

31. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Durch eine ganze Reihe von Versuchen wurde festgestellt¹⁾, dass primäre oder secundäre Amine ein Molekül irgend eines Aldehyds mit zwei Molekülen eines Körpers vom Typus des Acetessigesters zu condensiren vermögen.

Bringt man zum Beispiel ein Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Acetessigester zusammen und setzt bei Zimmertemperatur geringe Mengen einer primären oder secundären Base (für gewöhnlich Diäthylamin oder Piperidin) hinzu, so erhält man unter Wasserabspaltung Benzylidendiacetessigester.

Bei einem solchen Versuche zur Darstellung des Esters, welchen W. Renner zufällig unter Abkühlung mit starker Kältemischung anstellte, schied sich anstatt des Benzylidendiacetessigesters ein Körper von den Eigenschaften des Benzylidenacetessigesters ab; das zweite Molekül Acetessigester war dabei ausser Reaction geblieben. Eine Wiederholung des Versuches mit gleichen Molekülen Benzaldehyd und Acetessigester zeigte, dass man den Benzylidenacetessigester in fast quantitativer Ausbeute erhält, wenn man nur für andauernde Kühlung mit guter Kältemischung Sorge trägt.

Zur Darstellung des Esters mischt man 100 g (1 Mol.) Acetessigester mit 82 g (1 Mol.) Benzaldehyd, kühlt das Gemisch mit Kältemischung (Eis und Kochsalz) bis auf mindestens -5° und fügt alsdann 1 g Piperidin, welches man zuvor zweckmässig mit 2 g Alkohol verdünnt hat, allmählich hinzu, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur des Condensationsgemisches nicht über -5° steigt. Wenn alles Piperidin eingetragen ist, kühlt man noch 12—24 Stunden andauernd unter -5° ab. Schon nach etwa einer Stunde macht sich die Reaction durch eingetretene Trübung (Wasserabscheidung) bemerkbar, und nach 12—24 Stunden erstarrt gewöhnlich die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Benzylidenacetessigester, den man, nach dem Zerdrücken in einer Reibschale, absaugt. Aus der Mutterlauge, die übrigens nur in geringer Menge erhalten wird, scheidet sich noch mehr Benzylidenacetessigester ab, wenn man sie unter erneutem Zusatz von wenig Piperidin in die Kältemischung zurück stellt. Im Ganzen wurden aus 100 g Acetessigester 160 g Benzylidenacetessigester — entsprechend 95 pCt. der theoretischen Ausbeute — erhalten.

Der so gewonnene Benzylidenacetessigester schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei $60-61^{\circ}$ und ist im Uebrigen vollkommen identisch mit dem nach Claisen's Methode dargestellten Producte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 25. Diese Berichte 27, 2345.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$.

Procente: C 71.61, H 6.42.

Gef. » » 71.51, » 6.55.

Condensirt man bei Zimmertemperatur, oder kühlt man nur 4—5 Stunden mit Kältemischung und lässt dann bei Zimmertemperatur stehen, so liefert selbst ein Gemenge von einem Molekül Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd den Benzylidendiacetessigester, indem ein Theil des Benzaldehyds alsdann ausser Reaction bleibt.

Nach den vorliegenden Versuchen kann man die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester durch Diäthylamin oder Piperidin ganz nach Belieben leiten: Bei niederer Temperatur (unter -5°) tritt ein Molekül Benzaldehyd mit einem Molekül Acetessigester in Reaction, während bei einer Temperatur, die nur $20-30^{\circ}$ höher liegt, ein Molekül Benzaldehyd sich mit zwei Molekülen Acetessigester condensirt.

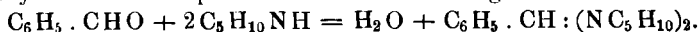
Es hat den Anschein, als ob in beiden Fällen stets erst Benzylidenacetessigester gebildet wird, der aber bei höherer Temperatur sich sofort mit noch nicht in Reaction getretenem Acetessigester zum Benzylidendiacetessigester in bekannter Weise zusammenlagert, während bei niederer Temperatur diese Zusammenlagerung ausbleibt.

Die beschriebene Methode zur Darstellung des Benzylidenacetessigesters hat vor der bekannten, von Claisen herrührenden, den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und übertrifft sie auch in Bezug auf Ausbeute.

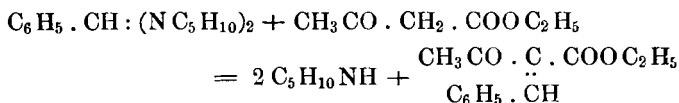
Später werde ich über eine grosse Zahl ähnlicher Condensationen berichten, welche zeigen, dass die verschiedensten Aldehyde — wie früher mit zwei Molekülen eines Körpers vom Typus des Acetessigesters — nun auch mit einem Molekül eines solchen Körpers durch die erwähnten Amine condensirt werden können, und oft selbst bei solchen Aldehyden, deren Eigenschaften verbieten, die Condensation nach Claisen's Methode mittels Salzsäure vorzunehmen.

Auch mit der Aufklärung des Chemismus der condensirenden Wirkung der Amine bin ich zur Zeit beschäftigt. Von den bis jetzt erhaltenen Resultaten sei nur kurz mitgetheilt, dass die von verschiedenen Seiten zum grossen Theil früher schon untersuchten Condensationsproducte der Aldehyde mit primären und secundären Aminen eine Rolle dabei spielen.

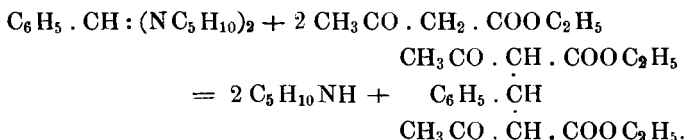
Bei der Condensation von Benzaldehyd mit Acetessigester durch Piperidin findet beispielsweise zunächst eine Vereinigung des Benzaldehyds mit dem Piperidin nach der Gleichung statt:



Das so gebildete Benzylidenbispiperidin reagirt, wie Versuche zeigten, mit Acetessigester in der Weise, dass das Benzyliden mit zwei beweglichen Wasserstoffatomen des Acetessigesters seinen Platz austauscht und zwar bei niedriger Temperatur nach der Gleichung:



und bei höherer Temperatur (wenigstens im Effect) nach der Gleichung:



Wie man sieht, wird das Piperidin bei der Reaction stets zurückgebildet. Das erklärt, weshalb wenig Piperidin (bis zu $\frac{1}{100}$ Molekül) grosse Mengen Aldehyd und Acetessigester zu condensiren vermag.

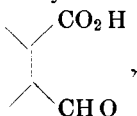
Später werde ich auch über diese und ähnliche Versuche eingehende Mittheilung machen.

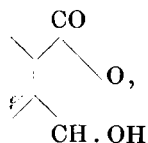
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

32. C. Liebermann: Zur Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das ausgezeichnete Beispiel von Tautomerie, welches die beiden zugänglichsten *o*-Aldehydsäuren, die Opian- und Phtalaldehydsäure

darbieten¹⁾, indem sie bald als wahre Aldehydsäuren, ,

bald als Oxyphthalide, , reagiren, war für mich die Ver-

anlassung, einige der neuerdings bekannt gewordenen Aldehydreagentien an ihnen zu probiren.

¹⁾ Darüber siehe auch die Arbeiten von Liebermann, Liebermann u. Kleemann, Bistrzycki, Wegscheider, Racine, Allendorff u. A.