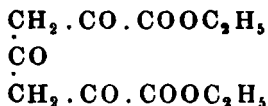
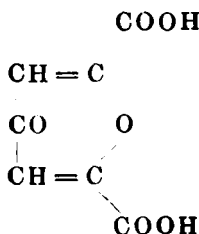


zu dem Acetondiozaläther:



zu gelangen. Dieser letztere Körper müsste durch Wasserentziehung leicht in Chelidonsäure:



überführbar sein, womit dann ein neuer und bequemer Ausgangspunkt für die Synthese der Körper der Pyron- und Pyridongruppe gewonnen sein würde¹⁾.

462. L. Claisen und L. Fischer: Ueber den Benzoylaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$.

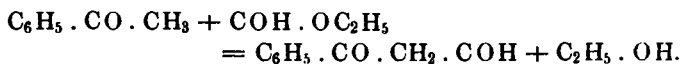
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Schon in einer früheren Arbeit wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, die zwischen Säureäthern und Ketonen stattfindenden Umsetzungen auch auf den Acetaldehyd zu übertragen und so zu Ketoaldehyden von der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ zu gelangen. Nachdem zahlreiche Versuche, aus Benzoäther und Acetaldehyd einen solchen Ketoaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ zu erhalten, an der Unbeständigkeit des Aldehyds gegen Natriumäthylat gescheitert, ist es uns schliesslich gelungen, auf einem anderen Wege,

¹⁾ Die Einwirkung von Oxaläther auf Ketone lässt sich nicht bloss durch Natriumäthylat, sondern in manchen Fällen (wie beispielsweise beim Acetophenon) auch schon durch saure Condensationsmittel wie Schwefelsäure und dergl. bewirken. Weitere Versuche darüber möchten wir uns vorbehalten.

durch Einführung des Formylrestes in das Acetophenon, also durch Behandlung dieses Ketons mit Ameisenäther und Natriumäthylat, die gewünschte Verbindung darzustellen:



Löst man Natrium (1 Atom) in der zwanzig- bis dreissigfachen Menge Alkohol und fügt hierzu unter Eiskühlung Acetophenon (1 Mol.) und Ameisenäther (gleichfalls 1 Mol.), so scheidet sich nach längerem Stehen ein weisser, körnig-krystallinischer Niederschlag ab, der im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylaldehyds besteht. Das Salz ist in Wasser löslich; fügt man zu dieser Lösung Essigsäure, so scheidet sich der Aldehyd als farbloses oder schwach gelb gefärbtes, übrigens ziemlich leicht veränderliches Oel ab. Derselbe verhält sich im Wesentlichen wie die schon bekannten Diketone $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{CO} \cdot \text{R} \end{smallmatrix}$; mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung; mit Kupferacetat liefert er einen hellgrünen, aus feinen Nadelchen bestehenden, voluminösen Niederschlag, der bald dichter wird und sich in einen dunkelgrün gefärbten Niederschlag von glitzernden, flachen Prismen verwandelt.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes zeigte, dass in der That die erwartete Kupferverbindung $(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$ vorlag:

	Gefunden	Berechnet
C	60.11	60.47 pCt.
H	4.74	3.92 »
Cu	17.36	17.69 »

Charakteristisch für diesen Aldehyd ist die Leichtigkeit, mit welcher er sich mit primären, aromatischen Basen, wie Anilin, Toluidin oder Naphtylamin zu anilidartigen (dem Benzalanilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsprechenden) Verbindungen



vereinigt. Löst man die Natriumverbindung in Wasser und fügt dazu die Lösung irgend eines Anilinsalzes, so erstarrt die Mischung sofort zu einem gelben, krystallinischen Brei, den man absaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Verbindung scheidet sich dann beim Erkalten in kurzprismatischen oder blättchenartigen Krystallen von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt $140-141^\circ$ ab. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden, mit der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}(:\text{NC}_6\text{H}_5)$ übereinstimmenden Werth:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$
N	6.53	6.28 pCt.

Das Paratoluidid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NC_7H_7)$, in ähnlicher Weise dargestellt und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, bildet intensiv gelbgefärbte Kryställchen; die Verbindung schmilzt, nicht ganz scharf, bei $160-163^\circ$.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}NO$
C	81.13	81.01 pCt.
H	6.76	6.33 »

Das β -Naphtalid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NC_{10}H_7)$, bildet kleine, bronzefarbene, bei $180-182^\circ$ schmelzende und in fast allen Lösungsmitteln schwer lösliche Kryställchen.

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{13}NO$
C	83.41	83.52	83.52 pCt.
H	5.90	5.91	5.49 »

Nachdem C. Beyer ¹⁾ vor Kurzem gezeigt, dass die Anilide der β -Diketone in Chinolinbasen überführbar sind, lag es nahe, auch bei diesen Verbindungen die entsprechende Umwandlung zu versuchen. Wie das Anilid des Benzoylacetons γ -Phenylchinaldin liefert, so hätte man aus dem Anilid des Benzoylaldehyds die Bildung des wegen seiner Beziehungen zu den Chininbasen interessanten γ -Phenylchinolins erwarten dürfen. Einige Versuche, die Hr. Dr. Beyer in dieser Richtung anzustellen die Freundlichkeit hatte, haben indess nicht zu dem erwarteten Resultat geführt, indem weder durch Erhitzen des Anilids für sich noch mit concentrirter Schwefelsäure die erwartete Chinolinbase erhalten werden konnte. Durch trockene Destillation des Anilids wurde ein anfangs flüssiges, nachher erstarrendes Destillat erhalten, das zum grössten Theil aus unverändertem Anilid bestand. Weitere Versuche über diesen Gegenstand wünscht sich Hr. Dr. Beyer vorzubehalten.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1767.