

geblasen. Das dunkle Öl wurde von der Mutterlauge getrennt, mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt und nach Übersättigen mit Natronlauge das ausgefallene Öl aus Alkohl umkrystallisiert. Intensiv gelbe Nadeln. Schmp. 165°.

0.1462 g Sbst.: 0.4360 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 81.27, H 6.77.

Gef. » 81.33, » 6.57.

Es löst sich in Essigsäure und Mineralsäuren gelb, in alkoholischer Salzsäure rot.

Straßburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

## 560. L. Olaisen: Zur Acetalisierung der Aldehyde und Ketone.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Zu der nachstehenden Mitteilung veranlassen mich einige Angaben, welche neuerdings von mehreren Forschern bezüglich meines Verfahrens zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels Orthoameisensäureester gemacht worden sind.

Nach früherem<sup>1)</sup> kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Weise vorgenommen werden, durch Behandlung derselben 1. mit freiem und 2. mit nascierendem Orthoameisensäureester. Unter nascierendem Orthoester ist hier eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoester verstanden, welche nach Pinner's bekannter Beobachtung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt.

Das zweite Verfahren, von der fast kostenlosen Blausäure ausgehend, ist natürlich das weitaus billigere, aber andererseits auch das viel weniger bequeme. Denn für die Bereitung der wasserfreien Blausäure und deren Umwandlung in den salzsauren Formimidoester ist ein ziemlich komplizierter Apparat erforderlich, dessen Aufbau sich nur lohnt, wenn große Mengen eines Aldehyds oder Ketons in das zugehörige Acetal zu verwandeln sind. Dazu kommt, daß der salzsaure Formimidoester sich nicht lange hält, so daß er für zeitlich auseinanderliegende Operationen jedesmal frisch dargestellt werden muß. Schon aus dem letzteren Grunde wird man bei der gelegent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2731 [1893]; **29**, 1005, 2931 [1896]; **31**, 1010, 1019, 1022 [1898]; **33**, 3778 [1900]; **36**, 3664, 3670. Ann. d. Chem. **281**, 312; **291**, 43; **297**, 3, 28.

lichen Acetalisierung eines Aldehyds oder Ketons, namentlich wenn dasselbe nur in kleiner Menge vorliegt, gewiß lieber zu dem zwar teureren, aber viel handlicheren ersten Verfahren greifen, zu welchem das Material, der freie Orthoester, jederzeit zur Verfügung steht.

Eingehender beschrieben und mit zahlreichen Beispielen belegt<sup>1)</sup> habe ich bis jetzt nur die zweite Methode (mit salzsaurem Formimidoester), die sich denn auch, entsprechend der gegebenen genauen Vorschrift, in den Händen anderer Forscher<sup>2)</sup> gut bewährt hat. Über das andere Verfahren hingegen (mit freiem Orthoester) habe ich bis jetzt keine näheren Angaben gemacht, weil ich vorhatte und noch vorhabe, das ganze, auf diese Reaktion bezügliche Material später in einer ausführlichen Abhandlung zu bringen. Nun sehe ich aber aus einigen Mitteilungen der letzten Zeit, daß von manchen Fachgenossen — so von Sachs und Herold<sup>3)</sup>, Hess und Reitter<sup>4)</sup>, sowie von Arbusow<sup>5)</sup> — meine kurzen Hinweise auf dieses Verfahren dahin verstanden worden sind, als könne die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen schon durch bloßes Zusammenstehen oder Erwärmen derselben mit dem Orthoester bewirkt werden. Dabei wird freilich, ganz entsprechend den Erfahrungen der genannten Herren, keine Spur von Acetal gebildet. Daß indessen die Methode, wenn richtig gehandhabt, ganz ausgezeichnete Resultate gibt, dafür sei auf eine schon vor 6 Jahren erschienene Mitteilung von Stollé<sup>6)</sup> verwiesen, der unter Kenntniss meines Verfahrens (ich hatte ihm die Einzelheiten desselben auf sein Ersuchen brieflich mitgeteilt) die Acetalisierung des Diketohexamethylens mittels freien Orthoesters mit quantitativer Ausbeute vollführte.

Die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels des freien Orthoesters ist in der Tat an ganz bestimmte Umstände geknüpft. Notwendig für die Umsetzung ist die Gegenwart eines Katalysators, förderlich die Anwesenheit von Alkohol. Die besten Bedingungen sind also, daß man den Aldehyd oder das Keton nebst der berechneten Menge Orthoameisensäureester in Alkohol (3 Mol. oder mehr) auflöst, dann ein geeignetes »Kontaktmittel« (kleine Mengen Mineralsäure oder Eisenchlorid oder Salmiak usw.) zusetzt und nun kurze Zeit erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet und kommen oft nahe an die Theorie heran.

<sup>1)</sup> Vergl. namentlich diese Berichte **31**, 1010 [1898].

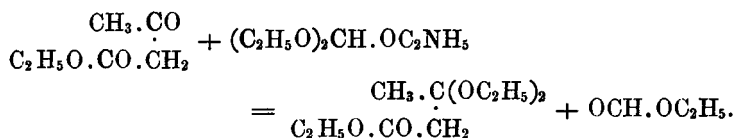
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Harries, Acetalisierung des Citronellals, diese Berichte **33**, 857 [1900] und **34**, 2987 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 2727 [1907].      <sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 3020 [1907].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **40**, 3301 [1907].      <sup>6)</sup> Diese Berichte **34**, 1345 [1901].

Bevor ich die Ausführung der Operation an einigen Beispielen erläutere, möchte ich noch darlegen, in welcher Weise sich das eine Verfahren aus dem anderen entwickelt hat. Die erste, in der betreffenden Richtung gemachte Beobachtung war, daß Acetessigester sich mit Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Acetylchlorid zu *O*-Äthylacetessigester,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , gewöhnlichem Ameisensäureester und Alkohol umsetzt; der letztere wird durch das Acetylchlorid weiter in Essigester und Salzsäure verwandelt. Dann fand mein Mitarbeiter Hr. Drießen<sup>1)</sup>, daß die Bildung des *O*-Äthylesters noch glatter statthat, wenn man die Mischung von Acetessigester und Orthoester mit alkoholischer Salzsäure erwärmt, oder sie mit Alkohol und einer kleinen Menge Eisenchlorid kocht. Die letztere Beobachtung legte es nahe, auch andere Metallchloride darauf zu prüfen, ob sie ähnlich wirken, und dabei ergab sich, daß Ammoniumchlorid (nicht aber Natrium- und Kaliumchlorid), wenn mit der Mischung von Acetessigester, Orthoester und Alkohol erwärmt oder längere Zeit damit stehen gelassen, die *O*-Äthylierung des Acetessigesters herbeiführt. Wenn nun aus Acetessigester + Orthoameisensäureester + Alkohol + Salmiak *O*-Äthylacetessigester entsteht, so mußte letzterer auch aus Acetessigester + Alkohol + salzsaurem Formimidoester zu erhalten sein. Denn da die beiden letzteren Substanzen sich zu Salmiak und Orthoameisensäureester zersetzen, so sind in der Mischung nach einiger Zeit alle die Körper vorhanden, die für die Bildung des *O*-Äthylacetessigesters erforderlich sind.

Aus dieser Überlegung also bildete sich das zweite Verfahren heraus, das einerseits praktisch ganz ausgezeichnet wirkte, andererseits aber auch theoretisch von Wichtigkeit wurde dadurch, daß es einen klaren Einblick in den Mechanismus der Reaktion gab. Denn bei näherer Untersuchung dieser schon in der Kälte ablaufenden Umsetzung konnte als primäres Produkt der Reaktion der  $\beta$ -Diäthoxybuttersäureester,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$ , isoliert werden, der erst beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in Alkohol und den *O*-Äthylester zerfiel. Primär findet also eine Acetalisierung des Acetessigesters durch den Orthoameisensäureester nach dem folgenden Schema statt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2731 [1893], Anmerkung; Drießen, Inaug.-Diss. München 1895.

Nachdem aus dem Diäthoxybuttersäureester die freie Säure und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung des Aceton-acetal,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ , als erstes Beispiel seiner Art erhalten worden war, mußten sich die weiteren Bemühungen darauf richten, den beim Acetessigester beobachteten Acetalisierungsprozeß auch auf die gewöhnlichen Ketone, sowie auf die Aldehyde zu übertragen.

Mit der einen Form des Verfahrens, der Formimidoester-Methode, gelang dies sofort, und ist darüber schon vor längerer Zeit berichtet worden. Erheblich mehr Schwierigkeiten machte die Verallgemeinerung der anderen Methode, der mit freiem Orthoameisensäureester. Zunächst stellte Hr. Dr. Lüttringshaus, der mich vor 8 Jahren bei meinen Arbeiten unterstützte, fest, daß der Orthoester allein auf Aldehyde und Ketone nicht einwirkt, weder in der Kälte noch beim Erwärmen, auch nicht bei Gegenwart von Alkohol. Erst auf Zusatz eines Katalysators trat — und dann gewöhnlich recht energisch — die gewünschte Umsetzung ein. Die Resultate waren aber sehr wechselnd, indem aus demselben Aldehyd oder Keton, je nach der Zeitdauer der Einwirkung, sowie nach der Art und Menge des Katalysators, bald viel, bald wenig Acetal erhalten wurde.

Von der Ursache dieser Erscheinung, die in einer mit der Acetalbildung konkurrierenden zweiten Reaktion liegt, soll weiter unten noch die Rede sein. Erst nach und nach gelang es, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und das Verfahren zu einem so ausgiebigen und sicher funktionierenden zu gestalten, wie es sich nach den folgenden Beispielen darstellt. Die Fälle, die ich hier mitteile, sind teils meinen eigenen Arbeiten, teils den in den Jahren 1900—1902 erschienenen Dissertationen meiner Schüler entnommen. Auf 1 Mol. Aldehyd bzw. Keton wurden in der Regel  $1\frac{1}{10}$  Mol. Orthoester und 3 Mol. Alkohol angewandt; wo mehr Alkohol (4 oder 5 Mol.) genommen wurde, ist dies ausdrücklich bemerkt. Der Alkohol (Kahlbaumscher Alkohol absolutus) wurde, wie ich im Hinblick auf die ganz abweichenden Resultate Arbusows besonders hervorheben möchte, vor den Versuchen durch Destillation über etwas Natrium von jeder Spur Säure befreit.

### *I. Acetalisierung von Aldehyden.*

1. Benzaldehyd. Eine Mischung von 37.5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester und 49 g Alkohol wurde nach Zusatz von 0.75 g feingepulvertem Salmiak 10 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung war folgende: Abdestillieren des Alkohols und entstandenen Ameisensäureesters (bis  $82^\circ$ ) unter Benutzung eines langen Hempel-Rohrs, Erkaltenlassen, Zugabe von etwas Wasser, Ausäthern, Trocknen des Auszugs über Kaliumcarbonat, Abdestillieren des Äthers

und Fraktionieren. Benzaldehyd war nicht mehr vorhanden, alles versiedete bis auf einen minimalen Rückstand bei 217—223°. Die Menge des bei dieser Temperatur aufgefangenen Acetals betrug 62 g oder 97 % der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen wurde statt des Salmiaks eine Spur konzentrierter wäßriger Salzsäure (0.15 ccm, entsprechend 0.06 g HCl) zugefügt, wobei die Temperatur von selbst sofort auf 48° stieg. Nach ganz kurzem Aufkochen auf dem Wasserbad wurde rasch abgekühlt und, um die weitere Einwirkung der Salzsäure abzuschneiden, mit ein paar Tropfen alkoholischen Kalis eben alkalisch gemacht<sup>1)</sup>. Die weitere Verarbeitung geschah wie oben und ergab 63 g = 99 % der Theorie.

Ein dritter Versuch mit 0.3 g Eisenchlorid und ein vierter mit 0.3 g saurem Kaliumsulfat lieferten 96 bzw. 94 % der berechneten Menge. Auch hier wurde nur ganz kurze Zeit erwärmt.

2. Furfurol. Aus 9.6 g desselben wurden nach 3-stündigem Kochen der Mischung mit 0.25 g Salmiak 16.5 g Acetal (aufgefangen bei 180—195°, Hauptsdp. 189—191°) erhalten, entsprechend 97 % der Theorie.

3. Anisaldehyd. 13.6 g des Aldehyds lieferten nach kurzem Aufkochen der mit 0.07 ccm Salzsäure versetzten Mischung 20.2 g Acetal (96 % der Theorie) vom Sdp. 260—265° (263°).

4. Piperonal. Angewandt davon 15 g und als Kontaktmittel 0.07 ccm Salzsäure. Nach ganz kurzem Erwärmen war die Acetalisierung vollendet. Erhalten von Acetal (Sdp. 278—282°) 21.8 g = 97 % der Theorie.

5. Monobrom-zimtaldehyd. Die Acetalisierung dieses Aldehyds ist von meinen Mitarbeitern sehr häufig und mit großen Mengen ausgeführt worden, behufs nachheriger Verarbeitung des Acetals auf Phenylpropargylaldehyd. Auf je 211 g Bromzimtaldehyd, 163 g Orthoameisensäureester und 173 g Alkohol (3¾ Mol.) erwies sich die kleine Menge von 0.5 ccm konzentrierter Salzsäure als ausreichend. Die nach viertel- bis halbstündigem Erwärmen vorgenommene Aufarbeitung ergab 280 g Acetal (Sdp. 157—159° bei 12 mm Druck) = 98 % der Theorie.

6. Dibrom-propanal (Acrolein-bibromid). Der Zusatz eines Katalysators war in diesem Falle nicht nötig, da dem destillierten Bi-

---

<sup>1)</sup> In dieser Weise, mit Neutralisierung der Säure vor dem Abdestillieren des Alkohols, wurde auch in allen übrigen Fällen verfahren, wo stark wirkende saure Katalysatoren (Mineralsäuren, saures Kaliumsulfat usw.) zur Anwendung kamen. Namentlich bei den so äußerst leicht zersetzlichen Ketonacetalen ist dies notwendig.

bromid genügend viel Bromwasserstoff anhaftet, um die Acetalisierung zu bewirken. Der frisch destillierte Aldehyd wurde unter Abkühlung in eine Mischung von Alkohol (4 Mol.) und Orthoameisensäureester eingetragen, wobei darauf geachtet wurde, daß das Reaktionsgemisch sich nicht über  $+5^{\circ}$  erwärmte. Nach 24-stündigem Stehen wurde direkt im Vakuum destilliert. Die Operation ist, da wir das Acetal für die Darstellung des Propargylacetals brauchten, öfters in größerem Maßstab ausgeführt worden; so verarbeitete Hr. Dr. Ruder 1490 g Acroleinbibromid und gewann daraus 1900 g von dem Acetal, was einer Ausbeute von 96 % der Theorie entspricht.

## II. Acetalisierung von Ketonen.

1. Aceton. Angewandt 11.6 g Aceton (aus der Bisulfitverbindung), 32.5 g Orthoester, 27.6 g Alkohol und 1 g Salmiak. Damit von dem letzteren sich möglichst viel löse, wurde zunächst der Alkohol allein einige Zeit mit dem sehr fein gepulverten Salmiak gekocht; nach dem Erkalten wurden dann die anderen Bestandteile zugesetzt. Nach 8-tägigem Stehen wurde ziemlich viel Äther und so viel Eiswasser (letzteres mit ein paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht) zugegeben, als zur Auflösung des Salmiaks erforderlich war. Aus der abgehobenen und getrockneten ätherischen Schicht resultierten bei vorsichtiger Destillation (anfangs mit langem Hempel-Rohr) 21 g von rohem und  $17\frac{1}{2}$  g von reinem Acetonacetal, entsprechend 80 bzw. 66 % der Theorie.

2. Acetophenon. Als eine Mischung von Acetophenon (36 g), Orthoester (49 g) und Alkohol (42 g) mit 0.15 ccm Salzsäure versetzt wurde, stieg die Temperatur sehr bald auf ca.  $40^{\circ}$ ; der Geruch des Acetophenons verschwand und machte dem angenehm blütenartigen des Acetals Platz. Nach 16-stündigem Stehen wurde aus der zuvor mit einigen Tropfen alkoholischem Natriumäthylat alkalisch gemachten Flüssigkeit der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Ziemlich die ganze Menge (55 g = 94 % der Theorie) versiedete unter 23 mm Druck bei  $110-120^{\circ}$ , hauptsächlich bei  $114^{\circ}$ . Die Analyse (gefunden C 74.10 und H 9.34, berechnet C 74.23 und H 9.27) zeigte, daß völlig reines Acetophenonacetal entstanden war.

## III. O-Äthylierung von Ketonensäureestern und 1,3-Diketonen.

1. Aceton-oxalester. 16 g des Esters und 16.3 g Orthoameisensäureester wurden in 23 g Alkohol (5 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 1 g feingepulvertem Salmiak eine Woche lang unter gelegentlichem Durchschütteln stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit Äther verdünnt, von dem Salmiak abgesaugt, mit Wasser gewaschen

und schließlich so oft mit 10-prozentiger Sodalösung ausgeschüttelt, bis die durch etwas unverändert gebliebenen Acetonoxalester verursachte Eisenchloridreaktion nicht mehr zu bemerken war. Die getrocknete und von Äther und Alkohol befreite Flüssigkeit ging bei der Destillation im Vakuum (11 mm Druck) fast ohne Vor- und Nachlauf bei 127—129° über; die erhaltene Menge betrug 14 g = 87% vom Gewicht des Ausgangsesters. Die Analyse (gefunden C 57.78 und H 7.62, berechnet C 58.06 und H 7.53) zeigte, daß ganz reiner *O*-Äthyl-acetonoxalester,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , vorlag. Der Ester, ein wasserhelles Öl, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur langsam wieder schmilzt.

Während die vorerwähnte Behandlung (mit freiem Orthoester) ausschließlich den *O*-Äthylester entstehen läßt, wird bei der anderen Methode — Behandlung mit salzsaurem Formimidoester — ausschließlich das ein Molekül Alkohol mehr enthaltende Acetal des Acetonoxalesters,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>1)</sup>, gebildet. Auffallenderweise zeigt dieser Acetalester eine viel größere Beständigkeit als der  $\beta$ -Diäthoxybuttersäureester, indem er trotz seines hohen Siedepunkts (252—254°) fast ohne Zersetzung, d. h. ohne Alkoholabgabe destilliert werden kann.

2. Benzoyl-aceton. Angewandt 65 g des Diketons, 62 g Orthoester, 60 g Alkohol und 2 g Eisenchlorid. Das Kochen darf nur ganz kurze Zeit — 5 bis 10 Minuten — fortgesetzt werden; anderenfalls wird ein großer Teil des anfangs entstandenen *O*-Äthylderivats zu Acetophenon (und Essigester?) gespalten. Nach raschem Abkühlen wurde die Verarbeitung ganz ähnlich wie im vorigen Falle vorgenommen; nur daß das unverändert gebliebene Ausgangsmaterial statt mit Sodalösung mit Natronlauge extrahiert wurde. Die unter 13 mm Druck vorgenommene Destillation lieferte das *O*-Äthyl-benzoyl-aceton als wasserhelles, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 162—164° und dem spez. Gew. 1.058 bei 15°. Aus 65 g Benzoylacetone wurden 45 g erhalten.

Durch Mineralsäuren, sowie durch alkoholisches Kali wird dieses *O*-Äthylderivat leicht zu Benzoylacetone zurückverseift. Durch die sonstigen Umsetzungen konnte leicht nachgewiesen werden, daß der Körper die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$  besitzt; die *O*-Äthylierung

<sup>1)</sup> Die obigen Formeln gebe ich insofern mit Vorbehalt, als noch nicht nachgewiesen ist, daß die Acetalisierung bzw. *O*-Äthylierung wirklich, wie oben angenommen, an dem  $\alpha$ -Carbonyl und nicht etwa an dem  $\gamma$ -Carbonyl stattgefunden hat. Die gegebenen Formeln halte ich indeß für die wahrscheinlicheren.

findet also in der Acetyl- und nicht in der Benzoylgruppe statt. Durch Behandlung mit Hydroxylamin wurde ein neues Phenyl-methyl-isoxazol vom Schmp. 42—43° erhalten, das gegenüber dem schon bekannten<sup>1)</sup> vom Schmp. 67° die Phenyl- und Methylgruppe in vertauschter Stellung enthält.

Die vorerwähnten Beispiele genügen wohl, zu zeigen, daß auch mit freiem Orthoameisensäureester die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone, sowie die *O*-Äthylierung der Ketonsäureester und Diketone in ganz vorzüglicher Weise bewirkt werden kann. Interessant ist, eine wie geringe Menge des Kontaktmittels ausreicht, um die Reaktion auszulösen und bis zum Ende ablaufen zu lassen. Außer den bei den obigen Versuchen benutzten Katalysatoren — Mineralsäuren, Salmiak, Eisenchlorid, Monokaliumsulfat — sind noch viele andere angewandt und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit eingehend studiert worden. Erheblich schwächer als die Mineralsäuren wirken die organischen Säuren: verhältnismäßig stark noch Oxalsäure, viel schwächer schon Ameisensäure, sehr schwach Essigsäure<sup>2)</sup>. Die eigentümliche Beobachtung, daß auch auf Zusatz von etwas Wasser zu der Mischung von Aldehyd, Alkohol und Orthoester Acetalisierung in kleinerem Betrage erfolgt, ist wohl so zu deuten, daß ein Teil des Orthoesters mit dem Wasser zu freier Ameisensäure zerfällt und diese dann als Katalysator auftritt. Ähnlich wie Salmiak, aber erheblich stärker, wirken Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat (letzteres wohl wegen der größeren Löslichkeit in Alkohol); dem Salmiak ähnlich verhalten sich die Chlorhydrate von Mono-, Di- und Triäthylamin; absolut ohne katalytischen Effekt sind Tetraäthylammoniumchlorid und -jodid. Sehr starke Wirkung übt salzsaures Pyridin aus; noch mit der winzigen Menge von 0.0005 g konnten 12 g Benzaldehyd bei 10-stündigem Kochen der Mischung zu ca. 50 % acetalisiert werden. Von Metallsalzen wirken stark Eisenchlorid, Zinkchlorid und Magnesiumchlorid, also solche Metallchloride, die zur Bildung basischer Salze neigen; ganz wirkungslos sind die Chloride und Jodide der Alkalimetalle. Interessant ist die ziemlich starke Wirksamkeit von Calciumchlorid und neutralem Kaliumsulfat gegenüber der Wirkungslosigkeit von Bariumchlorid und Natriumsulfat.

<sup>1)</sup> Claisen und Lowman, diese Berichte **21**, 1150 [1888].

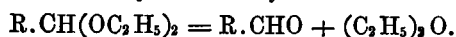
<sup>2)</sup> Daß die der Acetalbildung vergleichbare Esterbildung auch ohne Zusatz eines Katalysators erfolgt, dürfte nach Obigem darauf zurückzuführen sein, daß die zu esterifizierende organische Säure schon an sich einen Katalysator darstellt. Der Zusatz der Mineralsäure bei den Esterifikationen würde also nur die Bedeutung haben, daß dem schon vorhandenen schwachen Katalysator, der organischen Säure, ein stärkerer, die Mineralsäure, zugesellt wird.



Über diese ganzen Verhältnisse soll später eingehend berichtet werden. Nur auf einen Punkt möchte ich in Kürze noch hinweisen, da derselbe von praktischer Wichtigkeit ist. Als ich und meine Mitarbeiter das hier beschriebene Verfahren zu benutzen begannen, waren die Ausbeuten zuerst nichts weniger als gut, und sie wechselten auch in einer Weise, die wir uns damals nicht recht zu erklären vermochten. Sonst pflegen doch derartige Umsetzungen bei fortgesetzter Zeitdauer einem Endzustand zuzustreben, der entweder in dem völligen Ablauf der Reaktion oder — wie bei der Esterifikation — in der Erreichung des durch die vorhandenen Bedingungen gegebenen Gleichgewichts besteht. Damit hat es sein Bewenden, durch Einwirkung über diese Zeit hinaus wird an dem schließlich erreichten Zustand nichts geändert. In unserem Falle aber zeigte sich, daß zwar in der ersten Zeit die Umsetzung stetig voranschritt, in der Regel so weit, bis annähernd das theoretische Quantum Acetal entstanden war; aber bei Überschreitung dieses Zeitpunktes nahm die Ausbeute wieder ab. Wir hatten Fälle, wo nach 5 Minuten langem Kochen die berechnete Menge, nach mehrtägigem Kochen kaum mehr eine Spur von dem Acetal erhalten wurde. Ganz ähnlich, wenn bei gleich langer Dauer der Einwirkung die Quantität des Katalysators vermehrt wird. Saures Kaliumsulfat z. B., das zu 0.1 g angewandt ein gewisses Quantum Benzaldehyd zu ca. 50 % acetalisiert hatte, gab in der größeren Menge von 1 g nur noch 28 % Acetal und in der sehr großen von 10 g gar kein Acetal mehr. Salzsäure lieferte, zu

0.00015 g HCl angewandt	9 g Acetal,	
0.0015 » » »	60 » »	
0.015 » » »	80 » »	(Maximum),
0.03 » » »	55 » »	

An Stelle des verschwundenen Acetals findet sich dann wieder der freie Aldehyd vor. Es setzt also unter dem Einfluß desselben Katalysators, der die Acetalisierung bewirkt, nach Ablauf der letzteren (oder manchmal vielleicht schon während derselben) eine zweite Reaktion ein, die das entstandene Acetal zerstört und in den Aldehyd zurückverwandelt. Welcher Art diese zweite Reaktion ist, wurde noch nicht festgestellt; selbstverständlich kann es nicht die Umkehr der ersten Reaktion, sondern muß irgend ein anderer Vorgang sein; am ersten wäre wohl an eine Spaltung des Acetals in Aldehyd und Äthyläther zu denken:



Jedenfalls sieht man aus dem Gesagten, daß man, um das Maximum der Ausbeute zu erzielen, an eine bestimmte Quantität des Katalysators bzw. an eine bestimmte Zeitdauer der Reaktion gebunden

ist, die weder überschritten noch vermindert werden darf, soll die Ausbeute nicht geschmälert werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, nicht die stärksten Katalysatoren, sondern die milder wirkenden zu benutzen und die geeignete Zeitdauer durch einen Vorversuch auszumitteln. In manchen Fällen kann übrigens der Fortschritt und das Ende der Acetalisierung gut aus gewissen physikalischen Änderungen erkannt werden, z. B. aus der Änderung und dem schließlichen Konstantwerden des Kochpunktes der am Rückflußkühler siedenden Mischung. Doch soll auf diese Methoden, die noch in der Bearbeitung begriffen sind, erst bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

Wenn man sich zum Ziele setzt, die Beeinflussung einer Reaktion durch eine Reihe von Katalysatoren zu studieren, so ist es natürlich das Erste, festzustellen, daß ohne diese Katalysatoren die Reaktion entweder gar nicht oder doch mit viel geringerer Geschwindigkeit stattfindet. Die diesbezüglichen, gleich zu Beginn meiner Arbeit angestellten Versuche hatten ergeben, daß weder Benzaldehyd, noch Aceton, noch Acetophenon beim Zusammenstehen mit Alkohol und Orthoameisensäureester oder beim Erwärmen damit auf dem Wasserbade irgendwie verändert werden. In vollem Widerspruch mit diesen Erfahrungen behauptet nun Arbusow<sup>1)</sup>, daß Aceton und Acetophenon schon durch Alkohol und Orthoameisensäureester allein (also ohne Zusatz eines Kontaktmittels) und zwar bereits in der Kälte glatt acetalisiert werden. Damit wäre natürlich die völlige Zwecklosigkeit einer Untersuchung, die mich viele Jahre beschäftigt hat, nachgewiesen. Ich habe nicht gesäumt, die Versuche des russischen Forschers zu wiederholen, und teile mit, was sich dabei ergeben hat.

1. Versuch mit Aceton. Die Mischung von Aceton, Alkohol und Orthoester wurde in dem von Arbusow angegebenen Verhältnis bereitet und 5 Tage lang stehen gelassen. Von einer Erhitzung, wie sie nach Arbusow bald eintreten soll, wurde nicht das Mindeste bemerkt; im Gegenteil fand während des Zusammenmischens Temperaturniedrigung um mehrere Grade statt<sup>2)</sup>. Als nach dieser vorübergehenden Abkühlung die Flüssigkeit wieder gewöhnliche Tempe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3301 [1907].

<sup>2)</sup> Dieselbe ist dadurch verursacht, daß, wie ich feststellte, Aceton sich mit Alkohol unter Temperaturniedrigung mischt. Beim Zusammengeben von 11.6 g Aceton und 9.2 g Alkohol (äquimolekulare Mengen) wurde ein Temperaturfall von 22° auf 16<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° beobachtet. Ebenso verhält sich Acetophenon, sowie Benzaldehyd. Mit Wasser dagegen mischt sich Aceton unter Erwärmung. Ich werde auf diese in mancher Hinsicht interessanten Verhältnisse noch bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

ratur erlangt hatte, wurde sie noch 12 Stunden lang beobachtet und festgestellt, daß die Temperatur sich während dieser Zeit auch nicht um  $\frac{1}{10}$  Grad über die der Umgebung erhob. So wenig wie Erwärmung konnte die von Arbusow behauptete Volumenkontraktion konstatiert werden; das Volumen blieb sich während der 5 Tage absolut gleich<sup>1)</sup>. Um sicher zu gehen, daß nach Ablauf dieser Zeit die Reaktion noch nicht erfolgt war, wurde ein Glasstab, dem eine minimale Menge Schwefelsäure anhaftete, in die Flüssigkeit eingeführt. Sofort stieg die Temperatur auf 50°, und nun trat auch aufs intensivste der vor dem nicht vorhandene Pfefferminzgeruch des Aceton-acetals hervor. Damit war sicher nachgewiesen, daß vorher die Acetalisierung nicht stattgefunden hatte.

2. Versuch mit Acetophenon. Ein genau nach den Angaben von Arbusow angestellter Versuch ergab statt der von ihm erhaltenen vorzüglichen Ausbeute von 93 % der Theorie kaum eine Spur von dem Acetal. Wenn letzteres entstanden wäre, so hätte die ihm entsprechende Menge von gewöhnlichem Ameisenester vorhanden sein müssen. Statt dessen gingen bei der mit einem langen Dephlegmator vorgenommenen Destillation die ersten Tropfen bei 79° über. Nach Abtrennung des Alkohols versiedete der Rest gänzlich bei 140–203° (Siedepunkt des Acetophenons 202°). Ein Kontrollversuch mit denselben Mengen und gleichlanger Einwirkungszeit und dem einzigen Unterschied, daß der Mischung eine Spur Salzsäure zugesetzt worden war, lieferte die theoretische Menge von Acetophenonacetal.

Wie jetzt Arbusow, so glaubte vor Jahren auch einer meiner Mitarbeiter gefunden zu haben, daß die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen schon durch Alkohol und Orthoameisensäureester allein, also ohne Zusatz eines Kontaktmittels, bewirkt werden könne. Ich empfahl dem Herrn, den Alkohol, den er zu seinen Versuchen benutzt hatte, vor weiterer Verwendung über Natrium zu destillieren; nachdem das geschehen war, hörten die Acetalisierungen mit einem Male auf. Alkohol absorbiert aus der Laboratoriumsluft sehr begierig saure Dämpfe und kann von diesen durch bloße Destillation (Arbusow betont die An-

---

<sup>1)</sup> Diese Angabe Arbusows über eine statthabende Volumkontraktion ist mir in jeder Hinsicht rätselhaft. Denn auch nachdem man die Reaktion durch Zusatz von etwas Mineralsäure hat ablaufen lassen, findet sich das Volumen kaum verändert. Es muß also die Summe der Molekularvolumina der entstandenen Produkte der der Ausgangsprodukte annähernd gleich sein. Ich kann mir die Beobachtung von Arbusow nicht anders erklären, als daß ihm bei der stattgefundenen Erhitzung ein Teil des Acetons und Alkohols verdampft ist.

wendung frischdestillierten Alkohols) nicht befreit werden. Ich bin sicher, daß Arbusow, wenn er sich den Alkohol in der obigen Weise entsäuert, keine Acetalisierungen mehr bei Abwesenheit eines Kontaktmittels beobachten wird.

## 561. J. v. Braun: Die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Wenn ein mit seinen drei Valenzen an Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom mit Bromcyan zusammentrifft, so findet nach meinen bisherigen Untersuchungen die Reaktion, wenn überhaupt, immer so statt, daß von den drei vorhandenen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen eine aufgelöst und durch die Stickstoff-Cyan-Bindung ersetzt wird. Dies gilt sowohl für tertiäre offene, wie für tertiäre ringförmige Basen. Für letztere folgt natürlich, daß unter allen Umständen eine Ringbindung aufgelöst werden muß, wenn der Stickstoff mit allen seinen Valenzen im Ring verankert ist. Daß dies beim Chinolin der Fall ist, fand ich ganz am Anfang meiner Untersuchungen über das Verhalten tertiärer Basen gegen Bromcyan<sup>1)</sup>, und daß auch das Pyridin primär wahrscheinlich zu dem gebromten Cyankörper  $\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CN}$  (welcher allerdings als solcher nicht isoliert werden konnte) aufgespalten wird, geht aus den einige Jahre später von König<sup>2)</sup> ausgeführten Versuchen hervor.

Abgesehen von diesen Fällen einer Ringsprengung durch Bromcyan lassen sich von vornherein noch andere, zahlreichere Fälle voraussehen, und zwar gründet sich diese Voraussicht auf die Gesetzmäßigkeit, die bezüglich der Leichtigkeit des Austausches von *N*-Alkylen gegen Cyan ermittelt worden ist. Der Ablösung der verschiedenen Alkylreste vom Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion wird nämlich, wie die zahlreichen Versuche<sup>3)</sup> gezeigt haben, ein in weiten Grenzen variierender Widerstand entgegengebracht, welcher erstens von der Größe und Verzweigung dieser Reste abhängt, und zwar im

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1438 [1900]. Die ausführliche Beschreibung des Verhaltens von Chinolin zu Bromcyan, über das ich damals nur kurze Andeutungen gemacht habe, soll demnächst veröffentlicht werden.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 105; **70**, 19 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 1439, 2728 [1900]; **35**, 1279 [1902].