

313. W. Treff und H. Werner: Über die Konstitution des Jasmons.

(Eingegangen am 5. August 1933.)

Das von A. Hesse¹⁾ im ätherischen Öl von *Jasminum grandiflorum* im Jahre 1899 im Laboratorium von Heine & Co. A.-G., Leipzig, aufgefundene und „Jasmon“ genannte Keton $C_{11}H_{16}O$ ist bereits vom Entdecker als wesentlicher Träger des Jasmin-Geruches erkannt worden. Das ist umso beachtlicher, als die im ätherischen Öl vorhandenen Mengen nur etwa 3% betragen. Wenn man bis heute in der Kenntnis dieses Riechstoffes nicht über die Beobachtungen des Entdeckers hinausgekommen wäre, mag das an der schwierigen Material-Beschaffung gelegen haben. Sie wurde für uns behoben, als uns vor einigen Jahren die Fa. Heine & Co. eine größere Menge Jasminblüten-Extrakt zu Untersuchungs-Zwecken überließ. Der Extrakt war ein Erzeugnis der südfranzösischen Riechstoff-Industrie. Das durch Destillation mit Wasserdampf daraus hergestellte ätherische Öl wurde durch Fraktionieren im Vakuum zunächst auf eine Fraktion ($d^{15} = 0.990$; Sdp.₆₋₇ 70–120°) verarbeitet, in welcher der Jasmon-Gehalt auf etwa 20% angereichert war. Aus 450 g dieser Fraktion konnten wir nach dem Verfahren von Hesse²⁾ 134 g Jasmon-Semicarbazon erhalten, welches den richtigen Schmp. 204–206° hatte. Dieser Schmelz- oder Zersetzungspunkt entspricht, unserer Beobachtung nach, einem einheitlichen Körper. Löst man das Semicarbazon in reichlich kochendem Methanol und sorgt durch stufenweises Abkühlen und späteres Einengen des Lösungsmittels für partielle Krystallisation, so erhält man ausschließlich Fraktionen, welche bei 204–206° schmelzen. Nur die letzten, nach vollkommener Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden Anteile (etwa 4% der ganzen Menge) beginnen bereits bei 195° zu sintern, um dann, wie vorher angegeben, zu schmelzen. Entgegen der Annahme Hesses können, wenn überhaupt, nur ganz unwesentliche Mengen isomerer Semicarbazone vorhanden sein. Aus dem Semicarbazon isolierten wir, ebenfalls nach Hesse, 100 g Jasmon, d. h. rund 22% der angewandten Fraktion.

Spez. Gew. 0.9467 bei 15°, $\alpha_D^{100} = \pm 0^\circ$; Sdp.₅₋₆ 108–110°.

Die Angaben stimmen mit denen Hesses überein. Das Keton liefert ein bei 204–206° schmelzendes Semicarbazon zurück, ein Beweis, daß die Zerlegung mit Schwefelsäure nicht umlagernd gewirkt hat. Außer den erwähnten Angaben über Jasmon bringt Hesse nur noch den Schmp. 45° des Oxims.

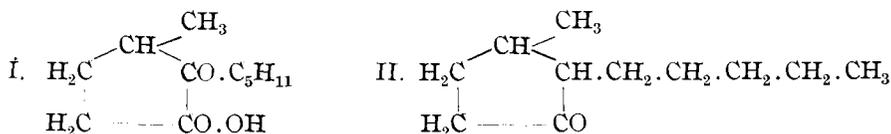
Diese Unterlagen genügten lediglich zu dem Schluß, in dem Jasmon eine Verbindung ringförmiger Struktur mit vermutlich zwei Doppelbindungen anzunehmen. Die Frage der Stellung dieser Bindungen sowohl wie die der Ketogruppe blieb vollkommen offen³⁾. Eine Konstitutions-Ermittlung mit dem oxydativen Abbau des Jasmons selbst zu beginnen, erschien uns wegen der zu erwartenden großen Anzahl von Abbauprodukten nicht ratsam. Übersichtlichere Verhältnisse standen erst nach vorheriger, möglichst vollkommener Hydrierung des Körpers in Aussicht.

¹⁾ B. **32**, 2617–2619 [1899].

²⁾ l. c., S. 2619.

³⁾ Für die Angaben der Notiz von F. Elze (Riechstoff-Industr. u. Kosmetik **1926**, 181, Ber. von Schimmel & Co. **1927**, 239) fehlt jede experimentelle Begründung.

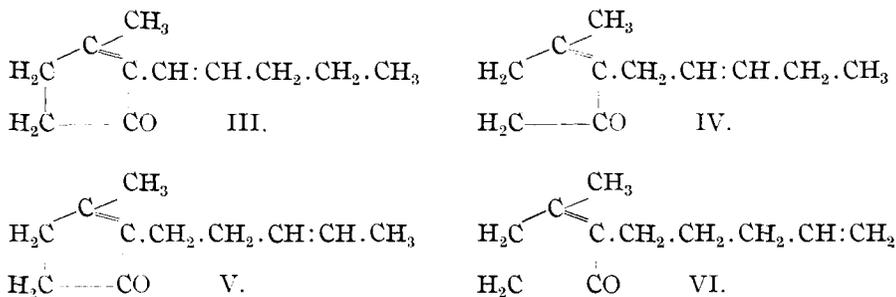
Die Anlagerung von Wasserstoff nach Skita⁴⁾ führte zu einem um 4 Wasserstoffatome reicheren, wohlcharakterisierten Tetrahydrojasmon. Dessen Abbau mit 2-proz. wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung ergab im wesentlichen drei Spaltprodukte, und zwar *n*-Capronsäure, Lävulinsäure und eine Oxo-säure C₁₁H₂₀O₃. Letztere enthielt also noch alle C-Atome des Jasmons. Sie konnte als Keto-säure charakterisiert und durch den gleichen oxydativen Abbau ebenfalls in *n*-Capronsäure und Lävulinsäure aufgespalten werden. Aus diesen Ergebnissen folgerten wir die Konstitutionsformel I für die Oxo-säure und die Formel II für Tetra-



hydrojasmon selbst als 3-Methyl-2-*n*-amyl-cyclopentanon-(I) und bestätigten sie durch Synthese.

Alle weitere Arbeit wurde uns durch ältere Veröffentlichungen von Staudinger und Ruzicka⁵⁾ wesentlich erleichtert. Diese Forscher gelangten bei Untersuchung insekten-tötender Stoffe aus Insektenpulver zu einem „Pyrethron“ genannten Keto-alkohol, der sich zu einem „Tetrahydro-pyrethron“ reduzieren ließ. Das Keton ist auf Grund ihres Nachweises identisch mit diesem 3-Methyl-2-*n*-amyl-cyclopentanon-(I) und infolgedessen auch mit Tetrahydrojasmon.

Analog konnten wir ein durch Hydrierung nach Paal⁶⁾ hergestelltes Dihydrojasmon als das 3-Methyl-2-*n*-amyl-cyclopenten-(2)-on-(I) Staudingers und Ruzickas⁷⁾ identifizieren. Die Lage der einen ringständigen Doppelbindung des Jasmons war somit festgelegt, die der noch fraglichen zweiten aber, in der langen Seitenkette zu suchen. Sie aufzufinden, ermöglichte nur der oxydative Abbau des Jasmons selbst. Er wurde mit 1-proz. wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung durchgeführt und lieferte, neben Lävulinsäure, Propionsäure und mit größter Wahrscheinlichkeit Essigsäure. Buttersäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure wurden nicht beobachtet. Also kommt unter den vier möglichen Formeln nur die unter IV in Frage:



⁴⁾ Skita, B. **45**, 3579 [1912].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **7**, 236 [1924].

⁶⁾ B. **38**, 1401 [1903].

⁷⁾ Helv. chim. Acta **7**, 256—257 [1924].

Jasmon ist also ein 3-Methyl-2-[*n*-penten-(2')-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1). Mit dem Nachweis einer monocyclischen, Fünfering-Struktur aufweisenden Verbindung ist erstmalig das Vorkommen dieser Körperklasse in ätherischen Ölen festgestellt worden. Interessant sind ferner die konstitutionellen Beziehungen von Jasmon zum Pyrethron.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Tetrahydro-jasmons.

1 g Jasmon, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, 0,5 ccm einer 10-proz. wäßrigen Palladiumchlorid-Lösung (= 0,03 g Pd), 0,025 g Gummi arabicum werden nach Skita⁸⁾ in einer Schüttel-Emulsion bei Zimmer-Temperatur und 1 Atm. Wasserstoff-Überdruck behandelt. Nach 2 Std. war die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Reaktion kam zum Stillstand. Das durch Wasserdampf-Destillation isolierte Hydrierungsprodukt reagierte mit einer alkohol. Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat sofort, im Gegensatz zum Jasmon, bei dem die Semicarbazon-Bildung wesentlich langsamer vor sich geht. Die Ausbeuten sind mit 90—95% d. Th. nahezu quantitativ. Nach Umkrystallisation aus Benzol schmilzt das Semicarbazon scharf bei 165—166⁰). Ein zweites Semicarbazon wurde hier nicht beobachtet, wohl aber fand sich ein solches nach Hydrierung in neutraler Lösung. Es ist in Benzol viel schwerer löslich, läßt sich deshalb leicht von ersterem trennen und schmilzt, aus Methanol umkrystallisiert, bei 191—192⁰). Setzt man das aus diesem hochschmelzenden Semicarbazon durch Zerlegen mit verd. Schwefelsäure isolierte Keton nochmals mit Semicarbazon bei essigsaurer Reaktion um, so erhält man nur das Semicarbazon vom Schmp. 165—166⁰. Da die beiden Semicarbazone von uns an einem unzweifelhaft optisch inaktiven Material beobachtet wurden, kommt für ihr Auftreten die Erklärung von Staudinger und Ruzicka⁹⁾ nicht in Frage. Unserer Ansicht nach handelt es sich um einen Fall von *cis-trans*-Isomerie der Ketone, wie er in ähnlichen Fällen auch von Skita¹⁰⁾ beobachtet wurde.

0,1536 g Semicarbazon vom Schmp. 165—166⁰: 0,3599 g CO₂, 0,1396 g H₂O. — 0,1839 g Sbst.: 30,15 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₂H₂₃ON₃. Ber. C 63,95, H 10,29, N 18,66.

Gef. „ 63,89, „ 10,17, „ 18,62.

0,2134 g Semicarbazon vom Schmp. 191—192⁰: 0,5002 g CO₂, 0,1966 g H₂O. — 0,1382 g Sbst.: 22,80 ccm N (20°, 746,5 mm).

C₁₂H₂₃ON₃. Ber. C 63,95, H 10,29, N 18,66.

Gef. „ 63,93, „ 10,31, „ 18,72.

Durch Zerlegen der beiden Semicarbazone mit 10-proz. Schwefelsäure und anschließende Wasserdampf-Destillation erhält man ein und dasselbe Tetrahydro-jasmon: Sdp.₇ 91⁰; *d*¹⁵ = 0,8850, *n*_D¹⁵ = 1,44877.

0,1346 g Sbst.: 0,3881 g CO₂, 0,1423 g H₂O. — 0,1189 g Sbst.: 0,3441 g CO₂, 0,1289 g H₂O.

C₁₁H₂₀O. Ber. C 78,50, H 11,98.

Gef. „ 78,64, 78,93, „ 11,83, 12,12.

⁸⁾ Skita, l. c.

⁹⁾ Staudinger u. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* **7**, 237—238 [1924], geben die Schmp. 160⁰ und 194⁰ an. In beiden Fällen weichen unsere Beobachtungen ab.

¹⁰⁾ A. **431**, 1—15.

Abbau des Tetrahydro-jasmons.

2.4 g Tetrahydro-jasmon wurden durch Schütteln mit 300 g (4 Atome O) einer 2-proz. wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Zugabe der Permanganat-Lösung nach Maßgabe des Verbrauches in Portionen. Nach Abfiltrieren des gebildeten Braunsteins wurde das Filtrat ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdampfen 0.24 g neutrale Bestandteile. Die alkalische wäßrige Lösung ergab nach dem Ansäuern und erschöpfenden Ausäthern ein öliges Säure-Gemisch, daß durch Wasserdampf-Destillation in einen flüchtigen und einen nicht-flüchtigen Anteil zerlegt werden konnte. Aus der flüchtigen, öligen Säure (0.76 g) wurden nach Überführung in eine wäßrige Lösung der Kaliumsalze durch fraktionierte Fällung die Silbersalze hergestellt und durch Umkrystallisation aus verd. Alkohol gereinigt.

Analyse des Ag-Salzes: 0.1726 g Frakt. 1): 0.1120 g AgCl = 48.84% Ag.
 0.1437 g „ 2): 0.0919 g „ = 48.58% „ „
 0.1220 g „ 4): 0.0786 g „ = 48.49% „ „

ber. für Ag-Capronat = 48.38% Ag.

Das über das Chlorid der Säure hergestellte Anilid bietet der Reinigung die bereits von Staudinger und Ruzicka¹¹⁾ erwähnten Schwierigkeiten. Durch Umkrystallisation aus Petroläther und Wasser wurde jedoch ein bei 94–95° schmelzendes Präparat erhalten, dessen Misch-Schmp. mit Capronsäure-anilid ohne Depression bei 95–96°, d. h. dem des reinen Capronsäure-anilids, lag.

Die mit Wasserdampf nicht-flüchtigen Säuren (1.4 g) lieferten ein Semicarbazon-Gemisch, das mit Benzol in einen leicht- und einen schwerlöslichen Anteil zerlegt werden konnte. Der schwerlösliche ließ sich durch Umkrystallisation aus Methanol rein erhalten. Schmp. 183–184°.

0.1254 g Sbst.: 0.1929 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 20 ccm N (20.8°, 751 mm).

C₆H₁₁O₃N₃. Ber. C 41.60, H 6.41, N 24.27.

Gef. „ 41.95, „ 6.48, „ 24.29.

Der Misch-Schmp. mit Lävulinsäure-Semicarbazon vom Schmp. 183–184° zeigte keine Depression, ebensowenig der der Oxime, welcher richtig bei 94–95° lag. Lävulinsäure ist also nachgewiesen.

Das leichtlösliche Semicarbazon wurde, wiederholt aus Benzol und dann aus Aceton umkrystallisiert, mit dem Schmp. 111–112° erhalten.

0.1140 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.0742 g Sbst.: 0.1533 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 14.1 ccm N (20.1°, 760 mm).

C₁₁H₂₃O₃N₃. Ber. C 55.99, H 9.01, N 16.34.

Gef. „ 56.22, 56.36, „ 8.96, 9.37, „ 16.19.

Demnach handelt es sich um das Semicarbazon einer Oxy-säure C₁₁H₂₀O₃, der wir die im allgemeinen Teil gebrachte Konstitutionsformel geben. Gestützt wird unsere Annahme dadurch, daß in den oxydativen Abbauprodukten des Kaliumsalzes der Säure Capronsäure und Lävulinsäure auf vorher geschilderte Weise leicht nachgewiesen werden konnten.

¹¹⁾ Helv. chim. Acta 7, 241 [1924].

Synthese des 3-Methyl-2-*n*-amyl-cyclopentanons-(1) (Tetrahydrojasmon).

Das Verfahren von Noyes¹²⁾ führte bei Staudinger und Ruzicka¹³⁾ nicht zum Ziel. Im Gegensatz dazu gelang uns aber die Kondensation von *n*-Amyl-malonester mit γ -Brom-valeriansäure-ester ganz leidlich, wenn die Herstellung des Na-Malonesters mit wasser-freien Materialien in absolut-ätherischer Lösung erfolgte und der Äther im Vakuum entfernt wurde, bis das Na-Salz ausfiel. Als man nun Brom-valeriansäure-ester im Überschuß zugab und 7–8 Stdn. am Rücklauf im Vakuum bei 100° Badtemperatur erhitze, erhielt man beim Aufarbeiten den von Staudinger und Ruzicka gesuchten Tricarbonsäure-ester in einer Ausbeute von 18 % d. Th.: Sdp.₅₋₆ 180–184°, $d^{15} = 1.015$.

Der Ester wurde durch Verseifen in die Säure, diese durch Erhitzen im Metallbade in die Dicarbonsäure und letztere schließlich durch trockene Destillation ihres Bariumsalzes mit einer Ausbeute von 45 % d. Th. in das Keton übergeführt. Das Semicarbazon dieses Ketons schmolz nach Umkrystallisation aus Benzol und Alkohol bei 165–166°. Depression beim Schmelzen eines Gemisches mit dem Semicarbazon des Tetrahydrojasmons vom Schmp. 165–166° trat nicht auf. Das auf diese Weise synthetisierte 3-Methyl-2-*n*-amyl-cyclopentanon-(1) hat: Sdp.₇ 91°, $d^{15} = 0.8852$, $n_D^{15} = 1.44887$. Der Geruch des Ketons erinnert an Jasmon und ist, im Gegensatz zur Angabe von Staudinger und Ruzicka¹⁴⁾, kräftig und angenehm. Die Übereinstimmung mit Tetrahydrojasmon aus Jasmon ist eine vollkommene.

Darstellung des Dihydrojasmons.

1 g Jasmon, 25 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser, 10 ccm kolloidale Palladium-Lösung (= 0.015 g Pd) werden nach Paa¹⁵⁾ in einer Schüttel-Ente bei Atmosphären-Druck und Zimmer-Temperatur mit Wasserstoff behandelt. Die zur Absättigung einer Doppelbindung nötige Menge wird in etwa 2 Stdn. glatt aufgenommen. Dann verlangsamt sich die Aufnahme ruckartig. Das Hydrierungsprodukt wurde als Semicarbazon, welches sich, ähnlich langsam wie das des Jasmons, bildet, in einer Ausbeute von 95 % d. Th. isoliert. 2-mal aus Methanol umkrystallisiert, schmolz es scharf bei 175–176°. Durch Zerlegen mit 10-proz. Schwefelsäure und Wasserdampf-Destillation erhielten wir das reine Dihydrojasmon in einer Ausbeute von 90 % d. Th. Sdp.₅ 101–102°, $d^{15} = 0.9201$, $n_D^{15} = 1.48107$.

0.2171 g Sbst. 0.6325 g CO₂, 0.2114 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 0.5255 g CO₂, 0.1728 g H₂O.

C₁₁H₁₈O. Ber. C 79.45, H 10.92.
Gef. „ 79.46, 79.45, „ 10.89, 10.72.

Die Lage der Doppelbindung dieses Dihydrokörpers wurde durch Vergleich mit dem synthetischen Produkt festgestellt.

¹²⁾ Noyes, B. **33**, 54 [1900].

¹³⁾ Helv. chim. Acta **7**, 245/246 [1924].

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta **7**, 239 [1924].

¹⁵⁾ Paal, B. **38**, 1401 [1905].

Synthese des 3-Methyl-2-*n*-amyl-cyclopenten-(2)-ons-(I)
(Dihydro-jasmon).

Darstellung nach Staudinger und Ruzicka¹⁶⁾. Der Schmelzpunkt des gereinigten Semicarbazons lag ebenfalls bei 175–176°. Der Misch-Schmp. mit dem aus Jasmon stammenden Material zeigte keine Depression. Ebenso sind die Eigenschaften des synthetischen Ketons aus dem Semicarbazon denen des Dihydro-jasmons gleich: Sdp.₅ 101–102°, $d^{15} = 0.9200$, $n_D^{15} = 1.48107$. Der Geruch des Ketons hat den würzigen Charakter des Jasmons¹⁷⁾. Die Präparate beider Herkunft decken sich auch geruchlich.

Das um zwei Wasserstoffatome reichere Präparat, welches man nach Skita aus dem Dihydrokörper erhält, ist nach Eigenschaften und Schmelzpunkt des Semicarbazons völlig mit Tetrahydro-jasmon identisch: $d^{15} = 0.8852$, $n_D^{15} = 1.44887$; Schmp. des Semicarbazons 165–166°.

Abbau des Jasmons.

1.8 g Jasmon wurden bei Zimmer-Temperatur mit einer 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung (1050 g = 9 Atome O) in Portionen unter Schütteln oxydiert. Zu Anfang verläuft die Reaktion energisch, wird aber später nach Verbrauch des 6. Atoms O ruhiger. Nach Entfernung des Braunsteins und geringer Mengen neutraler Bestandteile dampften wir die alkalische Lösung im Vakuum zur Trockne und kochten den Salzurückstand 2-mal mit wenig absol. Alkohol aus. Das ungelöst Bleibende bestand aus Kaliumcarbonat, neben sehr wenig Kaliumoxalat. Die in Alkohol löslichen Salze (4 g) wurden in möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Dabei schieden sich ölige Säuren nicht aus, die Lösung blieb klar und roch stark nach niederen Fettsäuren. Erschöpfende Extraktion mit Äther und vorsichtige Entfernung dieses Lösungsmittels ergab einen Rückstand, der, mit Wasserdampf destilliert, flüchtige und nicht-flüchtige Anteile lieferte. In den nicht-flüchtigen wurde Lävulinsäure mit Hilfe des Semicarbazons vom Schmp. 183–184° nachgewiesen; die flüchtigen lieferten nach Neutralisation und Konzentration ihrer wässrigen Lösung durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat-Lösung Salze folgenden Silbergehaltes (einmal aus Wasser umkrystallisiert):

0.1348 g 1. Frakt.:	0.1096 g AgCl = 61.19% Ag.
0.0514 g 2. „	: 0.0416 g „ = 60.91% „ .
0.0568 g 3. „	: 0.0469 g „ = 62.14% „ .
0.0277 g 4. „	: 0.0235 g „ = 63.85% „ .

Ber. für Ag-Acetat = 64.64% Ag, für Ag-Propionat = 59.63% Ag.

Die Anwesenheit von Ameisensäure ist nach Art der Bildung des Säure-Gemisches und dem Verhalten dieser Silbersalze ganz ausgeschlossen. Sie machen aber vollkommen den Eindruck eines Gemisches von Salzen der Essigsäure und Propionsäure. Der Vergleich mit der Krystallform eines künstlichen Gemisches veranschaulicht dies.

Die Trennung der beiden Säuren wurde durch Überführung in die Chloride, fraktionierte Destillation derselben und Trennung der Anilid-Gemische der einzelnen Fraktionen versucht. Es gelang uns nicht, Acetanilid vom richtigen Schmp. 113–114°

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 7, 256–257 [1924].

¹⁷⁾ Ein Verfahren zur Verwendung sowohl des Dihydro-, wie des Tetrahydro-jasmons als Riechstoffe ist zum Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet.

herauszuarbeiten. Wohl aber lieferte die letzte der Chlorid-Fractionen ein Anilid, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther und Wasser den Schmp. $103-104^{\circ}$, also den von reinem Propionsäure-anilid, aufwies. Der Misch-Schmp. mit reinem Propionsäure-anilid anderer Herkunft zeigte keine Depression, der mit Acetanilid vom Schmp. $113-114^{\circ}$ aber eine solche bis auf $78-81^{\circ}$.

Der Nachweis von Propionsäure in den Oxydationsprodukten des Jasmons ist somit erbracht, der von Essigsäure sehr wahrscheinlich gemacht. Letztere dürfte aus Lävulinsäure oder auch aus Malonsäure entstanden sein. Wenigstens ließen sich nach Behandlung einer Kaliummalonat-Lösung mit 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmer-Temperatur nachweisbare Mengen Essigsäure (neben Kohlensäure) feststellen. Damit wäre auch erklärt, daß der Nachweis von Malonsäure selbst in den Oxydationsprodukten des Jasmons nicht gelang. Da ferner höhermolekulare und leicht aufzufindende Säuren, wie Buttersäure und Bernsteinsäure, nicht beobachtet werden konnten, bleibt als Konstitutionsformel für Jasmon nur die nach Schema IV des allgemeinen Teiles unserer Ausführungen übrig.

Wissenschaftl. Laborat. von Heine & Co. A.-G., Leipzig/Riesa.

314. Gunther Lock: Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, I. Mittel.: Polychlorbenzaldehyde.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 21. Juli 1933.)

Das typische Beispiel der Abspaltung einer Aldehydgruppe ist die in der aliphatischen Reihe unter dem Namen der Chloral-Spaltung seit den Anfängen der organischen Chemie bekannte Eliminierung der Formylgruppe aus Trichlor-acetaldehyd unter dem Einflusse von Alkalien als ameisen-saures Salz¹⁾: $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CHO} + \text{KOH} = \text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{H} + \text{H}\cdot\text{COOK}$. Ähnlich verhalten sich auch Tribrom-acetaldehyd²⁾, Dichlor-brom-acetaldehyd, Dibrom-chlor-acetaldehyd³⁾, Brom-acetaldehyd-disulfonsäure⁴⁾, Methyl-acetaldehyd-disulfonsäure⁵⁾ und Trichlor-acrolein⁶⁾. Bei diesen Reaktionen wird anscheinend durch die Mehrzahl negativer Substituenten die sonst so widerstandsfähige C.C-Bindung so geschwächt, daß obige Spaltung eintreten kann. Ein Vergleich dieser Reaktion mit der Bildungs-Tendenz freier Radikale von der Art des Triphenyl-methyls aus Triphenyl-chlor-methan ist naheliegend. Auch beim ähnlich gebauten Triphenyl-acetaldehyd tritt diese Spaltung durch Alkali ein⁷⁾. Beim Trimethyl-chlor-methan und Trimethyl-acetaldehyd scheint keine Neigung zu solchen Abspaltungs-Reaktionen zu bestehen. Das Gewicht der Substituenten allein ist nicht wesentlich, denn auch

¹⁾ Liebig, A. **1**, 197 [1832]. ²⁾ Löwig, A. **3**, 296, 306 [1832].

³⁾ Jacobsen u. Neumeister, B. **15**, 599 [1882].

⁴⁾ Backer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 573, 617 [1929].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 877; Bull. Soc. chim. France [3] **27**, 10.

⁶⁾ Prins, Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 419 [1914].

⁷⁾ Analog verhält sich auch Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd; Daniloff u. Venus-Danilova, B. **59**, 377 [1926].