Condensationen des Acetessigäthers mit Aldehyden;

von *L. Claisen* und *F. E. Matthews**).

Auch im Acetessigäther lassen sich nach der Gleichung :

zwei Wasserstoffatome leicht durch Aldehydreste ersetzen. Der Aldehydrest tritt dabei in die Methylene- (nicht in die Methyl-)gruppe des Acetessigäthers ein; es ergibt sich dies daraus, dafs, sobald der Wasserstoff dieser Methylengruppe durch andere Elemente oder Radicale ersetzt ist, eine Condensation nicht mehr oder doch nur schwierig stattfindet. So verhält sich beispielsweise Acetdichloressigäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Aldehyden gegenüber ganz indifferent; Mono- und Diäthylacetessigäther verbinden sich wohl noch mit Benzaldehyd, aber die Langsamkeit und Unvollständigkeit der Umsetzung läfst deutlich erkennen, dafs es nunmehr die weniger reaktionsfähige Methylgruppe ist, in welche der Benzalrest eintritt.

Vom Acetessigäther leiten sich also zwei Reihen von Aldehydderivaten ab; die einen, mit grofser Leichtigkeit sich bildenden enthalten den Aldehydrest in der Methylengruppe (im Essigätherrest) :

die anderen, vorläufig nur in Form von mono- und diäthylirten

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 345; *Matthews*, Dissertation, Göttingen.

Abkömmlingen bekannt, enthalten ihn in der Methylgruppe (im Acetylrest) :

Die gleichzeitige Einführung zweier Aldehydreste, also die Darstellung von dialdehydsubstituirten Acetessigäthern :

ist uns bisher nicht gelungen, wie sich denn überhaupt die Methylgruppe des Aethers durch ihre geringe Reactionsfähigkeit in auffallender Weise von den Methylgruppen des Acetons unterscheidet.

Um so leichter tauscht die Methylengruppe ihren Wasserstoff gegen Aldehydreste aus. In dieser Hinsicht übertrifft der Acetessigäther noch erheblich den Malonsäureäther, dessen Aethylidenverbindung sich erst bei tagelangem Erhitzen mit Aldehyd und Essigsäureanhydrid bildet, während Aldehyd und Acetessigäther sich schon bei blofsem Einleiten von Salzsäure und bei niedriger Temperatur (unter 0°) mit einander verbinden. Es bestätigt sich also hier wiederum die für die Theorie der Condensationen nicht uninteressante Thatsache, dafs die Acetylgruppe den Wasserstoff eines anliegenden Kohlenstoffatoms bezüglich seiner Austauschbarkeit gegen Aldehydreste viel erheblicher beeinflusst, als dies die Carboxylgruppe thut; so wie das Acetylmethan (Aceton) seinen Wasserstoff leichter gegen Aldehydreste austauscht wie das Carboxyl-

methan (Essigsäure), so wirken auch auf die acetylierte Essigsäure Aldehyde viel leichter ein wie auf die carboxylierte Essigsäure (Malonsäure)*).

Die Aldehydderivate des Acetessigäthers sind wenig beständig; mit grosser Leichtigkeit zerfallen sie bei der Behandlung mit Basen und mit Säuren in ihre Generatoren zurück. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, sie nach Analogie des Acetessigäthers entweder in Kohlensäure und ungesättigte Ketone, oder in Essigsäure und Glieder der Crotonsäure- resp. Zimmtsäurereihe zu zerlegen.

Acetäthylidenessigäther (α -Acetcrotonsäureäther),

$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \cdot & \text{CH} \\ \text{CH}_3 & \cdot & \text{CO} \end{matrix} \rangle \text{C} - \text{COOC}_2\text{H}_5$. — Man erhält diesen Aether leicht

durch Einleiten von Salzsäure in ein mit Eiswasser oder besser noch mit einer Kältemischung abgekühltes Gemenge von Aldehyd (1 Gewth.) und Acetessigäther (3 Gewth.). Die Gewichtszunahme bei der Sättigung beträgt 43 pC., so dass ziemlich genau 2 Mol. HCl absorbirt werden; anfangs scheidet sich eine untere wässrige Schicht ab, welche bei fortgesetztem Einleiten wieder verschwindet. Nach 12 bis 24 stündigem Stehen gießt man das Ganze in Eiswasser; das abgeschiedene Oel wird einigemal mit Wasser, darauf mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Unterwirft man nun dieses, im Wesentlichen aus einer Salzsäureverbindung

*) Von den drei correspondirenden Verbindungen :

Malonsäure

Acetessigsäure

Diacetylmethan

müßte demnach die letzte (zur Zeit noch unbekannte) ihren Wasserstoff am leichtesten gegen Aldehydreste (und wohl auch gegen Metalle, Halogene, Nitrosogruppe u. s. w.) austauschen. Versuche zur Darstellung dieses Diacetylmethans sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben, sollen aber gelegentlich wieder aufgenommen werden.

bestehende Product der Destillation, so entweichen zunächst grofse Mengen Salzsäure; darauf steigt das Thermometer rasch bis 205° und die Hauptmenge geht zwischen 205 und 220° über. Das nochmals rectificirte und bei 209 bis 213° aufgefangene Product ergab bei der Analyse folgende mit der Formel $C_8H_{12}O_8$ übereinstimmende Zahlen :

0,212 g gaben 0,4769 CO_2 und 0,1456 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_{12}O_8$	Gefunden
C	61,54	61,35
H	7,69	7,63.

Die Ausbeute beträgt in der Regel 70 bis 80 pC. des angewandten Acetessigäthers; öfteres Rectificiren ist zu vermeiden, da sich der Aether dabei immer etwas zersetzt. Bisweilen, namentlich wenn man das Product nach der Sättigung länger wie die angegebene Zeit stehen läfst, verringert sich die Ausbeute erheblich durch die Bildung eines hochsiedenden, nur im Vacuum destillirbaren Productes, wahrscheinlich eines Aethylidendiacetessigäthers.

Der *Acetäthylidenessigäther* ist ein farbloses, bei 210 bis 212° siedendes und bei -38° noch nicht erstarrendes Liquidum von eigenthümlichem, zugleich ätherartigem und stechendem (an Crotonylderivate erinnerndem) Geruch. In Wasser ist er unlöslich, mischbar dagegen mit rauchender Salzsäure und mit englischer Schwefelsäure. Sein spec. Gewicht bei 15° beträgt 1,0225.

Verschiedene Versuche, den Aether in CO_2 und Aethylidenaceton oder in Essigsäure und Crotonsäure zu spalten, scheiterten an der Leichtigkeit, womit sich der Körper unter Wasseraufnahme in seine Componenten, Aldehyd und Acetessigäther, zurückverwandelt. Durch Kali wird er leicht und schon in der Kälte verseift; schüttelt man ihn mit der berechneten Menge sehr verdünnter (ein- bis zweiprocentiger) Kalilauge, so löst er sich bald zu einer klaren Flüssigkeit, welche

nach Zufügen von Salzsäure an Aether einen zähen, nicht krystallisirenden Syrup abgiebt. Kocht man die alkalische Lösung am Rückflusskühler, so tritt deutlich der Geruch nach *Aldehyd* hervor *) und die am Ende des Kühlers entweichenden Dämpfe geben beim Einleiten in ammoniakalisches Silbernitrat sofort schöne Silberspiegel; durch nachheriges Ausschütteln der gekochten Lösung mit Aether erhält man ein hellgelbliches, genau wie Isophoron riechendes Oel, auf dessen Untersuchung wegen der geringen Menge vorläufig verzichtet werden mußte.

Brom verbindet sich mit dem in Chloroform gelösten Aether zu einem dickflüssigen, nicht destillirbaren *Dibromid*.

Acetisobutylidenessigäther, $C_6H_8(C_4H_8)O_3$, kann leicht durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von *Isobutylaldehyd* und Acetessigäther erhalten werden und bildet ein farbloses, bei 219 bis 222° siedendes Liquidum von angenehmem pfeffermünzartigem Geruch.

0,1183 g gaben 0,2712 CO_2 und 0,087 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$	Gefunden
C	65,22	65,28
H	8,69	8,53.

Acetisamylidenessigäther, $C_6H_8(C_5H_{10})O_3$, aus *Valeral* und Acetessigäther erhalten, ist eine farblose, bei 237 bis 241° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit; sein spec. Gewicht (bei 15°) beträgt 0,9612.

1. 0,1796 g gaben 0,4392 CO_2 und 0,1496 H_2O .

2. 0,1706 g " 0,4154 " " 0,1402 "

*) Die Ketonsäuren mit dichter Kohlenstoffbindung scheinen insgesamt sehr unbeständig zu sein; auch die Benzalbreuztraubensäure zersetzt sich, wie früher mitgetheilt wurde, in alkalischer Lösung sehr leicht unter Rückbildung von Benzaldehyd (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2472).

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	66,67	66,69	66,41
H	9,09	9,25	9,13.

Acettrichloräthylidenessigäther, $C_6H_5(C_2HCl_3)O_3$. — Während Salzsäure auf ein Gemisch von *Chloraldehyd* und Acetessigäther nicht oder doch nur langsam einwirkt, erhält man den gewünschten Aether leicht durch längeres Erhitzen des Gemenges mit Essigsäureanhydrid (1 Mol.) auf 150 bis 160°. Nach dem Abdestilliren der entstandenen Essigsäure reinigt man das rückständige, noch etwas Chloraldiacetat enthaltende Product durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum. So erhält man den Aether als ein dickflüssiges ungefärbtes, schwach chloralartig riechendes Oel, dessen spec. Gewicht (bei 15°) 1,3420 beträgt; er ist nur im Vacuum destillirbar und zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Salzsäure.

0,332 g gaben 0,55 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	41,04	40,98.

Den *Acetallylidenessigäther* versuchten wir vergeblich durch Sättigen eines stark abgekühlten Gemisches von *Acrolein* und Acetessigäther mit Salzsäure darzustellen. In ähnlicher Weise operirend wie bei der Gewinnung des Aethylidenproductes erhielten wir ein nahezu farbloses, sehr dickflüssiges Oel, welches sich beim Destilliren im Vacuum unter Abspaltung enormer Mengen von Salzsäure total zersetzte und verharzte. Wahrscheinlich addirt das zunächst entstandene Condensationsproduct wie das Acrolein selbst Salzsäure und liefert so einen chlorhaltigen, beim Erhitzen sich zersetzenden Aether.

Acetfurfuralessigäther, $C_6H_5(C_5H_4O)O_3$. — Derselbe kann gleich dem Chloralderivat leicht durch eintägiges Erhitzen von *Furfurol* und Acetessigäther mit Essigsäureanhydrid auf 150

bis 160° erhalten werden. Der unter vermindertem Druck rectificirte Aether, anfangs ein hellgelbliches Oel, erstarrt nach einiger Zeit zu einer harten krystallinischen Masse. Er schmilzt bei 62 bis 62,5° und löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, merklich schwerer in Aether, noch schwieriger in Ligroin; aus der in der Wärme gesättigten ätherischen und alkoholischen Lösung krystallisirt er beim Erkalten und Abdunsten in prachtvollen centimetergroßen, farblosen und diamantglänzenden Krystallen, welche sich durch eine starke Doppelbrechung auszeichnen. Herr Dr. Bodewig war so freundlich, die Krystalle zu messen und mir darüber Folgendes mitzutheilen:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0,4390 : 1 : 0,46454.$$

$$\text{Formen: } q = 2P\infty; o = P2; a = \infty P\infty; b = \infty P\infty; p = \infty P.$$

Gemessen	Berechnet
*o : o = 40°37 $\frac{1}{2}$ '	—
b : o = 67°41'	67°41'
*o : o = 51°16 $\frac{1}{2}$ '	—
a : o = 64°20'	64°22'
q : o = 30°51 $\frac{3}{4}$ '	30°57'
b : p = 66°29 $\frac{1}{2}$ '	66°18'
a : p = 23°28'	23°42'
q : q = 85°20'	85°47'

} approxi-
mativ

Die Krystalle oft tafelförmig nach $\infty P\infty$, meist indessen mit den beiden Pinakoiden im Gleichgewicht. p kommt selten und dann nur als ganz schmale Abstumpfung unvollständig vor. Die Krystalle spalten gut nach $\infty P\infty$. Die Ebene der optischen Axen ist parallel $\infty P\infty$.

Im luftverdünnten Raum ist der Aether ohne Zersetzung destillirbar und siedet unter 30 mm Druck bei 188 bis 189°.

- 0,2302 g gaben 0,5344 CO₂ und 0,1190 H₂O.
- 0,2036 g " 0,4738 " " 0,1050 "

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	63,46	63,31	63,46
H	5,77	5,75	5,73.

Acetbenzalessigäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C} \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$ (α -Acet-

zimmtsäureäther). — Ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Acetessigäther (1 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) absorbiert etwa 30 Gewichtsprocente (ziemlich genau 2 Mol.) Salzsäure und nimmt dabei eine gelbliche Färbung und mit der Zeit auch eine dickliche Consistenz an. Schon während des Einleitens scheidet sich eine untere wässrige Schicht ab, welche sich nach vier- bis fünftägigem Stehen noch erheblich vermehrt. Man entfernt dieselbe und beseitigt den Rest der gelösten Salzsäure, indem man unter Erwärmen auf dem Wasserbad und gleichzeitigem Evacuiren einen langsamen Kohlensäurestrom hindurchsaugt. Sobald die Flüssigkeit sich geklärt, wird sie unter geringem Druck (20 bis 30 mm) rectificirt; wie in den übrigen Fällen spaltet sich zunächst viel Salzsäure ab, dann steigt das Thermometer sofort auf 180 bis 190° und ziemlich Alles geht unter 200° über. Durch nochmaliges Destilliren (zur Entfernung der gelösten Salzsäure) erhält man das Product vollkommen rein :

1. 0,237 g gaben 0,6205 CO₂ und 0,1379 H₂O.

2. 0,2561 g „ 0,67 CO₂ und 0,1468 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₃	Gefunden	
		1.	2.
C	71,56	71,40	71,35
H	6,42	6,46	6,37.

Die Ausbeute beträgt ungefähr zwei Drittel der theoretischen. Ebenso leicht läßt sich der Körper nach dem anderen Verfahren durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bereiten.

Der Acetbenzalessigäther bildet frisch destillirt ein fast farb- und geruchloses, sehr dickflüssiges und stark lichtbrechendes Oel, welches bisweilen sofort, manchmal auch erst nach wochenlangem Aufbewahren zu einer grofskrystallinischen, bei 59 bis 60° schmelzenden *) Masse erstarrt. Unter gewöhn-

*) Fast alle hier beschriebenen Furfural- und Benzalderivate zeigen nahezu übereinstimmende Schmelzpunkte :

lichem Druck siedet er nicht ganz ohne Zersetzung*) und einen schwarzen Rückstand hinterlassend, bei 295 bis 297°; im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig (Siedepunkt 180 bis 182° bei 17 mm Druck). Der Aether löst sich leicht in Chloroform, schon schwieriger in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; von Petroläther wird er nur in der Siedehitze aufgenommen. In seinem Krystallisationsvermögen steht er dem vorbeschriebenen Aether nicht nach; aus der heiss-gesättigten ätherischen oder alkoholischen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in prächtigen wasserklaren und starkglänzenden Krystallen, vorwiegend in dicken vier- und sechsseitigen Tafeln ab, welche nach den Messungen des Herrn Dr. Bodewig dem rhombischen System angehören:

$$a : b : c = 0,44698 : 1 : 0,96176.$$

$$\text{Formen : } o = P, c = 0 P, b = \infty P \infty, d = \frac{1}{2} P \infty.$$

$$\text{Normalenwinkel : } *o : o \text{ (Basiskante)} = 45^{\circ}58\frac{1}{2}'$$

$$*o : o \text{ (Polkante an Axe } a) = 44,8'.$$

Spaltbarkeit nicht nachweislich. Optische Axenebene parallel $\infty P \infty$.

Das chemische Verhalten des Aethers wurde noch nicht näher untersucht. In wässrigen Alkalien ist er selbst in der Wärme unlöslich, verhält sich also in dieser Hinsicht anders wie die Aethylidenverbindung; beim Kochen tritt deutlich der

Benzalaceton	Schmelzpunkt	41°
Furfuralaceton	"	40°
Benzalfurfuralaceton	"	60°
Difurfuralaceton	"	56°
Acetbenzalessigäther	"	62°
Acetfurfuralessigäther	"	62°
Benzalmalonsäure	"	196°
Furfuralmalonsäure	"	203°
Benzalessigsäure	"	133°
Furfuralessigsäure	"	135°.

*) Die Analyse des unter gewöhnlichem Druck destillirten Products ergab 70,93 pC. C und 6,42 pC. H, die Zersetzung ist also keine erhebliche.

Geruch nach Bittermandelöl auf. Recht charakteristisch ist sein Verhalten gegen englische Schwefelsäure; eine Spur des Aethers löst sich darin mit hellgelblicher Färbung, welche beim Erwärmen in ein prachtvolles undurchsichtiges Dunkelroth übergeht; gießt man darauf die Lösung in Wasser, so scheidet sich unter sofortigem Verschwinden der Farbe ein gelblich-weißer flockiger Niederschlag ab, welcher sich auf Zufügen von überschüssiger Natronlauge mit schöner violetter Farbe wieder auflöst.

Der in Chloroform gelöste Aether addirt leicht Brom unter Bildung eines *Diäbromids* $C_{13}H_{14}O_3Br_2$. Die Lösung entfärbt sich fast augenblicklich und hinterläßt nach dem Verdunsten eine weiße krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin reinigt. Beim Erkalten scheidet sich der Körper ziemlich vollständig in farblosen kurzen Nadelchen ab, welche bei 97 bis 97,5° schmelzen. Die in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether etwas schwerer lösliche Verbindung ergab bei der Brombestimmung folgende Zahlen:

1. 0,2695 g gaben 0,266 AgBr.

2. 0,3047 g „ 0,3008 „

Berechnet		Gefunden	
		1.	2.
Br	42,33	42,01	42,01.

Salzsäureverbindungen des Acetbenzalesigäthers. — Bei allen den durch Salzsäure vermittelten Condensationen des Acetessigäthers besteht das Reactionsproduct der Hauptsache nach aus einer chlorhaltigen Verbindung, welche, gegen Wasser und selbst gegen Sodalösung nicht ganz unbeständig, sich erst beim Destilliren vollständig in Salzsäure und den chlorfreien Aether zerlegt. Man kann annehmen, daß der betreffende Aldehyd sich zunächst mit Salzsäure zu einem unbeständigen Chlorhydrin $R \cdot CH(OH)Cl$ verbindet, das dann in folgender Weise auf den Acetessigäther einwirkt:

Im vorliegenden Falle lassen sich diese chlorhaltigen Producte leicht isoliren, wenn man das mit Salzsäuregas behandelte Gemisch, statt es zu destilliren, nach mehrtägigem Stehen nochmals mit Salzsäure sättigt, wieder ein paar Tage stehen läßt und schliesslich das dickflüssige Oel in Eiswasser gießt. Die bald zu einem Krystallkuchen erstarrende Masse wird erst mit Wasser, dann mit etwas Petroläther gewaschen und durch Abpressen von anhaftendem Oel befreit. Sie enthält zwei isomere Verbindungen $C_{13}H_{15}ClO_3$ (= 1 Mol. Acetbenzalessigäther + 1 Mol. HCl), welche sich vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit in siedendem Petroläther ziemlich leicht von einander trennen lassen.

Kocht man die Masse ein- bis zweimal mit Petroläther aus, so löst sich vorwiegend nur die eine Verbindung und scheidet sich, wenn man die Lösung bei niedriger Temperatur stehen läßt, theils in öligen bald erstarrenden Tropfen, theils in feinen seideglänzenden und drusig vereinigten Prismen ab. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther gereinigt, schmelzen diese prismatischen Krystalle bei 40 bis 41°; sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und zersetzen sich an feuchter Luft allmählich unter Abgabe von Salzsäure.

1. 0,2267 g gaben 0,5103 CO_2 und 0,122 H_2O .

2. 0,236 g „ 0,1323 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}ClO_3$	Gefunden
C	61,30	61,39
H	5,89	5,98
Cl	13,95	13,87.

Die andere Verbindung geht erst bei oft wiederholtem Auskochen mit Petroläther in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in hübschen farblosen starkglänzenden würfelförmigen

Kryställchen (kleinen Rhomboëdern oder triklinen Tafelchen) aus. Sie schmilzt bei 71 bis 72° und löst sich gleichfalls leicht in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol. Auch diese Verbindung ist ziemlich unbeständig; an feuchter Luft verlieren die Krystalle bald ihren Glanz, hauchen Salzsäure aus und nehmen eine braunröthliche Färbung an; beim Kochen mit alkoholischem Silbernitrat geben sie (wie die vorige Verbindung) sofort eine Fällung von Chlorsilber.

1. 0,322 g gaben 0,7221 CO₂ und 0,1682 H₂O.

2. 0,2351 g „ 0,1315 AgCl.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ ClO ₈	Gefunden
C	61,30	61,16
H	5,89	5,80
Cl	13,95	13,83.

Die gleichzeitige Entstehung zweier isomerer Producte erklärt sich am einfachsten durch die obige Annahme, daß zunächst (durch Condensation von Benzalchlorhydrin mit Acetessigäther) ein Acetchlorbenzylessigäther :

gebildet wird. Dieser verwandelt sich unter Salzsäureabgabe partiell in den chlorfreien Aether, an welchen sich nun im umgekehrten Sinn wieder Salzsäure anlagert :

Einwirkung von Benzaldehyd auf Mono- und Diäthylacetessigäther.

Während Aceton mit Benzaldehyd leicht ein Dibenzalacetone liefert, ist uns die Darstellung eines entsprechenden dibenzalirten Acetessigäthers bisher nicht gelungen. Ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetbenzaleessigäther wird durch

Salzsäure nur äusserst langsam verändert; Schwefelsäure wirkt rascher ein, erzeugt aber vorwiegend harzige, amorphe, zur weiteren Untersuchung wenig einladende Producte.

Dafs indess auch die Methylgruppe ihren Wasserstoff gegen den Benzalrest auszutauschen vermag, läfst sich leicht an solchen Acetessigätherderivaten nachweisen, in denen der Methylenwasserstoff ganz oder theilweise durch Alkoholradicale ersetzt ist. So verbindet sich der Monoäthylacetessigäther mit Benzaldehyd nach der Gleichung :

zu einem Benzalacetäthylessigäther und in gleicher Weise kann aus dem diäthylirten Aether ein Benzalacetdiäthylessigäther erhalten werden.

Aber auch in diesen Fällen erfolgt die Condensation nur langsam und unvollständig; mag man die Gemische mit Salzsäure in der Kälte oder mit Essigsäureanhydrid in der Wärme behandeln, immer erstreckt sich die Einwirkung auf höchstens ein Viertel des angewandten Materials. Von dem Acetbenzal-essigäther unterscheiden sich diese Producte durch ihre weit gröfsere Beständigkeit; mit alkoholischem Kali erhitzt spalten sie sich nicht wie jener in ihre Componenten zurück, sondern zersetzen sich (ohne Lostrennung des Benzalrestes) in CO_2 und Zimmtsäureketone.

Auffallend ist immerhin, dafs das im Monoäthylacetessigäther noch vorhandene, gegen einwerthige Reste so leicht austauschbare H-Atom sich gar nicht an der Condensation theilnimmt*). Um jeden Zweifel in dieser Hinsicht zu beseitigen

*) Vgl. auch die früheren Angaben über das Verhalten des Benzaldehyds gegen Aethylmalonsäureäther.

men, haben wir das entstandene Condensationsproduct mit Natriumäthylat und Jodäthyl behandelt und dabei denselben Benzalacetdiäthyllessigäther erhalten, der andererseits direct aus Benzaldehyd und Diäthylacetessigäther gewonnen werden kann :

Benzalacetäthyllessigäther, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$

(Cinnamyläthyllessigäther). Wir erhielten diesen Aether, indem wir ein Gemisch von Benzaldehyd und Aethylacetessigäther mit Salzsäure sättigten und 8 bis 10 Tage stehen ließen. Das dunkelbraunrothe dickflüssige Oel wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck (22 mm) rectificirt. Ueber zwei Drittel, aus unverändertem Product bestehend, gingen schon zwischen 80 und 100° über; der Rest destillirte als hellgelbes dickflüssiges Oel bei 205 bis 220°. Das nochmals rectificirte Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1878 g gaben 0,5092 CO_2 und 0,1294 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gefunden
C	73,17	73,94
H	7,32	7,39.

Auf die völlige Reindarstellung des Körpers haben wir verzichtet und uns damit begnügt, ihn in gleich zu beschreibender Weise in die besser charakterisirte krystallisirende Diäthylverbindung umzuwandeln. Die Ausbeute ist recht gering, höchstens ein Viertel der theoretischen betragend; indess lassen sich aus dem unverändert wiedergewonnenen Product

durch erneute Sättigung mit Salzsäure weitere Mengen des Körpers erhalten.

Benzalacetdiäthylessigäther,

$C_6H_5 \cdot CH=CH-CO-C(C_2H_5)_2-COOC_2H_5$ (Cinnamyläthylessigäther). — Zur Darstellung dieses Aethers wurde ebenso wie vorhin verfahren; bei nachherigem Rectificiren im Vacuum (16 mm Druck) ging zunächst (um 100°) viel unverändertes Product, dann bei 200 bis 205° ein dickes gelbes Oel über, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die abgepressten Krystalle gaben sich bei der Analyse als der gesuchte Aether $C_{17}H_{22}O_3$ zu erkennen :

1. 0,2204 g gaben 0,5999 CO_2 und 0,1607 H_2O .

2. 0,1798 g „ 0,4912 „ „ 0,1308 „

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	74,45	74,23	74,50
H	8,03	8,10	8,08.

Der Aether bildet eine farblose krystallinische, bei 101 bis 102° schmelzende Masse; er löst sich leicht in Aether und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther. Aus der heißen Ligroinlösung krystallisirt er beim Erkalten in hübschen farblosen Prismen, welche dem triklinen System angehören.

Das *Dibromid* dieses Aethers, $C_{17}H_{22}O_3Br_2$, krystallisirt in kleinen farblosen, bei 55° schmelzenden, in Alkohol und Petroläther leicht löslichen Prismen :

1. 0,1343 g gaben 0,2318 CO_2 und 0,0624 H_2O .

2. 0,1306 g „ 0,112 $AgBr$.

	Berechnet	Gefunden
C	47,00	47,07
H	5,07	5,16
Br	36,87	36,49.

Wie schon erwähnt, läßt sich der monäthylirte Cinnamyl-essigäther durch Behandeln mit Natriumäthylat und Jodäthyl

leicht in diesen diäthylirten Aether umwandeln. Die nach längerem Kochen neutral reagirende Flüssigkeit wurde eingedampft, mit Aether extrahirt und dieser Auszug verdunstet, worauf eine krystallinische Masse zurückblieb. Die abgepressten, aus Petroläther umkrystallisirten und alsdann bei 101 bis 102° schmelzenden Krystalle ergaben bei der Analyse folgende mit der Formel des Cinnamyläthyläthers genau übereinstimmende Zahlen :

0,161 g gaben 0,44 CO₂ und 0,1205 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₂ O ₃	Gefunden
C	74,45	74,53
H	8,03	8,31.

Ueber Metaamidobenzamid :

von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen den 14. Februar 1883.)

Gemengte Nitrobenzoësäuren wurden nach der Griess'schen Methode als Barytsalze getrennt und die Metasäure mit einer äquivalenten Menge von Phosphorchlorid behandelt. Nachdem das Product allmählich auf 140° erhitzt worden, um es vom größten Theil des Phosphoroxychlorids zu befreien, wurde es in dünnem Strahl und unter Umrühren in ziemlich starkes, abgekühltes, wässeriges Ammoniak gegossen und nach einigen Stunden das krystallinische Nitrobenzamid abfiltrirt. Mit Wasser gewaschen und daraus umkrystallisirt, wurde das Nitrobenzamid dann durch farbloses Schwefelammonium in Amidobenzamid übergeführt. Bei Anwendung von reiner Benzoësäure geben diese Operationen eine fast theoretische Ausbeute und sehr leicht zu reinigende Producte. Aus Toluol dargestellte