

später in Gemeinschaft mit van Deventer, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen den gleichen Vorgang zum Gegenstand einer sehr interessanten Studie gemacht. Er zeigt darin, dass der Uebergang des Racemats in die Tartrate und umgekehrt der Bildung gewisser Doppelsalze, z. B. des Astrakanits, ganz analog ist, dass er ferner auch dem Uebergang des Glaubersalzes in das wasserärmere Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verglichen werden kann und dass die sogenannte Umwandlungstemperatur sich dilatometrisch sehr genau ermitteln lässt. Aber in allen von Hrn. van't Hoff behandelten Fällen spielt das Krystallwasser eine wesentliche Rolle. Das Natrium-Ammonium-racemat hat mit der Formel $(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{NaNH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ einen erheblich niedrigeren Wassergehalt als die beiden Natrium-Ammoniumtartrate $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Derselbe Gegeusatz zeigt sich zwischen Astrakanit $(\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und den beiden Componenten, Glaubersalz und Magnesiumsulfat.

Bei dem Methyl-Mannosid liegen die Verhältnisse aber viel einfacher; denn sowohl die racemische, wie die beiden optisch activen Formen enthalten kein Krystallwasser, und der wechselseitige Uebergang beider Systeme in einander wird hier durch den einfachen Ausdruck



dargestellt. Die Umwandlungstemperatur, welche zwischen 8° und 15° liegen muss, haben wir nicht genauer festgestellt.

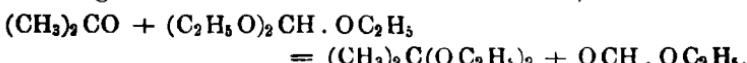
Bemerkenswerth ist, dass auch hier, wo das Krystallwasser nicht mitwirkt, das racemische System bei höherer Temperatur und deshalb wahrscheinlich unter Wärmeverbrauch entsteht. Dem würde auch die nicht unbeträchtliche Verminderung des specificischen Gewichts, welche bisher bei der Racemisirung nicht beobachtet wurde¹⁾, entsprechen.

548. L. Claisen: Ueber eine eigenthümliche Umlagerung.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 22. December.)

Vor Kurzem²⁾ theilte ich mit, dass die den Acetalen correspondirenden Orthoäther der Ketone sich leicht aus den Ketonen durch Behandlung mit Orthoameisenäther darstellen lassen, z. B.:

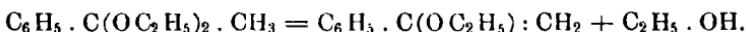


¹⁾ Vgl. Liebisch, Ann. d. Chem. 286, 140.

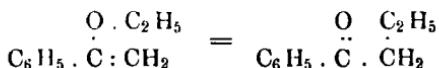
²⁾ Diese Berichte 29, 1005.

Es findet dabei ein Austausch des Ketonsauerstoffs gegen zwei Aethoxygruppen des Orthoameisenäthers statt.

Diese Reaction habe ich nun auch auf das Acetophenon angewandt und daraus mit fast quantitativer Ausbeute (750 g aus 600 g Acetophenon) den Ketonorthoäther, $C_6H_5 \cdot C(O\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, erhalten. Im Vacuum ist dieser Körper unzersetzt destillirbar (Siedepunkt 107° bei 17 mm Druck). Unter gewöhnlichem Luftdruck kochend, verliert er ein Molekül Alkohol und geht in Isoacetophenonäthyläther¹⁾, $C_6H_5 \cdot C(O\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH}_2$, über, ein kohlenwasserstoffartig riechendes Öl vom Siedepunkt 209°:



Bei geringem Ueberhitzen, z. B. wenn man ihn unter 2 Atmosphären Druck einige Stunden sieden lässt, lagert dieser letztere Aether sich in Phenylpropylketon um; die Aethylgruppe wandert dann vom Sauerstoff an den Kohlenstoff, aus O-Aethylisoacetophenon wird C-Aethylacetophenon gebildet:



In entsprechender Weise wurde aus dem Acetophenonorthodimethyläther, $C_6H_5 \cdot C(O\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3$, Phenyläthylketon und aus dem Orthodipropyläther Phenylbutylketon erhalten.

Noch sei bemerkt, dass, entgegen der Angabe in meiner letzten Mittheilung, auch Benzophenon bei der Behandlung mit Orthoameisensäuremethyl- und -äthyläther leicht in die beiden Orthoäther, $C_6H_5 \cdot C(O\text{CH}_3)_2 \cdot C_6H_5$ (Schmelzpunkt 107°), und $C_6H_5 \cdot C(O\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot C_6H_5$ (Schmelz. 52°), übergeht²⁾.

Mit Anilin reagiren die Ketonorthoäther beim Kochen unter ziemlich glatter Bildung der Ketonanilide, $R_2C : N \cdot C_6H_5$. Das Anilid des Acetons, $\text{CH}_3 \cdot C(NC_6H_5) \cdot \text{CH}_3$, ist flüssig und siedet bei 195°, das Anilid des Acetophenons, $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5) \cdot \text{CH}_3$, ist kry stallinisch (Schmp. 41°) und siedet unzersetzt um 310°.

Aus Brenztraubensäure wurden durch Vermittlung des Aethylorthoformiats die folgenden Verbindungen erhalten:

1) α -Diäthoxypropionsäureäther, $\text{CH}_3 \cdot C(O\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot COOC_2\text{H}_5$; ölig, Sdp. 191°; geht durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid glatt über in

2) α -Aethoxyacrylsäureäther, $\text{CH}_2 : C(O\text{C}_2\text{H}_5) \cdot COOC_2\text{H}_5$; Verseifung dieses bei 180° siedenden Körpers ergiebt

¹⁾ Ueber Darstellung desselben Körpers aus der *o*-Aethylbenzoylessigsäure, $C_6H_5 \cdot C(O\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 29, 1006.

²⁾ Vergl. auch Chem. Soc., Proceed. Sess. 1895—1896, S. 117.

3) α - Aethoxyacrylsäure, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$: seideglänzende Nadeln vom Schmp. 62° .

Auffallender Weise ist diese α -Aethoxyacrylsäure völlig verschieden von der krystallinischen, bei 108° schmelzenden Säure, welche Otto¹⁾ aus $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Merz²⁾ aus $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure erhielten, und welche nach Ansicht der genannten Forscher ebenfalls α -Aethoxyacrylsäure, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, sein soll. Ueber die Richtigkeit der Formel meiner Säure kann kein Zweifel obwalten, da sie mit verdünnten Mineralsäuren Brenztraubensäure regenerirt. Sind die Angaben von Merz und von Otto richtig, woran ich vor Wiederholung ihrer Versuche nicht zweifeln darf, so liegt hier ein sehr interessanter Isomeriefall vor, der nach den heutigen Anschauungen kaum zu deuten ist.

Ausnehmend glatt reagiren mit Orthoameisenäther alle Aldehyde, sowohl solche der Fettreihe (Acetaldehyd, Acrolein), wie auch die aromatischen (Benzaldehyd, Furfurol, Zimmtaldehyd). Acrolein gibt nach Versuchen von Hrn. Levy, unter gleichzeitiger Alkoholanlagerung, das Acetal³⁾ $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Crotonaldehyd die entsprechend zusammengesetzte Verbindung³⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Aus Acroleinbibromid erhielt Hr. Levy das Acetal des Bibrompropionaldehyds, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und vermochte dieses durch Bromwasserstoffabspaltung in das in mehrfacher Hinsicht interessante Acetal des Propargylaldehyds, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, zu verwandeln. In ähnlicher Weise wurde vom Monobromzimmtaldehyd aus das Acetal des Phenylpropargylaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und daraus der Phenylpropargylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHO}$, gewonnen.

Nach verschiedenen Richtungen hin werde ich die hier ange deuteten Reactionen weiter verfolgen und nach Abschluss der Untersuchung eingehend darüber berichten.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1108.

²⁾ Merz, Inauguraldissertation, München 1889.

³⁾ Man vergl. auch Americ. Chem. Journ. 12, 522 und 524.