewonnenen Oxime erwiesen sich identisch. Das Oxim wurde durch vierstündiges Erhitzen des Pentenols oder seines Acetats mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Kalilauge oder von etwas konz. Salzsäure als Kondensationsmittel erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt es als weißes Pulver aus. Es ist in allen gebräuchlichen

organischen Lösungsmitteln leicht löslich und konnte nicht krystallisiert werden. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei 103°. Für die beiden ersten Analysen diente das Oxim aus dem Pentenol, für die letzte ein Oxim, das aus dem Acetat dargestellt war.

0,2336 g	gaben	8,9 ccm	Stickgas	bei	16°	und	748 mm	Druck.
0,2145 g	„	8,4 ccm	„	„	14°	„	755 mm	„
0,2034 g	„	7,6 ccm	„	„	13°	„	759 mm	„

Ber. für $C_{20}H_{21}O_2N$

Gef.

N

4,6

4,34 4,55 4,4

Phenylhydrazon des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Das Phenylhydrazon wurde sowohl aus dem Pentenol als auch aus einem Acetat durch zweistündiges Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Es ist wie das Oxim leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und nicht krystallisierbar. Es wurde durch Lösen in Alkohol und fraktioniertes Fällen mit Wasser gereinigt. Es schmilzt bei 94° unter Gasentwicklung.

0,1972 g	gaben	13 ccm	Stickgas	bei	20°	und	739 mm	Druck.
0,2026 g	„	12,8 ccm	„	„	13°	„	734 mm	„

Ber. für $C_{26}H_{26}ON_2$

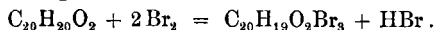
Gef.

N

7,34

7,29 7,17

Tribromderivat des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Es entsteht aus dem Pentenol bei Zugabe von Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Bromwasserstoffentwicklung. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert aus heißem Alkohol mit dem Schmelzp. 183° unter Dunkelwerden und Gasentwicklung. Der Körper bildet sich nach der Gleichung:



0,2056 g	gaben	0,2173	AgBr.
0,1759 g	„	0,1869	AgBr.

Ber. für $C_{20}H_{19}O_2Br_3$

Gef.

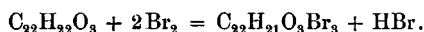
Br

45,18

44,98 45,22

Tribromderivat des Acetats des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Es entsteht

aus dem Acetat des Pentenols wie das entsprechende Tribromderivat aus dem Pentenol. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bei Zimmertemperatur hinterbleibt ein Öl, das beim Verrühren mit Benzol krystallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen und Auswaschen mit kaltem Benzol läßt es sich aus heißem Benzol umkrystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt es konstant bei 194° unter Dunkelwerden und Gasentwicklung. Es bildet sich nach der Gleichung:



0,2213 g gaben 0,2168 AgBr.

0,2203 g „ 0,2160 AgBr.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}_3$

Gef.

Br

41,86

41,69

41,72

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ätherartige Oxyde und Ringoxyde.

Schon die in den vorangehenden Abschnitten behandelten Aldehyde und Ketone können als zweigliedrige Ringoxyde betrachtet werden. Zur Beleuchtung der Konstitution der Kohlenhydrate, insbesondere derjenigen der Cellulose und der Stärke durch Acetatbildung und acetylytischen Abbau war es von Interesse, auch das Verhalten von drei- und mehrgliedrige Kohlenstoff-Sauerstoffringe enthaltenden Verbindungen, sowie das Verhalten der Äther gegen Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Acetylierungsbeschleunigern kennen zu lernen. Die Untersuchung ist freilich bisher nur auf wenig Fälle ausgedehnt worden, wobei sich aber immerhin bemerkenswerte Beobachtungen ergaben, die später, bei weiterer Ansammlung des Materials, zur Behandlung von Konstitutionsfragen der Kohlenhydrate, in erster Linie von Cellulose und Stärke dienlich zu werden versprechen.

Diäthyläther und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Rümshin).

Diäthyläther wird von Essigsäureanhydrid bei 100° in Gegenwart von Eisenchlorid, wenn auch nicht leicht, so doch deutlich acetolytisch gespalten. Schwefelsäure dagegen bringt unter gleichen Bedingungen diese Reaktion nur in geringem Maße zustande, und Katalysatoren wie Kaliumbisulfat, saures Pyridinsulfat und auch Ammoniumpersulfat rufen überhaupt keine Einwirkung hervor.

Reiner über Natrium getrockneter Diäthyläther (7,4 g) wurde mit reinem Essigsäureanhydrid (11,5 g), dem sublimiertes Eisenchlorid (0,5 g) zugesetzt war, 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich nur schwacher Druck. Durch Fraktionieren und Waschen der Fraktion von 50—100° mit gesättigter Pottaschelösung wurden etwa 2 g *Essigester* erhalten. Verdoppelung der Erhitzungszeit brachte keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an Essigester zustande, während Erhöhung der Temperatur auf 160° Nebenreaktionen stark begünstigte, die sich durch vermehrten Druck im erkalteten Rohre bemerkbar machten.

Der Versuch wurde mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure an Stelle des Eisenchlorids wiederholt. Hierbei wurde keine von der gesättigten Pottaschelösung abhebbare Flüssigkeit erhalten; nur durch den Geruch konnte die Anwesenheit von etwas Essigester konstatiert werden. Analoge Versuche mit 1 g Kaliumbisulfat, oder 1,5 g saurem Pyridinsulfat, oder 1 g Ammoniumpersulfat ließen selbst den Geruch nach Essigester nicht mehr erkennen.

Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Rümschin): *Glycerindiaceto- α -chlorhydrin*, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CH}_2(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3)$.

Das Diacetochlorhydrin wurde schon im Jahre 1866 von T r o u c h o t¹⁾ durch 24 stündiges Erhitzen

¹⁾ Compt. rend. 61, 1170 (1866); diese Annalen 138, 299 (1866).

von Epichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid auf 180° im geschlossenen Rohr erhalten. Trouchet gibt den Siedepunkt zu 245° bei 740 mm Druck an. 1883 hat Franchimont¹⁾ die Existenz dieses Körpers angezweifelt und ihn für ein Gemenge von Monaceto-chlorhydrin und Triacetin erklärt. Franchimont wurde in diesem Zweifel an der Existenz des Körpers bestärkt durch eine Arbeit von Rombourgh²⁾, der durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Benzoessäureanhydrid nur Tribenzoylhydrin erhalten hatte. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es indessen wahrscheinlich, daß das Diaceto-chlorhydrin bereits von Trouchet erhalten wurde, und daß auch Franchimont es in der Fraktion von 240—250° in Händen hatte, es aber durch das längere Erhitzen auf höhere Temperatur (dreizehnmalige Destillation unter Atmosphärendruck) zu Monaceto-chlorhydrin und Triacetin umsetzte.

Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid lassen sich in Gegenwart von Eisenchlorid als Kontaksubstanz schon bei Zimmertemperatur fast quantitativ miteinander zur Vereinigung bringen. Schwefelsäure an Stelle von Eisenchlorid wirkt bei Zimmertemperatur nicht, bei Wasserbadtemperatur schlecht. Kupfersulfat brachte weder in der Kälte noch bei Wasserbadtemperatur eine Wirkung hervor. Unterschiede in der Wirkung der Kontaksubstanzen treten hier wiederum in besonders auffälliger Weise hervor.

Zur *Darstellung des Glycerin-diaceto-chlorhydrins* wurden 18 g Epichlorhydrin (0,2 Mol.) in 25 g Essigsäureanhydrid (0,25 Mol.), die 0,5 g sublimiertes Eisenchlorid enthielten, langsam unter Kühlung mit Wasser, damit das Gemisch nicht ins Sieden gerät, eingetragen. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde eine dem Eisen-

¹⁾ Rec. trav. chim. 1, 43, (1883); Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 16, 394 (1883).

²⁾ Rec. trav. chim. 1, 46 (1883); Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 16, 394 (1883).

chlorid äquivalente Menge entwässertes Natriumacetat hinzugegeben, um die Eisenchloridwirkung zu beseitigen. Darauf wurden Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 12 mm Druck bis 40° abdestilliert. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Äther mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm Druck gingen von 114—125° etwa 90 Proz. über.

Das reine Glycerindiacetochlorhydrin siedet bei 11 mm Druck von 116—118°.

0,2106 g gaben 0,1570 AgCl.

0,1567 g „ 0,1159 AgCl.

Ber. für $C_7H_{11}Cl$

Gef.

Cl

18,22

18,43 18,29

Wird der gleiche Versuch unter Zusatz von 10 Tropfen konz. Schwefelsäure (anstatt von 0,5 g Eisenchlorid) ausgeführt, so steigt die Temperatur um etwa 30°. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Gemisch nach Zugabe von Natriumacetat im Vakuum destilliert. Alles ging bis 50° bei 16 mm Druck über. Eine Reaktion war also nicht eingetreten. Ein weiterer Versuch mit denselben Mengen gab bei vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur 4 g vom Siedep. 90—120° bei 11 mm Druck.

Wurde im gleichen Versuch 1 g Kupfersulfat (anstatt 0,5 g Eisenchlorid) angewandt, so trat weder bei Zimmertemperatur noch im Wasserbade eine Reaktion ein.

Epichlorhydrin und Essigsäure (nach Versuchen von Rükschin).

Die Anlagerung von Essigsäure steht zu derjenigen von Essigsäureanhydrid in gewisser Beziehung, wie schon weiter oben beim Benzalaceton hervortrat. Obwohl dort sich bildende Essigsäure angelagert wird, konnte das angewandte Essigsäureanhydrid nicht durch Essigsäure ersetzt werden. Beim Epichlorhydrin findet im Gegensatz dazu mit den gleichen Katalysatoren die

Anlagerung von Essigsäure ebensogut statt, wie die von Essigsäureanhydrid. Dies zeigt, wie wenig bei solchen katalytischen Wirkungen Analogieschlüsse gelten.

Essigsäureanlagerung ist bei Körpern mit Doppelbindungen schon mehrfach beobachtet worden:

Epichlorhydrin selbst ist mit Essigsäure zuerst von Reboul¹⁾ und später von Bigot²⁾ durch 24 stündiges Erhitzen auf 180° zu Glycerin- α -aceto- γ -chlorhydrin zusammengelagert worden.

Béhal und Desgrez³⁾ haben bei 20 stündigem Erhitzen von Essigsäure mit Methyl-n-hexyläthylen oder Heptylen auf 300° Caprylenacetat oder Heptylenacetat erhalten.

Viel leichter geht die Essigsäureanlagerung an Körper mit Doppelbindungen in Gegenwart von Schwefelsäure vor sich, wie zuerst Bertram und Walbaum⁴⁾ gezeigt haben, als sie Pinen und Camphen mit Essigsäure durch geringe Mengen Schwefelsäure zu Terpeneol- und Isoborneolacetat bei etwa 50° in wenigen Stunden zusammenlagerten.

Glycerin- α -aceto- γ -chlorhydrin. Auch bei Epichlorhydrin wird Essigsäure unter dem Einfluß von Eisenchlorid außerordentlich leicht schon bei niedrigen Temperaturen angelagert, während Schwefelsäure diese Wirkung nicht hervorruft.

Zur Darstellung des Monaceto-monochlor-hydrins wurden 9,2 g Epichlorhydrin (0,1 Mol.) in 7,2 g Eisessig (0,1 Mol. + 20 Proz.), die 0,5 g sublimiertes Eisenchlorid enthielten, unter Kühlung mit Wasser allmählich eingetragen. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde eine dem Eisenchlorid äquivalente Menge entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und die überschüssige Essigsäure auf dem Wasser-

¹⁾ Ann. chim. [3] 60, 5 (1860).

²⁾ Ann. chim. [6] 22, 491 (1891).

³⁾ Compt. rend. 114, 1074 (1892).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 1 (1894); D. R.-P. Nr. 67225.

bade im Vakuum übergetrieben (etwa 1 g). Der Rückstand wurde unter Zusatz von Äther mit Sodalösung gewaschen, mit entwässertem Natriumacetat getrocknet und im Vakuum mit einem 10 cm langen Glasperlenaufsatz fraktioniert. Etwa 90 Proz. gingen konstant von 120—121° unter 14 mm Druck über.

0,1956 g gaben 0,1835 AgCl.

0,1673 g „ 0,1567 AgCl.

Ber. für $C_6H_9O_3Cl$

Gef.

Cl

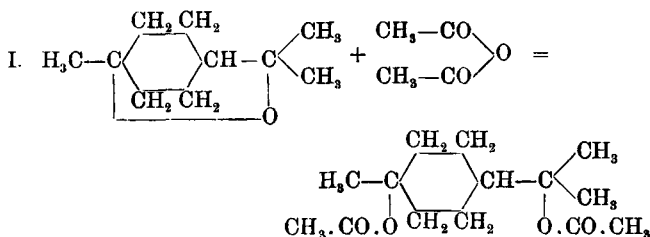
23,26

23,19

23,16

Cineol und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Jakob Transier¹⁾).

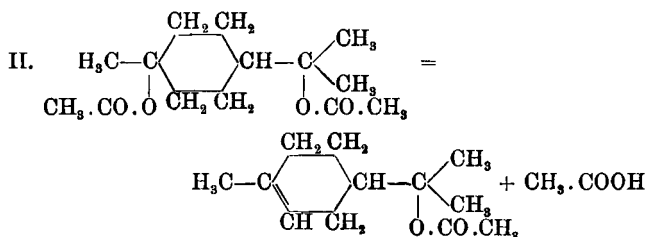
Auch Cineol, das einen sechsgliedrigen Ring, aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehend, enthält, kann unter Anlagerung von Essigsäureanhydrid aufgespalten werden, wenn man die Reaktion in Gegenwart geeigneter Katalysatoren vornimmt. Es bildet sich dabei je nach den angewandten Katalysatoren und den Temperaturen und Zeiten der Einwirkung in verschiedenen Ausbeuten stets *Terpin-diacetat* (I) und in



wechselnden Mengen daneben *Terpineol-acetat*, daß seine Entstehung wahrscheinlich einer nachträglichen Abspaltung von Essigsäure (II) und weniger einer direkten Anlagerung von Essigsäure an Cineol mit nachfolgender Wasserabspaltung seine Entstehung verdanken dürfte. Dies läßt sich daraus schließen, daß ein Zusatz von Essigsäure zur Reaktionsmasse die Ausbeute an *Terpineol-acetat* verschlechtert und mit Essigsäure allein

¹⁾ Dissertation, Heidelberg 1907.

ohne Essigsäureanhydrid-Zusatz die Reaktion ganz anders verläuft, indem dann ein Diterpen, das *Dicinen*, aus dem Cineol erhalten wird.



Aus diesen Versuchen, die schon im Jahre 1907 ausgeführt wurden und nach heute vorliegenden Erfahrungen noch ergänzt werden könnten, geht hervor, daß die einzelnen Acetylierungskatalysatoren auch bei der Aufspaltung von Sauerstoffkohlenstoffringen außerordentlich verschieden zu wirken vermögen. Man sieht, daß eine größere Anzahl Katalysatoren (Eisenchlorid, Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Benzolsulfinsäure, Chlorzink) befähigt ist, die Aufspaltung höhergliedriger Ringe (sechsgliedriger Ring beim Cineol) mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit und mit wechselnder Vollständigkeit herbeizuführen. Man sieht ferner, daß solche Ringsysteme mit geringerer Gliederzahl (z. B. mit dreigliedrigem Ring beim Epichlorhydrin) auffallenderweise nur durch sehr wenig Katalysatoren (am besten durch Eisenchlorid, allenfalls noch durch Schwefelsäure, aber nicht mehr durch andere Acetylierungskatalysatoren), und wenn überhaupt, dann oft bei Zimmertemperatur recht leicht und glatt aufgespalten wurden, während Körper mit ätherartigen Bindungen (wenigstens beim Diäthyläther selbst) nur durch die stärkst wirkenden Acetylierungskatalysatoren in der Wärme acetolytisch aufgespalten werden.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cineol wurde in Gegenwart von Schwefelsäure, Eisenchlorid, Chlorzink, Benzolsulfinsäure und von Ammoniumsulfat studiert. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über

jeweils angewandte Kontaktsubstanzen, Temperaturen, Zeiten der Einwirkung und Fraktionierungsergebnisse im Vakuum, wobei vorab bemerkt werden soll, daß die unter 11—12 mm Druck bei 90—130° siedende II. Fraktion aus *Terpineol-acetat* besteht, dessen Hauptmenge bei 104—106° (10 mm) übergeht, und daß die bei 130—150° siedende III. Fraktion vorwiegend *Terpin-diacetat* enthält, das in reinem Zustande bei 145° (14 mm) siedet.

Essig- säure- anhydrid in g	Cineol in g	Kontaktsubstanz	Temperatur	Zeit in Stunden	Druck in mm	Destillations- produkte in g				Rückstand in g
						I bis 90°	II bis 130°	III bis 150°	IV bis 200°	
100	20	5 Tropf. Schwefelsäure	20°	72	12	3,4	9,7	8,2	—	—
50	20	1 „ „	52	24	12	8	7,7	7,5	—	—
50	20	0,5 g Eisenchlorid wasserfrei	52	24	11	7	3,1	7,4	—	—
50	20	1 g Eisenchlorid wasserfrei	52	48	11	4,1	8,3	7,9	1,0	—
50	20	1 g Chlorzink in 2 g Wasser	52	48	12	3,6	3,3	1,2	5,7	5,0
50	20	1 g Ammoniumsulfat	100	20	11	13	3,2	2,0	—	—
40	20	0,5 g Benzolsulfonsäure	52	60	11	8,2	3,0	3,4	3,0	—
25	20	3 Tropf. Schwefelsäure	52°	48	13	14	3,9	1	—	—
25	20	0,5 g Eisenchlorid (wasserhaltig)	52	48	10	9,9	4,3	6,9	—	—

Die beiden letzten Versuche sind unter Zusatz von 25 g Eisessig angestellt. Bei dieser Arbeitsweise ist zum mindesten eine Verlangsamung der Reaktion und bei der innegehaltenen Zeit auch eine Verschlechterung der Ausbeute an den Fraktionen II und III zu bemerken.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind Schwefelsäure und Eisenchlorid besonders geeignete Katalysatoren für die Aufspaltung des Cineols.

Terpineol-acetat. Von den nach obiger Tabelle bei 90—130° (10—13 mm) siedenden Anteilen ging nach mehrfacher Fraktionierung die Hauptmenge bei 104 bis 106° (11 mm) über, die sich nach folgenden Ergebnissen als *Terpineolacetat* erwies:

0,2230 g gaben 0,6021 CO_2 und 0,2063 H_2O .

0,2076 g „ 0,5586 CO_2 „ 0,1923 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gef.	
C	73,47	73,64	73,38
H	10,31	10,37	10,39

Terpin-diacetat. Die bei $130\text{--}150^\circ$ (10—13 mm) übergehenden Anteile gaben nach mehrmaliger Destillation eine unter 14 mm Druck scharf bei 145° siedende Hauptfraktion, die nach den folgenden Analysenresultaten und Versuchen Terpindiacetat ist:

0,4818 g gaben 1,1634 CO_2 und 0,4254 H_2O .

0,2860 g „ 0,6879 CO_2 .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Gef.	
C	65,56	65,87	65,60
H	9,46	9,89	—

Terpineol. Das bei $104\text{--}106^\circ$ (11 mm) siedende Terpeneolacetat wurde mit etwa der zehnfachen Menge ungefähr 10 prozentigem alkoholischen Kali annähernd 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Verseifungsprodukte wurde als Hauptfraktion ein bei 102 bis 103° (14 mm) siedendes, stark fiederartig riechendes Terpeneol isoliert, dessen spezifisches Gewicht im Mittel aus zwei Bestimmungen bei $0,9337 \left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$ lag. Der dazugehörige Brechungsexponent für Natriumlicht wurde bei 20° zu 1,4783 im Mittel aus zwei Bestimmungen gefunden.

0,2912 g gaben 0,8317 CO_2 und 0,3096 H_2O .

0,2894 g „ 0,8228 CO_2 „ 0,3021 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.	
C	77,83	77,89	77,54
H	11,79	11,91	11,70

Phenylurethan des Terpeneols. Ein Gemisch von 3 g Terpeneol und 2,4 g Phenylisocyanat wurde eine Stunde auf 60° und noch eine halbe Stunde auf 90° erhitzt. Die Reaktionsmasse erstarrte vollständig. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schieden sich farblose Nadeln vom Schmelzp. 109° ab.

0,1210 g gaben 0,3304 CO₂ und 0,0940 H₂O.

0,1512 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.

0,0992 g „ 4,65 ccm „ „ 22° „ 745 mm „

Ber. für C ₁₇ H ₂₈ O ₂ N		Gef.
C	74,65	74,47
H	8,50	8,71
N	5,14	5,25 5,20

Terpineol-nitrosochlorid. 2 g Terpeneol und 2,5 g Amylnitrit wurden in 2 g Eisessig gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit einem Gemisch von 1 g konz. Salzsäure und 1 g Eisessig versetzt. Nach längerem Stehen krystallisierte Terpeneol-nitrosochlorid in Form gelber Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 117° schmolzen.

Nach diesen Ergebnissen steht das aus Cineol erhaltene Terpeneol dem von Perkin synthetisch dargestellten Terpeneol¹⁾ am nächsten und ist wahrscheinlich identisch damit. Der Übergang des Cineols durch Essigsäureanhydrid in Terpindiacetat und Terpeneolacetat dient zur Bestätigung der für das Cineol angenommenen Konstitutionsformel.

Dicinen. 50 g Cineol wurden in einem Gemisch von 450 g Eisessig und 5 g Schwefelsäure 4—6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum wurde in verdünnte Natronlauge eingegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther getrennt und mit Wasser gewaschen. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde bei wiederholter Rektifikation ein bei 182° unter 13 mm Druck siedendes, gelbes, dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sein korr. Siedepunkt bei normalem Druck liegt bei 329 bis 334° (beobachtet 317—322, korr. nach Diphenylamin, das unter gleichen Bedingungen bei 298° anstatt bei 310° siedete).

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1904, 654.

0,2550 g gaben 0,8252 CO₂ und 0,2660 H₂O.

0,2046 g „ 0,6610 CO₂ „ 0,2160 H₂O.

Gefrierpunktserniedrigung in 28,84 g Eisessig (Konstante 39):

1,0750 g gaben 0,575°.

1,3939 g „ 0,755°.

	Ber. für C ₃₀ H ₃₂	Gef.	
C	88,2	88,27	88,11
H	11,6	11,67	11,88
Molgew.	272	253	250

Nach diesen Daten ist anzunehmen, daß der Körper identisch mit Dicinen ist, wofür der Siedepunkt 328 bis 333° angegeben wurde.

Furfuryliden-malonester und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Jung und Rükschin).

Bei Körpern mit fünfgliedrigen Ringen, aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehend, ist bis jetzt kein dem Cineol ganz analoger Fall der Anlagerung von Essigsäureanhydrid studiert worden. Die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche betreffen Körper, die überdies Doppelbindungen im Molekül enthalten. Deshalb zeigen sich Komplikationen, bei denen die Doppelbindungen in die Reaktion eingreifen, ähnlich wie weiter oben bei ungesättigten Ketonen.

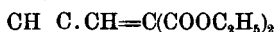
Thiele¹⁾ hat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibenzoylstyrol in Gegenwart von Schwefelsäure Triphenylfuranolacetat erhalten. Es wäre interessant zu versuchen, ob dieses Furfuranderivat in Gegenwart von Eisenchlorid noch Essigsäureanhydrid unter Aufspaltung des Furfuranringes aufzunehmen vermag. Mit Schwefelsäure ist das nach Thieles Angaben anscheinend bei niedrigen Temperaturen nicht der Fall und bei höheren Temperaturen tritt Sulfurierung ein.

Jung hat versucht, das oben beschriebene Furfuryliden-diacetat mit Essigsäureanhydrid unter Aufspaltung des Furfuranringes zusammenzulagern. Bei 0° trat aber in Gegenwart von Katalysatoren (selbst von Eisenchlorid)

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1248 (1898).

eine Reaktion überhaupt nicht ein und bei Erhöhung der Temperatur fand Verkohlung statt. Ebenso leicht gab Furfuryliden-aceton Verkohlung. Jung zog daher den Furfuryliden-malonester in den Kreis der Untersuchung; Rükschin hat später diesen Ester noch eingehender studiert.

*Furfuryliden-malonester*¹⁾,



10 g Furfurol und 20 g Malonester (anstatt 16,7 g) wurden unter allmählicher Zugabe von 35 Tropfen Piperidin 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurden 25 g (entsprechend 95 Proz. der Theorie) vom Furfurylidenmalonester, Siedep. (15 mm) 173—175°, Schmelzpunkt 43°, erhalten.

Furfuryliden-malonester und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid. 10 g Furfuryliden-malonester wurden in eine Lösung von 0,5 g sublimiertem Eisenchlorid in 8 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Der Ester löste sich unter starker Abkühlung. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde in der Kälte unter Zusatz von Äther mit Soda neutralisiert. Die gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete, dunkel gefärbte Lösung wurde von Äther befreit und im Vakuum destilliert. Bei 15 mm ging zwischen 205—210° ein gelber Körper über (Ausbeute 30—40 Proz. des angewandten Esters), der bald erstarrte und nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin bei 70° schmolz.

Noch bessere Ausbeute erhält man, wenn an Stelle der Vakuumdestillation das rohe braune Öl mit Ligroin bei 40—50° mehrfach ausgezogen wird. Aus dem Ligroin,

¹⁾ Vgl. F. Giese, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2595 (1898) und C. Liebermann, ebenda **27**, 289 Anm. 4 (1894).

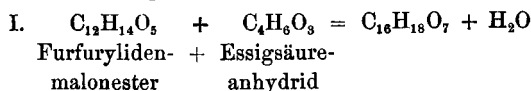
das sehr wenig von den braunen Verunreinigungen löst, scheidet sich der Körper beim Erkalten direkt in reinem Zustande krystallisch aus. 10 g Furfuryliden-malonester lieferten so 5 g des Körpers vom Schmelzp. 70° . Das Ausziehen mit Ligroin zu weit zu führen, ist nicht ratsam, da bei späteren Extraktionen die relative Menge an dem mit ausgezogenen braunen Öl steigt. Besser ist es, das nach dem Ausziehen mit Ligroin zurückbleibende schwarze Öl dann noch wiederholt mit Wasser auszukochen. Aus dem Wasser konnten noch weitere 2 g des bei 70° schmelzenden Körpers gewonnen werden. Der Körper vom Schmelzp. 70° ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol und Petroläther. In Ligroin ist er kalt schwer löslich, heiß löslich, daraus gut krystallisierend.

Der Körper entsteht auch mit Schwefelsäure, und in schlechterer Ausbeute auch mit Zinnchlorür an Stelle von Eisenchlorid. Er entsteht nicht ohne Kontaktsubstanz, auch nicht ohne Essigsäureanhydrid und ebenso auch nicht, wenn das Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzt wird.

0,1209 g	gaben	0,2643 CO_2	und	0,0613 H_2O	(nach Jung).
0,0892 g	„	0,1952 CO_2	„	0,0468 H_2O	(„ „).
0,1506 g	„	0,3312 CO_2	„	0,0759 H_2O	(„ Rümshin).
0,1686 g	„	0,3698 CO_2	„	0,0856 H_2O	(„ „).
Gefrierpunktserniedrigung in 15,44 g Benzol („ „),					
(Konstante 50): 0,4628 g gaben $0,580^{\circ}$.					
0,7200 g „ $0,945^{\circ}$.					

	Ber. für		Gef.			
	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$				
C	59,6	60,0	59,62	59,68	59,98	59,82
H	5,6	5,7	5,67	5,87	5,64	5,68
Molgew.	332	280		258	247	

Beide Formeln (I. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$ und II. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$) lassen sich leicht als möglich ableiten:



Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen können über diese beiden Möglichkeiten aber nicht entscheiden.

Auch die nachfolgend mitgeteilte weitere Untersuchung hat hier s. Z. keine Aufklärung gebracht. Später habe ich, infolge mich mehr interessierender anderer Arbeiten, mangels Mitarbeiter keine Gelegenheit gefunden diese Untersuchung zum Abschluß zu bringen, weshalb ich — im Zusammenhange mit hier behandelten Essigsäureanhydridproblemen — die experimentellen Ergebnisse, die mit dem Körper vom Schmelzp. 70° erhalten wurden, vorläufig mitteile.

Darstellung einer Säure vom Schmelzp. 144° aus dem Körper vom Schmelzp. 70° . Kocht man den Körper vom Schmelzp. 70° längere Zeit mit Wasser, so nimmt er saure Reaktion an. Der Körper löst sich in wäßriger Kalilauge leicht, worauf beim Ansäuern ein brauner, amorpher Niederschlag abgeschieden wird. Bei ganz vorsichtiger Einwirkung von verdünnter Sodalösung (auf 1 g des Körpers etwa 8—10 ccm einer 10 prozentigen Sodalösung) bei 60 — 70° geht er ebenfalls in Lösung. Wird diese Lösung mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung ein dunkel gefärbter Rückstand, der in heißem Wasser mit hellgelber Farbe löslich ist, die auch durch Tierkohle schwer weggenommen wird. Aus der wäßrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, glänzende, mikroskopische sechsseitige Täfelchen ab, die bei 144° schmelzen.

Auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird der Körper vom Schmelzp. 70° auf dem Wasserbade in etwa 20 Minuten verseift. Nach dem Verdampfen bis fast zur Trockne krystallisiert der Rückstand und wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Säure vom Schmelzpunkt 144° ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser.

0,1560 g gaben 0,3286 CO₂ und 0,0862 H₂O (Rümschin).
 0,1606 g „ 0,3384 CO₂ „ 0,0860 H₂O („).

	Ber. für		Gef.	
	C ₁₅ H ₂₀ O ₇	C ₁₃ H ₁₆ O ₆		
C	57,7	58,2	57,45	57,47
H	6,4	5,9	6,18	5,99

Da die Darstellung der Säure große Schwierigkeiten bereitet und sie für die Analyse kein zweites Mal unabhängig vom ersten bereitet wurde, ist der Beweis der Analysenreinheit nicht erbracht. Bemerkt sei, daß Jung bei ihrer Bildung Kohlendioxydentwicklung beachtete, die Rümschin einer Nebenreaktion zuschreiben möchte mit der Begründung, daß die Ausbeute um so schlechter wird, je stärker man die Gasentwicklung werden läßt. Aus C₁₆H₁₈O₇ läßt sich freilich unter Carboxäthylabspaltung und Wasseraufnahme die Formel C₁₃H₁₆O₆ ableiten, auf die der Kohlenstoffgehalt der Analyse schlecht stimmt. Die Formel C₁₅H₂₀O₇ läßt sich nur unter Ameisensäure- oder Kohlenoxydspaltung und Wasseraufnahme ableiten, was noch weniger bewiesen ist, da bei der Reaktion weder Kohlenoxyd noch Ameisensäure nachgewiesen werden konnte.

Darstellung einer Säure vom Schmelzp. 192—195° und ihres Bariumsalmes aus dem Körper vom Schmelzp. 70°. Der Körper vom Schmelzp. 70° läßt sich auch mit überschüssigem Barytwasser beim Kochen verseifen. Wie beim Behandeln mit Soda nimmt die Lösung erst eine hellgelbe Färbung an, um bei einem kleinen Überschuß an Alkali merklich dunkler zu werden. Nachdem der Körper in Barytwasser vollständig aufgelöst ist, wird Kohlendioxyd eingeleitet, unter Zusatz von Tierkohle gekocht und filtriert. Die Lösung ist deutlich gelb und scheidet beim Erkalten einen Teil des Bariumsalmes einer Säure ab; erhebliche Mengen können noch aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnen werden. Das Bariumsalmes kann nur mit großen Verlusten aus Wasser umkrystallisiert werden. Aus dem reinen Salz ließ sich

eine Säure abscheiden, die in unreinem Zustande bei 192 bis 195° schmolz und aus Mangel an Material noch nicht analysiert wurde. Vom Bariumsalz wurden zwei Analysen ausgeführt.

- I. 0,5124 g lufttrocknes Bariumsalz verloren bei fünfstündigem Erhitzen im Trockenschrank bei 100° 0,0810 g Wasser. Die zurückbleibenden 0,4314 g wasserfreies Salz gaben 0,2684 g Bariumsulfat.
- II. Aus Wasser krystallisiertes Bariumsalz wurde auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.
- 0,5000 g dieses Salzes verloren bei fünfstündigem Erhitzen im Vakuum bei 100° 0,0391 g Wasser. Die zurückbleibenden 0,4609 g wasserfreies Salz gaben 0,2853 g Bariumsulfat.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_6Ba$	Gef.	
Ba	36,59	36,62	36,43
	$C_{11}H_{10}O_6Ba, 4H_2O$		
H ₂ O	15,65	15,80	7,82

Dem Bariumsalz ist durch die Behandlung mit Alkohol und Äther schon über die Hälfte des Wassers entzogen worden. Eine Säure $C_{11}H_{12}O_6$ ergibt sich aus $C_{13}H_{16}O_6$ durch Verseifung einer Carboxäthylgruppe. Eine Aufklärung über die angedeuteten Zusammenhänge kann erst die weitere Untersuchung bringen.