

**175. Burckhardt Helferich und Georg Sparmberg:
Notiz zur Kenntnis des (+)-Methyl-(4)-hexanol-(6)-al-(1), eines
6-Oxy-aldehyds.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 17. März 1931.)

Der vor einiger Zeit¹⁾ beschriebene Aldehyd lag damals nur als amorphe, zähflüssige Substanz vor. Es ist uns jetzt gelungen, ein festes Derivat, das [2.4-Dinitro-phenyl]-hydrazon, herzustellen²⁾. Es wurde diese neue und besonders sichere Methode, den Aldehyd nachzuweisen, dazu benutzt, die Spaltung seines ebenfalls in der ersten Arbeit schon beschriebenen Methyl-lactolids mit verd. Salzsäure nochmals zu kontrollieren. Es läßt sich, in einer Ausbeute von 80% d. Th., das Dinitro-phenyl-hydrazon des aus dem Lactolid in Freiheit gesetzten 6-Oxy-aldehyds isolieren. Damit ist ein weiterer Beweis geführt dafür, daß das Lactolid wirklich einen Siebenring enthält, daß nicht etwa bei der Lactolid-Bildung aus 6-Oxy-aldehyd und Alkohol eine Verschiebung der Hydroxylgruppe und damit eine Bildung eines Pyran- oder Furan-Ringes stattgefunden hat.

Beschreibung der Versuche.

Eine Lösung von 0.6 g (+)-Methyl-(4)-hexanol-(6)-al-(1) und 0.8 g [2.4-Dinitro-phenyl]-hydrazin in 40 ccm heißem absol. Alkohol wird mit 0.8 ccm konz. Salzsäure versetzt, 2 Min. rückfließend gekocht, die heiße Lösung mit Wasser bis zur eben bleibenden Trübung versetzt und langsam abgekühlt. Das rotgelbe, manchmal sehr voluminös ausfallende Hydrazon wird in möglichst wenig gewöhnl. Essigester bei Zimmer-Temperatur gelöst und durch allmählichen Zusatz von etwa 5 Vol. Petroläther krystallin gefällt. Die Substanz schmilzt bei 82.5–83.5° (korr.).

3.539, 3.173, 3.818 mg Sbst.: 0.570, 0.511, 0.604 ccm N (21°, 20°, 19°, 746, 746, 750 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_4$ (310.17). Ber. N 18.07. Gef. N 18.35, 18.42, 18.25.

Die Drehung in absol. Alkohol ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.27^\circ \times 0.6674 / 0.0131 \times 0.5 \times 0.8 = +34^\circ.$$

Die Spaltung des (+)-Methyl-(4)-hexanol-(6)-al-(1)-methyl-lactolids wurde durch 1-stdg. Schütteln von 1 g der Substanz mit 50 ccm *n*-Salzsäure bei Zimmer-Temperatur durchgeführt. Der freie Aldehyd wird nach Neutralisation mit der berechneten Menge *n*-Natronlauge durch mehrfaches Ausschütteln mit — im ganzen 50 ccm — Chloroform, Trocknen der vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat und Verdampfen des Chloroforms unt. vermindert. Druck in einer Ausbeute von 0.6 g = 67% d. Th. gewonnen. Nach der oben angegebenen Methode erhält man 1.25 g = ca. 85% d. Th. an rohem [2.4-Dinitro-phenyl]-hydrazon, das nach 1-maligem Umkrystallisieren bei 82–83° schmilzt und in absol. Alkohol die Drehung $[\alpha]_D^{18} = +36^\circ$ und $+33^\circ$ zeigt.

¹⁾ Helferich u. Sparmberg, B. 64, 104 [1931].

²⁾ Curtius u. Dedichen, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 264 [1894]; Charles F. H. Allen, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2955 [1930].