

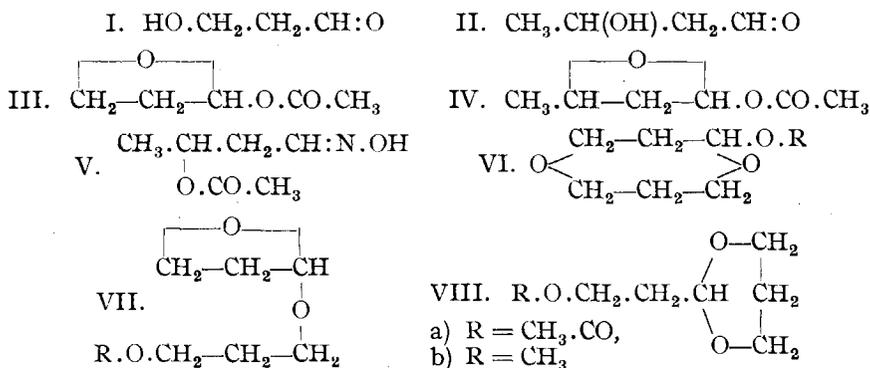
227. Max Bergmann, Arthur Miekeley und Ernst von Lippmann: Zur Chemie assoziierender Lactolide: Über Umlagerungen der Aldole.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 11. April 1929.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Sauerstoff-Brücken assoziierender Lactolide haben wir uns erneut mit den β -Oxy-aldehyden (Aldolen) beschäftigt, und zwar speziell mit dem β -Milchsäurealdehyd (I) und dem Acetaldol (II). In einer früheren Arbeit¹⁾ war gezeigt worden, daß man vom gewöhnlichen Aldol leicht eine cyclisch gebaute Acetylverbindung (ein Lactol-acetat) gewinnen kann, deren Gasmoleküle die Struktur IV haben, jedoch in Lösungsmitteln hartnäckig zu zweien assoziiert sind. Genau so verhält sich, wie wir jetzt feststellten, das Lactol-acetat III des β -Milchsäurealdehyds.

Die Assoziationslust der Cycloacetate, welche für einen ungesättigten Zustand der Sauerstoff-Brücke spricht, ist verbunden mit einer ausgeprägten Lust zu Umlagerungen. Wie schon früher mitgeteilt, gibt das Aldol-acetat IV unter Wanderung von Acetyl ein Oxim V. Die Umlagerungslust der Sauerstoff-Brücken kompliziert des öfteren die Umsetzungen



der Lactol-acetate und führt dann zu unerwarteten Produkten, deren Entstehungs-Modus und deren Natur der Aufklärung erhebliche Schwierigkeiten bereiten können. Dies haben wir erfahren müssen, als wir die Einwirkung von katalytisch erregtem Wasserstoff auf die Lactol-acetate des Milchsäurealdehyds und des Aldols untersuchten.

Bergmann und Breuers²⁾ hatten bei Untersuchungen in der Glucal-Gruppe gefunden, daß manche Lactol-acetate in Gegenwart von Katalysatoren der Platin-Gruppe ihr Oxy-acetyl auffallend leicht gegen Wasserstoff austauschen. Wir übertrugen diese Reaktion auf das Lactol-acetat des β -Milchsäurealdehyds in der Erwartung, auch hier einen einfachen Austausch des Oxy-acetyls gegen Wasserstoff zu erreichen und aus der Struktur des Reaktionsproduktes auf das Ringsystem des angewandten Lactol-acetats zurückschließen zu können. Dabei mußten wir aber die unerwünschte Feststellung machen, daß immer zwei Mol. des Lactol-acetats C₃H₅O.O.CO.CH₃ gemeinsam reagierten, dabei nur ein Oxy-acetyl abgaben

¹⁾ M. Bergmann und E. Kann, A. 488, 278 [1924].

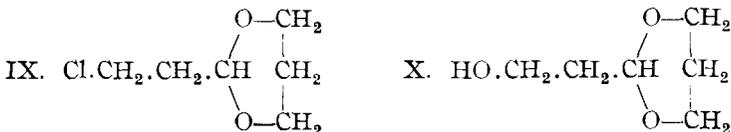
²⁾ A. im Druck.

und eine Verbindung $C_6H_{11}O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ lieferten. Die Untersuchung ihrer Struktur machte es notwendig, eine Entscheidung zwischen den Formeln VIa, VIIa und VIIIa zu treffen, die wir nacheinander³⁾ in Betracht gezogen haben.

Wir möchten uns jetzt für die Formel VIIIa aussprechen, und zwar auf Grund folgender Feststellungen: Bei der Abspaltung von Acetyl mittels Alkalis entsteht ein Stoff $C_6H_{12}O_3$, der Fehlingsche Lösung, alkalische Hypojodit-Lösung, sowie ammoniakalische Silber-Lösung nicht reduziert. Bei der Reacetylierung wird das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Das mangelnde Reduktionsvermögen des acetyl-freien Stoffes entspricht nicht der Formel VIa für die Acetylverbindung, würde aber sowohl mit VIIa, als auch mit VIIIa zu vereinigen sein.

Das eben erwähnte Verseifungsprodukt läßt sich zu einem Monomethyläther methylieren, der bei der Hydrolyse mit kochender 2-n. Schwefelsäure Methylalkohol abspaltet und daneben Acrolein und Trimethylenglykol liefert. Da Trimethylenglykol-monomethyläther unter den gleichen Versuchs-Bedingungen keinen Methylalkohol abspaltet, werden die Formeln VIIa und b für das Acetylderivat $C_6H_{11}O_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und den Methyläther unwahrscheinlich, und es bleiben nur die Formeln VIIIa eines 2- $[\beta$ -Acetoxy-äthyl]-1,3-dioxans und VIIIb eines 2- $[\beta$ -Methoxy-äthyl]-1,3-dioxans. Wir haben ihre Richtigkeit auch noch durch eine zweite Synthese dieser Stoffe bestätigt.

Behandelt man nämlich ein Gemisch von Acrolein und Trimethylenglykol bei 0° mit Chlorwasserstoff-Gas, so entsteht das 2- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-1,3-dioxan (IX), das bei der Behandlung mit $n/3$ -Natronlauge die entsprechende Oxyverbindung, das 2- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-1,3-dioxan (X) liefert. Letzteres ist nun vollständig identisch mit dem Produkt $C_6H_{12}O_3$ der alkalischen Verseifung der Verbindung $C_6H_{11}O_3 \cdot CO \cdot CH_3$, die wir durch Hydrieren von Milchsäurealdehyd-lactolacetat erhalten hatten.



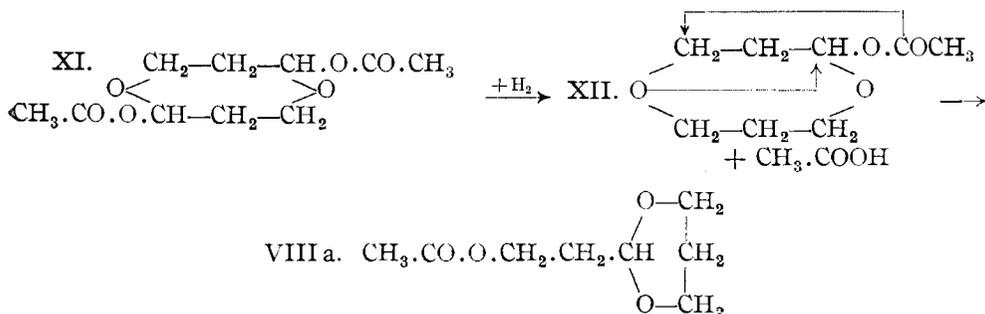
Mit den Formeln VIIIa für die Acetylverbindung und X für das Produkt ihrer alkalischen Verseifung stimmt es auch überein, daß letzteres bei der Totalhydrolyse mit Säuren neben Trimethylenglykol die Zersetzungsprodukte des β -Milchsäurealdehyds liefert, nämlich Acrolein und seine Polymerisate.

Beim reduktiven Übergang des Milchsäurealdehyd-acetats in das [Acetoxy-äthyl]-dioxan VIIIa treten, wie schon hervorgehoben, 2 Mol. des Milchsäurealdehyd-acetats gemeinsam in Reaktion. Es liegt nahe, diese gemeinsame Aktion zweier Acetat-Moleküle in Zusammenhang zu bringen mit der ausgeprägten Assoziations-Tendenz des Acetats III. Eine solche Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch unsere Feststellung, daß die Tendenz zur Reaktion in Doppelmolekülen auch bei anderen assoziierenden Lactolacetaten und bei assoziierenden Alkyl-lactoliden öfters vorkommt. Das

³⁾ vergl. Ztschr. angew. Chem. **41**, 112 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. Abt. A, **139**, 692 [1928].

Milchsäurealdehyd-acetat ist kein Ausnahmefall. Ganz ähnlich verhält sich nämlich Aldol-cycloacetat, bei dem wir, wie im experimentellen Teil ausführlich gezeigt wird, eine ganz analoge Reaktionsfolge durchführen konnten. Und schließlich werden Bergmann und Weil in einer späteren Mitteilung am Benzoin-methyl-lactolid Umwandlungsprodukte der dimolekularen Form beschreiben. Nach alledem hat man für die dimolekularen Lactolid-Formen Hauptvalenz-Formeln (Kovalenz-Formeln) in Erwägung zu ziehen, also z. B. für unser Milchsäurealdehyd-acetat im assoziierten Zustand die Formel XI. Wir halten diese Formel für den dimolekularen Zustand für wahrscheinlich und nehmen an, daß ihr Struktur-Zustand mit der Struktur III der dissoziierten Gasmoleküle im Gleichgewichtszustand steht und durch Valenz-Zwischenzustände verbunden ist. Man hätte es also hier mit Kovalenzen zu tun, welche unter geeigneten Umständen unter reversibler Umlagerung dissoziieren, wie man dies ja in anderen Körperklassen (Hexaphenyl-äthan, dimolekulare Nitrosoverbindungen, dimolekulare Blausäure etc.) seit langem annimmt. Wir sind hier auf einem Gebiet, auf welchem die Unterscheidung von „Haupt-“ und „Nebervalenzen“ wenig Präzises aussagt.

Sucht man den Übergang des Milchsäurealdehyd-lactolacetats in das 2-[β-Acetoxy-äthyl]-1,3-dioxan (VIIIa) zu verstehen und in einzelne Teilvorgänge formelmäßig zu zergliedern, so hat man folgende Ereignisse zu berücksichtigen: Ein Oxy-acetyl wird durch Wasserstoff ersetzt; das andere Oxy-acetyl oder Acetyl wandert von der Aldehydgruppe zur β-Stellung, verdrängt dort den bisherigen Substituenten und stellt ihm den verlassenen Platz an der Aldehydgruppe zur Verfügung. Diesen Verlauf deutet folgendes Schema an:



Diese Formel trägt auch unserer Feststellung Rechnung, daß Palladium-mohr allein oder Palladium-Wasserstoff ohne überschüssigen Wasserstoff die Verbindung XI unverändert läßt, daß also die katalytische Umlagerung von XI mit einer Hydrierung einzusetzen scheint.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ererbietigst für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

β-Oxy-propionaldehyd-lactol-acetat (IV bzw. XI).

10 g β-Milchsäurealdehyd wurden in 50 ccm reinem Pyridin gelöst und unter Kühlung durch Eiswasser mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und weiterhin noch 20 Stdn. bei Raum-Temperatur aufbewahrt.

Dann wurde unter geringem Druck der größte Teil des Pyridins und Anhydrids bei Temperaturen nicht über 55° verjagt und der Rückstand in die 3—4-fache Menge Eiswasser eingetragen. Das gebildete Lactol-acetat schied sich als Öl ab, das nach einigem Stehen in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter 0,5 mm fraktioniert wurde. Nach 2-maliger Destillation gingen 6—7 g Lactol-acetat bei 122—123° als farblose, dicke Flüssigkeit über. Die reichlichen, schwerflüchtigen, öligen Nebenprodukte wurden näher untersucht.

0.1024 g Sbst. : 0.1950 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₅H₈O₃ (116.06). Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.94, H 6.91.

$n_D^{20} = 1.4490$, $d_4^{20} = 1.1795$; M_D^{20} ber. für C₅H₈O₃ 116.06, gef. 26.391.

Molekulargewicht nach dem Gefrierverfahren: 0.1934 g Sbst., 12.40 g Eisessig-Gehalt der Lösung 1.5 %: $\Delta = 0.2629$. Gef. $M = 232$. — Nach Bleyer und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit (180°) gaben 5.30 (3.43) mg Acetat unter 0.1 mm Anfangsdruck eine Druck-Erhöhung entsprechend 41.0 (26.5) mm Paraffinöl. Gef. $M = 137, 137$.

Wie beim Aldol-lactol-acetat⁴⁾ ist also die Teilchengröße in Eisessig-Lösung doppelt so hoch wie beim überhitzten Gas im Vakuum.

Das Milchsäurealdehyd-acetat ist nahezu geruchlos, aber von bitterem Geschmack. Es löst sich wenig in Wasser, dagegen leicht in Alkoholen, Äther, Essigester und anderen organischen Mitteln.

2-[β -Acetoxy-äthyl]-1,3-dioxan (VIIIa),

(β -Acetoxy-propionaldehyd-trimethylenglykol-cycloacetal).

25 g 3-mal destilliertes, ganz reines Milchsäurealdehyd-lactol-acetat wurden in 50 ccm reinem Eisessig gelöst und in Gegenwart von 2 g Palladiummohr nach Wieland-Tausz-Putnocki, der jedesmal frisch bereitet war, hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte im Anfang sehr lebhaft, verlangsamt sich aber meist bald sehr stark, so daß erst nach 1½ Tagen etwa 2½ l verbraucht waren. Dann wurde filtriert, der Eisessig unter geringem Druck verjagt und der Rest mit einem gut wirkenden Destillier-Aufsatz bei 12 mm fraktioniert. Die Fraktion von 70—100° (5—6 g) enthielt, neben anderen Produkten, eine geringe Menge, die Fraktion von 100—130° (10—11 g) enthielt die Hauptmenge des in der Überschrift genannten Produktes. Nach mehrfach wiederholter Destillation wurden schließlich etwa 10 g vom Sdp.₁₂ 115—118° erhalten, entspr. etwa 53% d. Th. Die Ausbeute ist allerdings stark abhängig von der Beschaffenheit des Katalysators. Aus den höhersiedenden Anteilen konnten 6—8 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

0.0988 g Sbst. : 0.2003 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.0923 g Sbst. : 0.1871 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

C₈H₁₄O₄ (174.11). Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 55.29, 55.28, H 8.04, 8.35.

$n_D^{20} = 1.4415$, $d_4^{20} = 1.0998$; M_D^{20} ber. für C₈H₁₄O₄ 174.11, gef. 41.847.

Molekulargewicht nach dem Gefrierverfahren: 0.3215 g Sbst., 12.90 g Eisessig, Konzentration 3.6 %: $\Delta = 0.5760$. Gef. $M = 169$. — Nach Bleyer und Kohn mit Anilin als Heizmittel (180°) gaben 4.410 (4.675) mg Sbst. bei 14 mm Anfangsdruck eine Druck-Erhöhung entspr. 16.0 (15.0) mm Paraffinöl. Gef. $M = 292, 330$, während sich für (C₈H₁₄O₄)₂ 348 berechnet.

4) M. Bergmann und E. Kann, A. 438, 278 [1924].

Diese Verbindung ist also im Gaszustand 60—70° über ihrem Siedepunkt (15 mm) dimolekular, dagegen in Eisessig-Lösung monomolekular aufgeteilt.

Das acetylierte Acetal ist eine farblose, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit von schwach bitterem, etwas brennendem Geschmack. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, dagegen leicht in den meisten organischen Mitteln.

2-[β -Oxy-äthyl]-1.3-dioxan (X),

(β -Oxy-propionaldehyd-trimethylenglykol-cycloacetal).

5 g des eben beschriebenen acetylierten Acetals gingen beim Schütteln mit 30 ccm *n*-Natronlauge unter Eiskühlung innerhalb einiger Minuten in Lösung. Diese wurde 2 Stdn. bei Raum-Temperatur aufbewahrt, dann mit 5-*n*. Schwefelsäure neutralisiert (Lackmus) und die Flüssigkeit häufig mit Essigester ausgeschüttelt. Bei der Aufarbeitung der Extrakte und mehrfacher Destillation unter 10 mm wurden 3.3—3.5 g vom Sdp. 102—103° erhalten, entspr. etwa 90% der Theorie.

0.1180 g Sbst.: 0.2367 g CO₂, 0.0981 g H₂O.

C₆H₁₂O₃ (132.10). Ber. C 54.50, H 9.16. Gef. C 54.66, H 9.30.

$n_D^{20} = 1.4566$, $d_4^{20} = 1.1057$; M_D^{20} ber. für C₆H₁₂O₃ 132.10, gef. 132.517.

Molekulargewicht nach dem Gefrierverfahren: I. 0.0923 g Sbst., 12.20 g Eisessig, Konzentrat. 0.7%: $\Delta = 0.195^\circ$. — II. 0.1185 g Sbst., 12.20 g Wasser, Konzentrat. 1%: $\Delta = 0.150^\circ$. — Gef. M = 151 (in Eisessig), M = 120 (in Wasser). — Nach Bleyer und Kohn mit Anilin als Heizmittel (180°) gaben 3.790 mg bei 14 mm Anfangsdruck eine Druck-Erhöhung entspr. 16.0 mm Paraffinöl. Gef. M = 251, ber. für (C₆H₁₂O₃)₂ 264.

Das freie Acetal ist etwas dickflüssiger als das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene acetylierte Acetal. Es hat ebenfalls einen schwach bitteren Geschmack. In Wasser ist es leichter löslich als das zuvor beschriebene acetylierte Acetal. Bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhielten wir die Acetylverbindung ([β -Acetoxy-äthyl]-dioxan) in guter Ausbeute zurück: $n_D^{20} = 1.4415$, Sdp.₁₀ 110°.

Mit Phenyl-hydrazin gibt das freie Acetal keine bemerkbare Reaktion. Fehlingsche Lösung wird erst nach Säure-Hydrolyse des freien Acetals reduziert.

Bei der Säure-Hydrolyse entstehen nämlich nebeneinander Trimethylenglykol und Acrolein, letzteres als Zersetzungsprodukt von primär gebildeten β -Milchsäurealdehyd, wie folgender Versuch zeigt: 10 g freies Acetal wurden mit 60 ccm 2-*n*. Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei das Kühlwasser auf 60—70° gehalten und die nicht kondensierten Anteile (Acrolein) in eine eisgekühlte Vorlage geleitet wurden. Bei der Aufarbeitung erhielten wir 1.5 g Acrolein vom Sdp. 52—53° und $n_D^{20} = 1.3992$ (bei Brühl⁵⁾ ist 1.3997 angegeben). Zur Isolierung des Trimethylenglykols schüttelten wir die neutralisierte Hydrolysen-Flüssigkeit zur Entfernung der Aldehyde 2-mal mit Äther aus, verdampften den wäßrigen Teil unter geringem Druck zur Trockne und zogen gründlich mit Essigester aus. Nach Verjagen des Essigesters wurden 3 g Trimethylenglykol

⁵⁾ A. 200, 139 [1880].

erhalten, die bei nochmaliger Destillation unter 12 mm scharf bei 116° übergingen. Sie zeigten den charakteristischen süßen Geschmack.

0.1727 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.1620 g H₂O.

C₃H₅O₂ (76.06). Ber. C 47.33, H 10.60. Gef. C 47.38, H 10.50.

$n_D^{20} = 1.4383$; ein Vergleichs-Präparat, das aus Trimethylenbromid bereitet war, zeigte 1.4386.

2-[β-Methoxy-äthyl]-1.3-dioxan (VIIIb),
(β-Methoxy-propionaldehyd-trimethylenglykol-cycloacetal).

Bei mehrstündiger Verkoehung des zuvor beschriebenen freien Acetals mit Jodmethyl und Silberoxyd geht dasselbe, soweit es in Reaktion tritt, mit sehr guter Ausbeute in den entsprechenden Methyläther über. Er siedet unter 9 mm Druck bei 70–72° und bildet eine farblose, wasser-dünne Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch; $n_D^{20} = 1.4334$.

0.1070 g Sbst.: 0.2249 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₇H₁₄O₃ (146.11). Ber. C 57.49, H 9.66. Gef. C 57.32, H 9.56.

Nach Bleyer-Kohn mit Wasser als Heizflüssigkeit gaben 4.605 mg bei 12 mm Anfangsdruck eine Druck-Erhöhung entspr. 12.8 mm Paraffinöl. Gef. M = 313. Es lagen also Doppelmoleküle vor.

Uns interessierte vor allem die Feststellung, ob bei schonender Säure-Hydrolyse Trimethylenglykol oder sein Methyläther gebildet wird, weil dies, wie in der Einleitung dargelegt, für die Struktur der Verbindung ausschlaggebend ist. Wir erhielten bei dieser Hydrolyse (1-stdg. Kochen mit 2-n. Schwefelsäure) neben Acrolein noch 65% d. Th. an Trimethylenglykol vom Sdp.₁₂ 116°, $n_D^{20} = 1.4390$ (statt 1.4386), dem charakteristischen süßen Geschmack und der bekannten Dickflüssigkeit. Im Gegensatz dazu zeigt der Trimethylenglykol-monomethyläther Sdp.₇₆₈ 153°⁶⁾, $n_D^{20} = 1.4126$, schmeckt nicht süß und ist leichtflüssig.

Bei der Verkoehung mit 2-n. Schwefelsäure unter den Bedingungen des eben geschilderten Versuchs wird der Trimethylenglykol-methyläther nicht gespalten.

Synthese des 2-[β-Oxy-äthyl]-1.3-dioxans aus Acrolein und
Trimethylenglykol.

Die Synthese benutzt das chlorierte Acetal IX als Zwischenstufe, welches nach dem Beispiel des β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetals⁷⁾ hergestellt wurde. Die Mischung von 20 ccm Acrolein und 30 g Trimethylenglykol wurde unter starker Kühlung mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt, dann mit trockenem Äther versetzt und die Säure durch gepulvertes Natriumbicarbonat gebunden. Die Äther-Lösung wurde nochmals mit etwas wäßrigem Bicarbonat gewaschen, verdampft und fraktioniert. Erhalten wurden 20 g β-Chlor-propionaldehyd-trimethylenglykol-cycloacetal vom Sdp.₉ 74–75°; $n_D^{20} = 1.4542$. Farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack, nicht mit Wasser mischbar, wohl aber mit Alkohol.

0.1035 g Sbst.: 0.1816 g CO₂, 0.0681 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.1310 g AgCl.

C₈H₁₁O₂Cl (150.55). Ber. C 47.82, H 7.37, Cl 23.55. Gef. C 47.85, H 7.36, Cl 23.47.

⁶⁾ Karvonen, Ann. Acad. Scient. Finn. [A] 10, Nr. 9, S. 7, zitiert nach Beilstein, 4. Aufl., Erg.-Bd. I, 247. ⁷⁾ A. Wohl und F. Momber, B. 47, 3348 [1914].

Mit Wasser als Heizflüssigkeit gaben 4.120 mg nach dem Verfahren von Bleyer-Kohn bei einem Anfangsdruck von 8 mm eine Druck-Erhöhung von 10.9 mm Paraffinöl. Gef. M = 329. Dies entspricht einer Assoziation zu Doppelmolekülen.

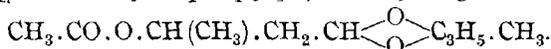
Zur Umwandlung in das β -Oxy-propionaldehyd-trimethylen-glykol-cycloacetal wurde mit einem Überschuß von $n/3$ -Natronlauge unter Umschütteln auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis alles gelöst war, mit Schwefelsäure genau neutralisiert, 1-mal mit Äther ausgeschüttelt, der wäßrige Teil zur Trockne eingedampft und mehrmals mit Essigester ausgelaut, welcher das gesuchte Acetal aufnahm. Es wurde schließlich in leidlicher Ausbeute als etwas dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 102 bis 103° erhalten; $n_D^{20} = 1.4560$.

0.1196 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

C₆H₁₂O₃ (132.1). Ber. C 54.50, H 9.16. Gef. C 54.36, H 9.21.

Die Übereinstimmung mit dem weiter oben beschriebenen Präparat von gleicher Zusammensetzung und gleichem Siedepunkt beweist deren Identität.

2-[β -Acetoxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan,



Das als Ausgangsmaterial dienende Aldol-lactol-acetat (Cycloaldol-acetat) wurde nach der Vorschrift von M. Bergmann und E. Kann⁸⁾ bereitet. Die Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium und die Isolierung des Reaktionsproduktes wurden ganz ähnlich durchgeführt wie oben beim Milchsäurealdehyd-lactol-acetat beschrieben. Aus 15 g Aldol-acetat wurden im besten Fall 6.9 g des in der Überschrift genannten Acetals erhalten, entspr. 59% d. Th.; Sdp.₁₅ 114–116°, $n_D^{20} = 1.4347$.

0.1191 g Sbst.: 0.2600 g CO₂, 0.0991 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 0.2067 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄ (202.14). Ber. C 59.37, H 8.97. Gef. C 59.54, 59.72, H 9.33, 9.13.

Das Acetal ist ein farbloses, dickes Öl etwa von der Viscosität der konz. Schwefelsäure, von schwachem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich sehr wenig in Wasser, ist aber mit Alkohol und mit Äther mischbar. Es gibt keine Carbonyl-Reaktion mit Hydroxylamin oder Phenyl-hydrazin, wird von alkalischer Hypojodit-Lösung nicht oxydiert und nimmt kein weiteres Acetyl auf. Erst nach Säure-Hydrolyse reduziert es Fehlingsche Lösung.

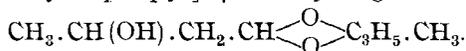
Im Dampfzustand ist das Acetal dimolekular: 5.11 mg erzeugten im Apparat von Bleyer und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit bei einem Anfangsdruck von 0.2 mm eine Druck-Erhöhung entspr. 12.8 mm Paraffinöl. M.-G. Gef. 423, ber. für (C₁₀H₁₆O₄)₂ 404.

Besonderer Erwähnung wert scheint uns noch die Tatsache, daß das eben beschriebene Acetal auch entsteht, wenn man Cyclo-aldol-acetat bei 200° und 22 mm im Wasserstoffstrom gasförmig, also unter Bedingungen, unter welchen es größtenteils monomolekular ist, langsam über Palladium-Asbest nach Zelinsky-Borisoff⁹⁾ leitet. Die Ausbeute ist etwa dieselbe, wie bei der Hydrierung im gelösten Zustand. Aldol-acetat wird beim sehr langsamen Übertreiben durch ein 200° heißes Glasrohr im Wasserstoffstrom nicht verändert.

⁸⁾ A. 488, 278 [1924].

⁹⁾ B. 57, 150 [1924].

2-[[β -Oxy-*n*-propyl]-4-methyl-1,3-dioxan,



Es entsteht aus der eben beschriebenen Acetylverbindung durch Verseifung mit *n*-Natronlauge und wird unschwer in sehr befriedigender Ausbeute isoliert. Sdp.₁₅ 100⁰.

0.1075 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₈H₁₆O₃ (160.13). Ber. C 59.95, H 10.07. Gef. C 59.72, H 10.16.

Farbloses Öl, das sich mit Wasser mischt, jedoch nicht in allen Verhältnissen. Es reduziert alkalische Hypojodit-Lösung nicht, im Gegensatz zu seinem Spaltprodukt: Aldol. Wir haben hiervon Gebrauch gemacht, um den Verlauf der Spaltung durch Salzsäure annäherungsweise quantitativ zu verfolgen.

Hierfür wurden 0.76 g Sbst. bei 20⁰ mit 50 ccm *n*/₁₀-Salzsäure gelöst, in verschiedenen Zeitabschnitten Proben von je 5 ccm entnommen, mit alkalischer Hypojodit-Lösung 20 Min. bei Raum-Temperatur aufbewahrt und zurücktitriert.

		0 Min. bei 20 ⁰ ; Verbrauch — ccm Hypojodit.	
weitere	40 „ „ 20 ⁰ ;	„	0.3 „ „
„	30 „ „ 50 ⁰ ;	„	6.0 „ „
„	60 „ „ 50 ⁰ ;	„	6.8 „ „
„	60 „ „ 100 ⁰ ;	„	9.2 „ „

Für quantitative Spaltung berechnet sich ein Verbrauch von 9.5 ccm Hypojodit.

Bei der präparativen Durchführung der Spaltung erhielten wir neben Crotonaldehyd reines 1,3-Butandiol, das unter 12 mm Druck bei 108 bis 109⁰ als wasserklare, dickflüssige und süß schmeckende Flüssigkeit überging. $n_D^{19.5} = 1.4418$.

0.1598 g Sbst.: 0.3125 g CO₂, 0.1577 g H₂O.

C₄H₁₀O₂ (90.08). Ber. C 53.29, H 11.19. Gef. C 53.33, H 11.04.

Genau denselben Wert und alle übrigen Eigenschaften zeigte ein Butandiol, das aus Aldol mittels Aluminium-amalgams nach Halpern¹⁰⁾ bereitet war.

Schließlich haben wir das Oxypropyl-dioxan noch mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert und dabei in sehr befriedigender Ausbeute das [Acetoxy-propyl]-dioxan zurückgewonnen. $n_D^{21} = 1.4347$.

Ber. C 59.37, H 8.97, CH₃·CO 21.29. Gef. C 59.39, H 9.06, CH₃·CO 21.38.

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **22**, 63 [1901].