

Das Pikrat, lange, derbe Nadeln schmolz, nachdem es von etwa 150° ab gesintert war, bei 159–160° unter schwachem Perlen. Popp gibt 151–152° an.

Die Ausbeute an Thiazol beträgt aus der Menge der Sublimatfällung berechnet 62 % der Theorie.

#### 448. L. Claisen: Zur Darstellung des Aceton-diäthylacetals.

(Eingegangen am 21. November 1914.)

In Heft 9 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte<sup>1)</sup> geben Tschischibabin und Jelgasin an, daß sie Schwierigkeit gehabt hätten, Aceton-diäthylacetal nach der von mir mitgeteilten Vorschrift<sup>2)</sup> in guter Ausbeute zu erhalten. Da es vielleicht die Kürze meiner damaligen Angaben ist, die diesen Mißerfolg verursacht hat, gebe ich im Folgenden eine ausführlichere Vorschrift, die gegen die frühere noch die kleine Verbesserung enthält, daß der vorhandene Alkohol statt durch Fraktionieren (wobei immer etwas von dem Acetal mitgerissen wird) durch Ausschütteln mit Chlorcalciumlösung entfernt wird. Man verfährt also folgendermaßen: 11.6 Tle. Aceton, 32.6 Tle. Orthoameisensäureester, 27.6 Tle. absoluter Alkohol und 1 Tl. feingepulverter Salmiak werden bei Zimmertemperatur eine Woche lang stehen gelassen. Dann gießt man von dem Salmiak ab, spült mit Äther nach, verdünnt auch noch etwas mit Äther und schüttelt zweimal mit einer vorher auf 0° abgekühlten konzentrierten Chlorcalciumlösung (wasserfreies Calciumchlorid in der anderthalbfachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Ammoniak deutlich alkalisch gemacht) aus, wodurch das meiste des Alkohols beseitigt wird. Nun trocknet man über Chlorcalcium und destilliert mit langem Glasperlenaufsatz den Äther und den entstandenen Ameisensäureester, sowie den Rest des Alkohols ab. Wenn das Thermometer etwa 80° erreicht hat, ersetzt man den Perlenaufsatz durch einen gewöhnlichen Aufsatz, fügt etwas pulverige calcinierte Soda zu und vollendet die Destillation, indem man nach einem kleinen Vorlauf (80–110°) bei 110–115° auffängt; fast alles geht bei 112–114° über. Aus dem erwähnten Vorlauf kann durch Stehenlassen über Chlorcalcium, Abgießen und erneute Destillation noch etwas weiteres Acetal gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 73–75 % der Theorie, ist also noch etwas besser als die früher angegebene.

<sup>1)</sup> B. 47, 1851 [1914].

<sup>2)</sup> B. 40, 3908 [1907].

Statt des langsam wirkenden Salmiaks kann natürlich auch irgend-einer der von mir empfohlenen, rascher wirkenden Katalysatoren (kleine Mengen von Mineralsäuren, salzsaures Pyridin usw.) benutzt werden. Die damit erhaltenen Ausbeuten kommen der vorhin erwähnten ziemlich gleich. Näher hierauf einzugehen hat keinen Zweck, da die einzuschlagende Arbeitsweise schon früher am Beispiel der Acetalisierung des Acetophenons<sup>1)</sup> mittels Orthoameisensäureesters und Salzsäure erläutert worden ist. Hier kam es mir nur darauf an, zu zeigen, daß auch das Salmiakverfahren recht gute Resultate liefert und also die Ausstellungen, welche Tschitschibabin und Jelgasin dagegen richten, durchaus nicht berechtigt sind.

#### 449. E. Wedekind: Über die angebliche Aktivierung von Benzaldehyd durch asymmetrische Induktion mit Hilfe von Rechtsweinsäure nach E. Erlenmeyer.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 17. November 1914.)

Emil Erlenmeyer behandelt in einer Reihe von Abhandlungen die Aktivierung verschiedener Stoffe durch die sog. asymmetrische Induktion<sup>2)</sup>. Von diesen begegnet besonders starken Bedenken theoretischer und experimenteller Natur die Arbeit über die Darstellung von linksdrehendem Benzaldehyd durch asymmetrische Induktion mit Hilfe von Rechtsweinsäure, Überführung desselben in linksdrehendes Mandelsäurenitril und rechtsdrehende Mandelsäure, ein Beitrag zur Kenntnis enzymatischer Reaktionen<sup>3)</sup>. Auf die theoretischen Erörterungen, besonders auf die sogen. Lückentheorie Erlenmeyers, brauche ich hier nicht weiter eingehen, da die experimentelle Begründung ganz unzulänglich ist, und von der Existenz eines linksdrehenden Benzaldehydes überhaupt nicht die Rede sein kann.

Erlenmeyer erhitzt eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Weinsäure, deren Drehung zunächst bestimmt wurde, längere Zeit; nach dem Erhitzen läßt sich eine Änderung des Drehungsvermögens feststellen. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen, der abgeschiedene Benzaldehyd mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser auf Drehung geprüft. Die Benzaldehydlösungen zeigten durchweg eine geringe Linksdrehung.

<sup>1)</sup> B. 40, 3908 [1907].

<sup>2)</sup> Vergl. Bio. Z. 64, 296 ff., 366 ff., 382 ff. [1914].

<sup>3)</sup> a. a. O. 382 ff.