

heißem Wasser behandelt und das klare Filtrat im Vakuum eingedunstet. Die hierbei erhaltene Masse wurde mehrmals mit größeren Mengen reinen Äthers ausgekocht und die erhaltenen ätherischen Lösungen auf ein kleines Volumen eingengt. Bald schieden sich schöne Krystalle aus, die bei mehrmaligem Umlösen aus Äther bei 173–174° schmolzen. Der Misch-Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung mit 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin lag bei 174–175°.

Die Oxydation des Iso-corybulbin-äthyläthers, der aus 0.16 g Iso-corybulbin durch Behandeln mit Nitroso-äthylurethan hergestellt worden war, erfolgte in der gleichen Weise und ergab eine kleine Menge einer bei 192–193° schmelzenden Substanz. Der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit 6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin vom Schmp. 195° lag bei 193–194°. Dagegen ergab der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit dem synthetischen 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin eine starke Depression.

#### 234. D. Vorländer, Ernst Fischer und Karl Kunze: Über 5-Phenyl-pentadienal-(1) und 7-Phenyl-heptatrienal-(1).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. April 1925.)

Durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd<sup>1)</sup> haben wir den bisher unbekanntenen Aldehyd der Cinnamenyl-acrylsäure  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CHO$ , das 5-Phenyl-pentadienal-(1), und durch weitere Kondensation dieses Aldehyds mit Acetaldehyd den nächst höheren Aldehyd  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CHO$ , das 7-Phenyl-heptatrienal-(1), dargestellt, den letzteren allerdings in nicht völlig reiner Form. Die Schwierigkeit der Synthese und Reindarstellung liegt darin, daß diese Aldehyde unter Bedingungen entstehen, unter denen sie immer teilweise verharzen (Einwirkung von Alkalilauge, Erhitzung bei der Vakuum-Destillation). Die Aldehyde verändern sich zuweilen schon während der Aufbewahrung bei Zimmertemperatur.

Das ölige Cinnamenyl-acrolein (Sdp. 160–162° bei 20 mm) gibt mit seiner Aldehydgruppe in normaler Weise Verbindungen mit Malonsäure, Aceton, Cyclohexanon und primären aromatischen Aminen; es eröffnet den Weg zum Studium von Kohlenstoffketten mit 3 und 4 aneinandergereihten C:C-Bindungen. Es läßt sich mit Silberoxyd fast quantitativ zu Cinnamenyl-acrylsäure oxydieren. Das schön krystallisierende, lichtempfindliche Kondensprodukt mit Aceton,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH:CH:CH.C_6H_5$ , gibt mit HCl ein dunkelblaues Hydrochlorid A, mit 2 Mol. Brom (in  $CHCl_3$ ) zunächst ein grünes Brom-Addukt A, dann mit überschüssigem Brom das farblose Dodekabromid B.

Der nächst höhere Aldehyd, das 7-Phenyl-heptatrienal-(1), ist in den zähflüssigen, höher siedenden Fraktionen enthalten (Sdp. 190–195° bei 16 mm); er liefert gut krystallisierende Verbindungen mit Anisidin, Phenetidin und *p*-Amino-azobenzol. Er reduziert ammoniakalische Silber-

1) vergl. Peine, B. 17, 2117 [1884]; Scholtz, B. 36, 853 [1903].

lösung, doch verharzt die entstehende Säure sehr bald, wahrscheinlich schon während ihrer Bildung.

In den höchst siedenden Ölen der Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd (Sdp. 215—230° bei 12 mm) befindet sich noch ein höher molekularer Aldehyd, der gelegentlich als stark enantiotrop krystallinisch-flüssige Phenetidin-Verbindung auftrat.

Die lineare Verkettung der Aldehyde ergibt sich mit Sicherheit aus den mit Verlängerung der Kette zunehmenden krystallinisch-flüssigen Eigenschaften der Abkömmlinge<sup>2)</sup>. Die folgende Zusammenstellung zeigt zugleich den Einfluß der Doppelbindungen auf die Färbungen. Bei den gelben Malonsäuren ist bemerkenswert, daß sie genau mit 2 Äquivalent Alkali völlig entfärbt werden; das Di-Silbersalz der rotgelben Phenyl-pentadienal-malonsäure (mit 3 C:C-Bindungen) sieht weiß aus.

Verbindung mit:	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$	$C_6H_5 \cdot [CH : CH]_2 \cdot CHO$	$C_6H_5 \cdot [CH : CH]_3 \cdot CHO$
<i>p</i> -Phenetidin . . . . .	nicht kr.-fl. <sup>3)</sup> Schmp. 109° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : gelb	mo. kr.-fl. Schmp. 134° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : orange	en. kr.-fl. Schmp. I 200°; II 171° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : orange-gelb
<i>p</i> -Anisidin . . . . .	nicht kr.-fl. Schmp. 120° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : gelb	mo. kr.-fl. Schmp. 143° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : orange	en. kr.-fl. Schmp. I 207°; II 165° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : gelb
<i>p</i> -Amino-azobenzol	nicht kr.-fl. Schmp. 141°	en. kr.-fl. Schmp. I 172°; II 167°	en. kr.-fl. Schmp. I 291°; II 250°
Aceton . . . . .	nicht kr.-fl. gelb; Schmp. 146° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : fuchsinrot	schwach mo. kr.-fl. orange; Schmp. 190° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : braun-violett	—
Cyclohexanon . . . . .	nicht kr.-fl. dunkelgelb; Schmp. 189° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : rot-violett	mo. kr.-fl. dunkel-orange; Schmp. 202° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : blau-violett	—
Malonsäure . . . . .	nicht kr.-fl. hellgelb; Schmp. 209° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : dunkelgelb	nicht kr.-fl. dunkelgelb; Schmp. 211° mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : gelb-braun	gelb-rote Krystalle (leicht verharzend) mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : braun.

### Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd.

Die Mischung von 20 g Zimtaldehyd, 130 ccm Äthylalkohol, 800 ccm Wasser und 30 g frisch destilliertem Acetaldehyd wurde mit 25 g 10-proz. Natronlauge versetzt und bei 15—18° 7—8 Tage geschüttelt<sup>4)</sup>. Die Mischung färbt sich bald gelb unter Abscheidung eines gelb-braunen Öls. Man neutralisiert nahezu mit verd. Schwefelsäure, übersättigt den letzten Rest der Lauge

<sup>2)</sup> Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

<sup>3)</sup> kr.-fl. = krystallinisch-flüssig; kr.-fest = krystallinisch-fest.

<sup>4)</sup> Bei warmer Sommertemperatur wurden die Ausbeuten an destillierbarem Öl sehr schlecht.

mit Essigsäure, kann dann den unveränderten Zimtaldehyd mit Wasserdampf abblasen (erhalten 5.3 g) oder auch das Gesamtöl (38 g) mit Äther aufnehmen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  trocknen; Vakuum-Destillation bei 20–25 mm Druck (Capillare mit  $\text{CO}_2$ -Gasstrom verbinden).

	Sdp.	Bad-Temp.	
I. Fraktion	125–145°	155–170°	5.5 (8.0)
II. „	145–170°	170–190°	6.5 (6.0)
III. „	170–190°	190–210°	3.0 (3.0)
IV. „	190–205°	210–225°	2.5 (2.8)
V. „	205–230°	225–250°	2.7 (3.5)
Rückstand, brauner Lack			16.5 (15.8)
			36.7 (36.1)

I besteht vorwiegend aus Zimtaldehyd (Sdp. 135–138°).

II hellgelbes Öl, dickflüssiger als I; geht hauptsächlich bei 160–162° über; enthält Cinnamenyl-acrolein neben Zimtaldehyd.

III dickflüssig, gelb; färbt sich an der Luft bräunlich; Gemisch von Cinnamenyl-acrolein, Phenyl-heptatrienal und anderen Umwandlungsprodukten,

IV gelbes, an der Luft bald bräunliches, sehr zähflüssiges Öl; geht hauptsächlich bei 200–203° über; enthält Phenyl-heptatrienal und Zersetzungsprodukte.

V bräunliches Öl; höhere Aldehyde und Zersetzungsprodukte.

Alle Fraktionen reduzieren heiße Fehlingsche Lösung und färben Fuchsin-Schweflige-Säure rot. Als wir versuchten, die Ausbeuten an höheren Aldehyden durch Verdopplung der Acetaldehyd-Menge (60 g) zu steigern (unter allmählichem Zusatz innerhalb einer Woche), war das Ergebnis annähernd das gleiche wie oben (g-Zahlen aus der Tabelle in Klammern, Gesamt Öl 40 g). Durch Hochvakuum wurden die Siedepunkte der Öle um 10–15° erniedrigt; die Destillation ließ sich dabei nicht so sehr beschleunigen, daß die Ausbeuten wesentlich besser wurden. Ziemlich günstig verliefen die Versuche bei Entfernung des Hauptteils unveränderten Zimtaldehyds mit Wasserdampf vor dem Ausäthern oder der Vakuum-Destillation: erhalten je 7.0 g der Fraktion 135–175° und 175–215° bei 8 mm Druck. Bei Anwendung von Methylalkohol anstelle von Äthylalkohol erhält man weit weniger destillierbares Öl. Doch auch in vorwiegend äthylalkoholischer Lösung (ohne Wasserzusatz) war das Ergebnis ungünstig.

#### 5-Phenyl-pentadienal-(1) (Cinnamenyl-acrolein).

Vakuum-Destillation von Fraktion II (6.5 g) bei 22 mm Druck ergab einen ziemlich einheitlichen Aldehyd, der für die Analyse nochmals destilliert wurde und dann innerhalb 1–2° übergang.

	Sdp.	Bad-Temp.	Gewicht i. g
IIa	145–158°	166–174°	1.2
IIb	159–163°	175–177°	3.1
(Hauptmenge 160–162°)			
IIc	164–168°	178–180°	0.8
(beginnende Zersetzung)			
IIId	Rückstand, brauner Lack		1.3
			6.4

Nur bei beschleunigter Aufarbeitung und Destillation der Öle sind diese Ergebnisse zu erzielen. Jede Destillation gibt einen Verlust von etwa 20% durch Lack-Bildung.

$C_{11}H_{10}O$ . Ber. C 83.5, H 6.3. Gef. C 82.2, 82.7, H 6.5, 6.5.

Der Aldehyd bildet ein gelbliches Öl, das schwach wie Zimtaldehyd riecht, mit Alkohol, Äther, Benzol u. a. mischbar; mit konz. Schwefelsäure orange-braune Färbung und Lösung.

Er läßt sich einige Wochen, besonders in Lösungen aufbewahren; doch versagen zuweilen ohne ersichtliche äußere Änderung nach einigen Tagen die Reaktionen mit Phenetidin, Phenyl-hydrazin u. a., welche mit dem frisch dargestellten Öl mühelos gelingen. Er gibt mit Natriumbisulfit eine weiße, krystallinische Verbindung.

#### Oxydation zu Cinnamenyl-acrylsäure.

0.814 g frischer Aldehyd und 7.4 g  $AgNO_3$  in 650 ccm Wasser, 13 g 25-proz. reine Natronlauge und nahezu 34 ccm konz.  $NH_3$ -Lösung 2 Tage unter Lichtabschluß bei 15° geschüttelt; Silberspiegel wird nach wenigen Stunden sichtbar. Nach Übersättigung mit reiner warmer verd. Schwefelsäure filtrieren, ungelöstes Silber mit Wasser waschen, in  $HNO_3$  lösen, als  $AgCl$  fällen und wägen; ber. Ag 1.113 g; gef. Ag 1.048 g. Aus dem schwefelsauren Filtrat gewinnt man durch Ausäthern weiße, krystallinische Cinnamenyl-acrylsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig 30-proz. Alkohol bei 164° schmilzt; identisch mit der auf anderem Wege dargestellten Säure; konz.  $H_2SO_4$  gibt gelbe Lösung mit schwach grünlicher Fluorescenz.

#### [5-Phenyl-pentadienal]-malonsäure,

$C_8H_5 \cdot CH:CH:CH:CH:C(COOH)_2$ ,

entsteht bei 6–8-stdg. Erhitzen von 3.2 g Aldehyd, 2.3 g Malonsäure und 3.2 g Eisessig im siedenden Wasser. Nach dem Erkalten gelbbraune Krystallmasse, mit  $CHCl_3$  auswaschen, mit Wasser und Natronlauge lösen, Dicarbonsäure fraktioniert mit verd.  $H_2SO_4$  fällen (gelbe Flocken) zur Trennung von Harz. Rohe Säure umkrystallisieren aus wenig Alkohol oder Eisessig; Schmp. 210–212° (korr., unter  $CO_2$ -Entwicklung); erhalten 2.2 g; dunkel bräunlich-gelbe Nadeln; nicht kr.-fl.; bleibt beim Kochen mit Wasser und mit Pyridin unverändert.

$C_{14}H_{13}O_4$ . Ber. C 68.9, H 4.9, Äquiv. 122. Gef. C 68.5, H 5.6, Äquiv. 121.5.

Die dunkelgelben Lösungen der Säure in Alkohol werden von genau 2 Äquiv. NaOH entfärbt; ebenso verhält sich die gelbe Cinnamal-malonsäure<sup>6)</sup>; 1 Äquiv. NaOH bringt noch keine Entfärbung zustande, konz.  $H_2SO_4$  löst mit gelbrot-brauner Farbe.

Weißes Silbersalz, gefällt (vor Licht geschützt) aus der neutralen wäßrigen Lösung des Alkalisalzes.

$C_{14}H_{10}O_4Ag_2$ . Ber. Ag 47.2. Gef. Ag 45.6.

Im Licht werden die dunkelgelben Krystalle der Säure sehr bald oberflächlich heller gelb.

Die Versuche, durch  $CO_2$ -Abspaltung zur Monocarbonsäure zu gelangen (Erhitzen bis zum Schmelzpunkt), gaben eine harzige Säure neben anderen Zersetzungsprodukten. Nach dem Stehen mit der 6-fachen Menge konz. Schwefelsäure während 3 Tagen kam

<sup>6)</sup> Äquiv.-Gew. gef. 110; ber. 109; vergl. B. 31, 2617 [1898].

durch Wasser eine grau-grünliche, in Alkalien mit rot-oranger Farbe lösliche Säure heraus. Schmp. etwa  $205^{\circ}$  unt. Zers. Von Natrium-amalgam wird die Malonsäure in alkalisch-wässriger Lösung leicht reduziert zu öligen Säuren, die Permanganat noch entfärben, auch nach der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

Bis-phenylpentadienal-aceton,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_3)_2\text{CO}$ .

Aus 3 g Aldehyd und 0.6 g Aceton in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen 10-proz. Natronlauge; nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. krystallinen, orangen Niederschlag abfiltrieren; umkrystallisieren aus Alkohol und Chloroform (oder  $\text{CCl}_4$ ); lange, orange Nadeln; erhalten 1.84 g; Schmp.  $189$ — $190^{\circ}$  (korr.). An kleinen Tropfen monotrop kr.-fl., doch nur nach dem ersten Aufschmelzen wegen beginnender Bildung von amorphem Lack.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 88.8, H 6.5. Gef. C 88.6, 88.7, H 7.1, 6.8.

Tetrabromid-A: Auf Zusatz des ersten Tropfens Brom in  $\text{CHCl}_3$  zur orangen Lösung des Ketons in  $\text{CHCl}_3$ : grüne Lösung; bei weiterem Zusatz von Brom wird die grüne Lösung ziemlich plötzlich dunkelrot, ohne Entwicklung von HBr; Cinnamal-aceton gibt keine grüne Lösung mit Brom in  $\text{CHCl}_3$ .

Beim Titrieren mit bestimmter Brom- $\text{CHCl}_3$ -Lösung brauchte das Keton bis zum Farbumschlag von Grün zu Weinrot 96.9 und 96.0% Brom; ber. für 2  $\text{Br}_2$  94.7%.

Dodekabromid-B: Gibt man zu der Lösung des Ketons (0.45 g) in  $\text{CHCl}_3$  etwas mehr Brom-Lösung als für 6  $\text{Br}_2$  berechnet und läßt die Mischung 1 Tag im zerstreuten Licht bei Zimmertemperatur stehen, so hinterbleibt beim Abdunsten (kein HBr!) ein weißes Bromid (erhalten 1.60 g); weiße Krystalle aus Xylol; Schmp. gegen  $245^{\circ}$  (korr., unter Zersetzung, Graufärbung bei etwa  $234^{\circ}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OBr}_{12}$ . Ber. Br 73.9. Gef. Br 73.1.

Mit Chlorwasserstoff entsteht beim Überleiten des Gases über das gepulverte, trockene, in Eis gekühlte Keton dunkelblaues Hydrochlorid-A (vorübergehende grüne Färbung), das mit Eiswasser völlig zerlegt wird zu halogen-freiem, unverändertem Keton (Schmp.  $189^{\circ}$ ) (kein B-Addukt). Das blauviolette Hydrochlorid entsteht auch in Eisessig oder in absol.-alkoholischer Lösung des Ketons beim Sättigen mit HCl-Gas, kommt aber nicht zum Auskrystallisieren. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst das Keton mit braun-violetter Farbe.

Bei der Belichtung verschwindet die orange Farbe des Ketons allmählich und wird nach 8—10 Wochen nahezu weiß; der Schmp. sinkt auf  $110$ — $120^{\circ}$ .

Bis-phenylpentadienal-cyclohexanon,  $(\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}]_5)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ,

dargestellt wie die Aceton-Verbindung; erhalten 2.2 g aus 3.1 g Aldehyd; orange-farbige Nadeln aus Xylol oder  $\text{CHCl}_3$ -Alkohol; Schmp.  $202^{\circ}$  (korr.); nach dem erstmaligen Aufschmelzen und Erkalten der amorphen Schmelze entsteht kr.-fl. Lack, der beim Anwärmen kr.-fest wird; monotrop kr.-fl.

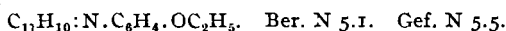
$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}$ . Ber. C 88.9, H 6.9. Gef. C 89.2, 88.8, H 7.6, 7.0.

Brom in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung gibt zunächst grüne, dann rote Addukte, aber unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Chlorwasserstoff färbt das Keton grün, dann tiefblau; nach Zerlegung des Addukts mit Eiswasser ist das Keton unverändert (Schmp.  $201$ — $202^{\circ}$ ); keine Addukte B. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst das Keton mit blauvioletter Farbe.

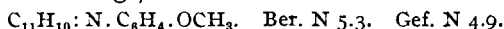
Durch Belichtung wird das Keton ähnlich, aber etwas langsamer verändert wie die Aceton-Verbindung; Farbe schließlich schwach gelblich.

## Phenyl-pentadienal und Amine.

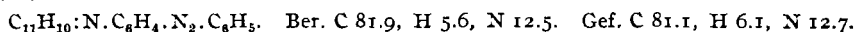
*p*-Phenetidin: Aldehyd und Amin, in molekularer Menge ohne Lösungsmittel vermischt, geben nach wenigen Minuten Krystallbrei des Kondensproduktes; goldgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 133–134° (korr.); monotrop kr.-fl.



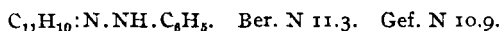
*p*-Anisidin: Kondensation in alkoholischer Lösung; gelbe Blättchen aus Methanol; Schmp. 143° (korr.); monotrop kr.-fl.; schwächer kr.-fl. als die Phenetidin-Verbindung<sup>6)</sup>.



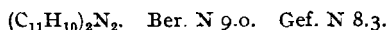
*p*-Amino-azobenzol: Aus alkohol. Lösung des Aldehyds bei Zimmer-temperatur; rotgelbe Blättchen; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol I. Schmp. 172° (korr.), II. Schmp. 168° (korr.); enantiotrop kr.-fl. mit kleinem Existenz-Gebiet.



Phenyl-hydrazin und Aldehyd, beide frisch destilliert, ohne Lösungsmittel in molekularer Menge, geben sofort krystalline Masse des Phenyl-hydrazons; gelbe, prismatische Krystalle aus Alkohol; Schmp. 170–172° (korr.); nicht kr.-fl.



Hydrazin in wäßriger Lösung (aus Sulfat und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mit Aldehyd geschüttelt, bildet allmählich kleisterartige, gelbe Krystallmasse des Azins; gelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 207–209° (korr.); nicht kr.-fl.; keine Unterkühlung.



Semicarbazid in essigsaurer wäßriger Lösung; gelbe Blättchen aus Weingeist; Schmp. 219–221° (korr., unter geringer Zersetzung, Sintern bei etwa 210°); nicht kr.-fl.

## 7-Phenyl-heptatrienal-(1)

ist in der III. und IV. Fraktion des Kondensgemisches (S. 1286) enthalten und läßt sich daraus durch nochmalige Destillation in geringer Menge abscheiden; rasches Anheizen und beschleunigte Destillation sind dabei wesentlich. Um einige Abkömmlinge des Aldehyds in greifbarer Menge darzustellen, haben wir Phenyl-pentadienal (18.5 g), gelöst in 220 ccm Alkohol und 615 ccm Wasser, mit frisch destilliertem Acetaldehyd (18.5 g) und 15.5 g 10-proz. Natronlauge durch 7-tägiges Schütteln bei etwa 15° kondensiert. Vakuum-Destillation bei 16 mm Druck; 28 g Gesamt-Öl.

	Sdp.	Bad-Temp.	
a)	150–180°	185–205°	7.5
(unverändertes Pentadienal)			
b)	181–200°	205–215°	4.0
(Hauptmenge 190–195°)			
c)	201–225°	215–240°	3.0
(220–224°)			
d)	Rückstand, brauner Lack		13.0
			27.5

<sup>6)</sup> Gemische von Phenyl-pentadienal und Zimtaldehyd gaben ein bei 112° bis 114° schmelzendes Produkt mit Anisidin, das im Gegensatz zu der reinen Cinnamal-Verbindung (Schmp. 120°) schwach monotrop kr.-fl. war.

Die Fraktion b) wurde im Hochvakuum nochmals fraktioniert, doch verlacken dabei wieder 30–50% des Öls. Die bei 190–195° übergehenden Teile der Fraktion b) enthalten den neuen Aldehyd, der nach dem Erkalten als sehr zähflüssiges, schwach aromatisch riechendes Öl von dunkelgelber Farbe erscheint, sich aber an der Luft bald bräunlich färbt. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt dunkelbraune Lösung.

Die Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd mit und ohne Zusatz von Alkohol ergab kaum die Hälfte der theoretisch erwarteten Silbermenge. Die abgeschiedene Säure war harzig; nur einmal wurden feine, gelblich-weiße, nadlige Krystalle sichtbar, die jedoch trotz aller Vorsicht (Schutz vor Licht und Luft) beim Versuch des Umkrystallisierens verharzten.

Kondens-Versuche mit Aceton und mit Cyclohexanon ergaben ölige und harzige Produkte. Etwas günstiger verlief die Reaktion mit Malonsäure in Eisessig-Lösung (3 g Aldehyd, 1.8 g Malonsäure, 3.6 g Eisessig, 6 Stdn. im Wasserbad). Wir gelangten zu der entsprechenden Dicarbonsäure (mit 4 aneinander gereihten C:C-Bindungen) neben in Soda unlöslichen und löslichen Harzen. Aus den sauren, dunkel-gelbbraunen Ölen, die sich in Alkalien farblos lösten, bildeten sich nach mehrwöchigem Stehen gelbrote Krystalle; im Exsiccator auf Ton im Äther-Dampf möglichst vom Harz befreit: Schmp. unscharf gegen 195° unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung (noch unrein); gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkel-braungelbe Färbung, in Alkalilauge farblose Lösung.

Geeignet zur Kennzeichnung des Aldehyds waren die Verbindungen mit aromatischen Aminen, wenn sie auch nur in geringer Ausbeute abgeschieden werden konnten.

*p*-Phenetidin (0.4 g) und 0.45 g Aldehyd in wenig Alkohol nach 2-wöchigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur; kleine, hellgelbe Blättchen aus Chloroform-Alkohol (1:1); enantiotrop kr.-fl.; I. Schmp. 200°, II. Schmp. 171° (korr.); beim Erkalten der amorphen Schmelze erscheinen 2 kr.-fl. Phasen.

Die *p*-Anisidin-Verbindung bildet ebenfalls schwach gelbe Blättchen und ist enantiotrop kr.-fl.; I. Schmp. 205–207°, II. Schmp. 165°. Die gelb-orangen Färbungen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erscheinen etwas lichter als bei den analogen Verbindungen des Pentadienals.

Amino-azobenzol (1.7 g) und 1.3 g Aldehyd in 15 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur; nach 2 Tagen 0.2 g Kondensprodukt abgeschieden; aus Chloroform-Alkohol (2:1) dunkelgelbe Blättchen; enantiotrop kr.-fl. I. Schmp. gegen 300° (wegen dunkelroter Farbe der Schmelze schlecht zu sehen), II. Schmp. 251° (korr.).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>[CH]<sub>7</sub>:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 82.6, H 5.8, N 11.6. Gef. C 82.2, H 6.0, N 11.0.

In den höchst siedenden, nach dem Erkalten kaum noch fließenden Teilen der Reaktion von Zimtaldehyd bzw. Cinnameryl-acrolein mit Acetaldehyd befindet sich vielleicht das nächst höhere Glied der Reihe. Es gelang, aus der Fraktion V (S. 1286) bzw. c (S. 1289, Sdp. 220–224° bei 16 mm) eine Verbindung mit *p*-Phenetidin abzuscheiden, welche in ihren kr.-fl. Eigenschaften dem zu erwartenden Aldehyd entspricht; gelbe Krystalle aus Chloroform-Alkohol; enantiotrop kr.-fl.; I. Schmp. 255°, II. Schmp. 201° (korr.).