

### 367. Paul Baumgarten, Rudolf Merländer und Jörn Olshausen: Zur Kenntnis des Glutaconaldehydes: Acetale, Oxim und dessen Ringschluß zu Pyridin-*N*-oxyd.

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

(Eingegangen am 1. November 1933.)

Die Bedeutung des Glutaconaldehydes liegt in erster Linie in seinen engen Beziehungen zum Pyridin, das als Abkömmling des Glutaconaldehydes aufgefaßt und demgemäß zu diesem aufgespalten<sup>1)</sup> bzw. aus ihm und Ammoniak wieder aufgebaut<sup>2)</sup> werden kann, sowie darin, daß er die Muttersubstanz der *strepto*-Pentamethin-Farbstoffe, der sog. Pyridin-Farbstoffe, ist. Aber auch in Hinblick auf seine sonstigen Reaktionen und Beziehungen, wie z. B. zu den Pentosen, verdient diese reaktionsfähige Verbindung Beachtung. Unter solchen Gesichtspunkten sind einige wichtige Abkömmlinge des Glutaconaldehyds: Acetale und Oxim dargestellt und untersucht worden.

Die Acetalierung wurde nach der Methode von E. Fischer durchgeführt. Da als Ausgangsmaterial nur das Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes<sup>1)</sup>, Na. O. CH:CH. CH:CH. CHO, dessen Löslichkeit in Alkoholen allein beim Methanol genügend groß ist, in Betracht kam, so beschränkte man sich auf die Darstellung der Methylacetale. Der Glutaconaldehyd wird also zunächst aus der methylalkohol. Lösung seines Natriumsalzes in Freiheit gesetzt, und zwar durch Chlorwasserstoff in einem solchen Überschuß, daß in einer an Chlorwasserstoff nunmehr 1-proz. Lösung bei weiterem Stehen die Acetalierung erfolgen kann.

Der Glutaconaldehyd reagiert nach zwei Formeln: als Glutaconsäuredialdehyd, OCH. CH<sub>2</sub>. CH:CH. CHO (I), und als  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ ,  $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -aldehyd, HO. CH:CH. CH:CH. CHO (II). Von beiden Formen leiten sich Derivate ab. Entsprechendes Verhalten bei der Acetalierung vorausgesetzt, sollte man folgende Acetale erwarten dürfen: Von I zwei Glutacondialdehyd-dimethylacetale: (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH. CH<sub>2</sub>. CH:CH. CHO (III) und OCH. CH<sub>2</sub>. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IV), und ein Glutaconaldehyd-bis-dimethylacetal: (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH. CH<sub>2</sub>. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (V), von II ein Dimethylacetal: HO. CH:CH. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VI), d. i. die desmotrope Form von IV, und den Methyläther dieses Dimethylacetals: CH<sub>3</sub>O. CH:CH. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII). Isoliert wurden drei Acetale, und zwar ein Dimethylacetal, das  $\delta$ -Methoxy- $\alpha$ ,  $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -aldehyd-dimethylacetal VII und das Tetramethylacetal V.

Für das Dimethylacetal wird man die Konstitution eines Dialdehyd-dimethylacetals anzunehmen haben, und zwar die eines Penten-(2)-dial-(1.5)-dimethylacetals-(1) (IV). Die andere in Betracht kommende Aldehyd-Formel III scheidet aus, weil das Dimethylacetal nämlich auch durch vorsichtige saure Hydrolyse des Methoxy-butadienaldehyd-acetals VII entstehen kann, ein Vorgang, der nach dem Schema CH<sub>3</sub>O. CH:CH. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HO. CH:CH. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  OCH. CH<sub>2</sub>. CH:CH. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verlaufen dürfte. Die auf Grund dieser Reaktion und besonders der Existenz des Methoxy-acetals VII noch möglich erscheinende *Enol*-Formel VI wird schon deswegen auszuschließen sein,

<sup>1)</sup> P. Baumgarten, B. 57, 1622 [1924], 59, 1166 [1926].

<sup>2)</sup> P. Baumgarten, B. 57, 1624 [1924], 58, 2018 [1925].

weil die eine endständige Carbonylgruppe, welche zweifellos die Ursache für die Enolisierung der anderen, für die Ausbildung eines stark sauren Hydroxyls im freien Glutaconaldehyd ist, wobei die Wirkung der Carbonylgruppe durch die zu ihr in Konjugation stehende Doppelbindung weitergeleitet und verstärkt wird, durch Acetalierung abgedeckt ist. Damit ist ja ihre Wirkung erloschen, d. h. das Dimethylacetal wird keine besondere Neigung mehr haben, in die Enol-Form überzugehen. In Übereinstimmung hierzu stehen die vergeblichen Versuche, das Dimethylacetal zu acylieren oder aus ihm, wie beim nicht acetalisierten Glutaconaldehyd, ein Alkalisalz zu erhalten. Andererseits zeigt das Dimethylacetal die Reaktionen eines Aldehyds — als solcher bildet es ein gut charakterisiertes *p*-Nitrophenyl-hydrason,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  (VIII) — und vermag als einfach ungesättigte Verbindung 2 Atome Brom zu addieren. Auch die physikalischen Konstanten, Molekularrefraktion und Parachor, weisen auf die Aldehyd-Formel für das Dimethylacetal hin. Daß es aber auch unter Umständen nach der Enol-Formel reagieren könnte, dafür spricht die Existenz des Methyläthers VII.

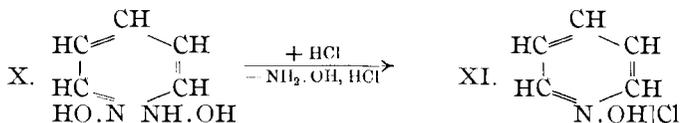
Besondere Aufmerksamkeit verdient noch das Verhalten des Dimethylacetals gegen Alkalien. Diese verseifen es, ähnlich wie Säuren, zum Glutaconaldehyd, wobei natürlich dessen Alkalisalze entstehen. Wir haben hier den auffallenden Fall vor uns, für den man Analoga unter den Acetalen nicht findet, daß ein solches durch Alkali hydrolytisch gespalten wird.

Das Methoxy-butadien-aldehyd-dimethylacetal (VII) reagiert, wieder normal, mit Alkali nicht. Mit verd. Säuren tritt Verseifung ein, die, wie schon besprochen, zunächst die Methoxylgruppe ergreift und so über das Dimethylacetal als isolierbare Zwischenstufe verläuft. Daher entsteht bei der Umsetzung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung auch das Nitrophenyl-hydrason des Dimethylacetals (VIII). Brom wird glatt addiert, und zwar 2 Atome; ein Überschuß wirkt substituierend. Auffallend ist der für die Molekularrefraktion gefundene Wert. Statt der zu erwartenden Exaltation tritt starke Depression auf:  $E\Sigma_D = -2.02$ . Beim Parachor stimmt der gefundene Wert (375.4) mit dem berechneten (383.2) leidlich überein. Doch zeigt sich auch hier eine über die zulässige Grenze schon hinausgehende Depression. Ob diese Depressionen reell sind, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Für die Reinheit des verwendeten Präparates spricht außer einer weitgehenden optischen Konstanz auch der gleiche Analysen-Befund bei der nochmals destillierten Substanz.

Das Bis-dimethylacetal V wird von Alkalien ebenfalls nicht angegriffen. Bei der Verseifung mit verd. Säuren erweist sich von seinen beiden Acetalgruppen die eine als empfindlicher, so daß es möglich ist, zuerst zum Dimethylacetal zu kommen. Daher gibt auch das Tetramethylacetal mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung das Nitrophenyl-hydrason VIII. Während die beiden anderen Acetale sich mit Brom schnell umsetzen, erfolgt beim Bis-dimethylacetal die Brom-Addition in der Kälte erst nach längerem Stehen — es werden 2 Atome Brom angelagert —, ein Verhalten, das dazu dienen kann, das Tetramethylacetal auf einen etwaigen Gehalt an den beiden Acetalen IV und VII zu prüfen. Der Parachor des Tetramethylacetals zeigt gute Übereinstimmung des gefundenen Wertes mit dem berechneten. Dagegen wird bei der Molekularrefraktion eine Depression ( $E\Sigma_D = -0.78$ ) gefunden.

Das beschriebene unterschiedliche Verhalten der drei Acetale gegen verd. Säuren und Alkalien mußte zu ihrer Isolierung aus dem bei der Acetalierung entstehenden Gemisch herangezogen werden, da die Trennung durch bloße fraktionierte Destillation infolge der ziemlich dicht beieinander liegenden Siedepunkte der einzelnen Acetale auf Schwierigkeiten stieß. Man gießt nach dem einen Verfahren die das Acetal-Gemisch enthaltende Reaktionsflüssigkeit in Kaliumcarbonat-Lösung. Darin wird das Dimethylacetal verseift, und man erhält jetzt nur noch ein Gemisch der beiden anderen Acetale, das durch fraktionierte Destillation zu trennen ist. Läßt man dagegen die Acetalierungsflüssigkeit in eine Neutralsalz-Lösung einfließen, so tritt in der nunmehr schwach sauren Lösung noch Verseifung der Methoxyl- bzw. der einen Acetal-Gruppe im Methoxybutadien-aldehyd-acetal und Tetramethylacetal ein, und man bekommt fast ausschließlich das in verd. Säuren beständigere Dimethylacetal. Bei dessen Darstellung wird man sich außerdem auch zweckmäßig eines geringeren Überschusses an Methanol bedienen als bei derjenigen der beiden anderen Acetale.

Bei der Oximierung des Glutaconaldehydes konnte nur das Dioxim,  $\text{HO.N:CH.CH}_2\text{.CH:CH.CH:N.OH}$  (IX) bzw. (X), erhalten werden. Es entsteht durch Umsatz des Natriumsalzes des Oxybutadienaldehydes mit 1 Mol. Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1 Mol. freiem Hydroxylamin in methylalkohol. Lösung. Der Glutaconaldehyd reagiert mit Hydroxylamin, besonders mit dessen Chlorhydrat, aber auch noch in anderer Weise. In Methanol entstehen tief kirschrote Lösungen, die auf Zusatz von Alkalilauge intensiv blau werden, aus denen verwertbare Produkte aber nicht zu isolieren waren. Von den Reaktionen des Dioxims ist der nach dem Schema  $\text{X} \rightarrow \text{XI}$  leicht eintretende Ringschluß zum Pyridin-*N*-oxyd-Chlorhydrat (XI) besonders beachtenswert. In ähnlicher Weise reagiert,



wie in diesem Zusammenhang festgestellt werden konnte, auch das aus Glutaconaldehyd-dianil und Hydroxylamin entstehende Glutaconaldehyd-anil-oxim (XII)<sup>3)</sup> nach dem Schema  $\text{XII} \rightarrow \text{XIII}$ :



Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Untersuchungen seien noch einige Ergänzungen zu den in einer früheren Arbeit bereits<sup>4)</sup> behandelten Acylderivaten des *enol*-Glutaconaldehydes,  $\text{R.CO.O.CH:CH.CH:CH.CH:O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), gebracht. Diese Verbindungen wurden bei den damaligen Versuchen nur gefärbt: schwach bräunlich bzw. gelb, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren, erhalten, zeigten also einen ähnlichen — wenn auch helleren — Farbton wie das Natriumsalz

<sup>3)</sup> Zincke, A. **338**, 140 [1905].

<sup>4)</sup> B. **57**, 1625 [1924].

des Oxy-butadien-aldehyds<sup>5)</sup>. Es war nun von theoretischem Interesse, zu wissen, ob die Acylderivate wirklich so stark farbig sind, ob also schon die Häufung von drei konjugierten Doppelbindungen in diesen homöopolaren Verbindungen — beim Natriumsalz haben wir es mit einem achalochromen Pentamethin-Farbstoff<sup>6)</sup> besonderer Konstitution zu tun — eine solche verhältnismäßig tiefe Farbe hervorbringen kann. Wie indessen gezeigt werden konnte, gelingt es bei geeignetem Umlösen, die Acylderivate in rein weiß erscheinenden Krystallen zu erhalten.

Wie auch bereits beschrieben, reagieren diese Acylverbindungen vermöge ihrer freien Aldehydgruppe mit Phenyl-hydrazin. Die seinerzeit aus der Benzoylverbindung erhaltene Substanz stimmte den Analysen-Werten nach aber auf ein Phenyl-hydrazon, das nachträglich 1 Mol. Wasser verloren haben müßte. Die Nachprüfung ergab indessen, daß dieser Stoff doch die normale Zusammensetzung hat, also tatsächlich das richtige Phenyl-hydrazon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (XIV) ist. Das aus Hydrazin und der Benzoylverbindung erhaltene Azin, sowie die mit substituierten Phenyl-hydrazinen zu gewinnenden Hydrazone bestätigen eine solche Reaktionsweise.

### Beschreibung der Versuche.

Das für die Versuche verwendete Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehydes wurde nach einer früher gegebenen Vorschrift<sup>7)</sup> hergestellt. Das Umkrystallisieren des Rohproduktes erfolgt statt aus Methanol zweckmäßiger aus heißem Wasser. Je 10 g Natriumsalz werden mit 18–20 ccm Wasser rasch bis zur völligen Lösung erhitzt, worauf man, ohne zu filtrieren, unter Eiskühlung auskrystallisieren läßt. Da das Natriumsalz Krystallwasser enthält, so muß es vor seiner Verwendung bei der Acetalierung im Vakuum bei 100<sup>0</sup> getrocknet werden.

### Glutacondialdehyd-dimethylacetal (IV)<sup>8)</sup>.

20 g Natriumsalz werden mit 50 ccm über gebranntem Kalk entwässertem Methanol und 22.3 ccm methylalkohol. Salzsäure (0.299 g HCl/ccm) acetalisiert. Nach 14-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur gießt man die Reaktionsflüssigkeit in 130 ccm ziemlich konzentrierte Calciumchlorid-Lösung, die durch Versetzen mit Eis-Stückchen auf 150 ccm gebracht worden ist, und äthert nach 20 Min., in welcher Zeit die Mischung des öfteren geschüttelt und im Falle sehr starker Verharzung noch durch hinzugegebenes Eis gekühlt wird, aus. Man wäscht mit wenig Wasser,

<sup>5)</sup> In der ersten Mitteilung (loc. cit.) ist auch eine dunkelrote Modifikation des Natriumsalzes beschrieben worden. Bei dem aus der *N*-Pyridinium-sulfonsäure direkt erhaltenen Natriumsalz (B. 59, 1166 [1926]) konnte eine Umwandlung durch Umkrystallisieren aus Wasser unter verschiedenen Bedingungen nicht erreicht werden. Ob in der roten Form wirklich eine echte Modifikation vorliegt oder nur ein mit stark farbigen Produkten gering verunreinigtes Präparat, konnte nicht eindeutig entschieden werden. Die (loc. cit.) als möglich hingestellte Formel für die rote Form — Salz des  $\alpha$ -Oxy-pyrans — kommt jedenfalls nicht in Betracht.

<sup>6)</sup> W. König, Journ. prakt. Chem. [2] 112, 21 [1926].    <sup>7)</sup> B. 59, 1170 [1926].

<sup>8)</sup> Über die Acetale des Glutaconsäuredialdehyds, Dissertat. von Rudolf Merländer, Berlin 1932.

trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert im Vakuum. Sdp.<sub>16</sub> 99—103°. Ausbeute 6 g Dimethylacetal, d. s. 25% d. Th.

$C_7H_{12}O_3$  (144.1). Ber. C 58.29, H 8.40,  $CH_3O$  43.05.

Gef. „ 58.34, „ 8.51, „ 43.07.

$d_4^{20} = 1.0228$ ;  $n_D^{20} = 1.4520$ ,  $\gamma = 37.2$ ;  $MR_D$  für  $(C_7H_{12}O_2O''^{(=)})$  ber. 37.36, gef. 37.78;  $F_2\Sigma_D = +0.29$ . — P ber. 344.2 (345.2)<sup>9)</sup>, gef. 345.9.

Das Dimethylacetal ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Versuche, es mit Benzoylchlorid oder Essigsäure-anhydrid in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Bicarbonat oder in Pyridin bzw. Chinolin zu acylieren, führten zu keinem Ergebnis. Gegen verd. Säuren in der Kälte einigermaßen beständig, wird es bei längerer Einwirkungsdauer bzw. stärkerer Säure-Konzentration natürlich vollkommen unter Verharzung des primär gebildeten unbeständigen Glutaconaldehyds verseift. Anilin und Salzsäure in methylalkohol. Lösung geben Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat. Brom-Lösung (in  $CCl_4$ ) wird rasch entfärbt.

Brom-Addition nach Parker McIlhiney<sup>10)</sup>: 0.2618 g Sbst.: Substituiert. Br 0.1255 g, addiert. Br 0.2850 g; ber. für 1 Mol. Br 0.2904 g.

Verseifung des Dimethylacetals in alkalischer Lösung: 8 g (1 Mol.) Dimethylacetal werden mit 2.2 g (1 Mol.) Natriumhydroxyd in 22 ccm Wasser versetzt. Schon nach wenigen Augenblicken färbt sich die Lösung gelb und wird schließlich braun. Unter häufigem Umschütteln läßt man 2 Stdn. stehen; dann äthert man aus. Aus dem ätherischen Auszug erhält man ein farbloses Öl (1.7 g), das bei 90—112° (16 mm) siedet. Es ist nicht einheitlich und läßt sich in mehrere Fraktionen verschiedenen Methoxyl-Gehalts (37.3—51.0%) zerlegen, die aber nicht weiter untersucht wurden. Die wäßrig-alkalische Lösung wird im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure etwas eingengt, das auskristallisierte Natriumsalz des Oxybutadien-aldehydes auf Ton getrocknet und aus Methanol umgelöst ( $C_5H_5O_2Na$ . Ber. Na 19.16. Gef. Na 19.03). Die daraus dargestellte Benzoylverbindung zeigt den richtigen Schmelzpunkt. Auch durch methylalkohol. Alkalilauge wird das Dimethylacetal gespalten.

Glutaconaldehyd - dimethylacetal - *p*-Nitrophenyl-hydraron (VIII): 0.5 g Dimethylacetal in 2 ccm 40-proz. wäßriger Essigsäure werden mit einer Lösung von 0.6 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 40-proz. Essigsäure versetzt. Das ausfallende gelbbraune Nitrophenyl-hydraron erstarrt beim Reiben zu schönen Kryställchen: 0.63 g (65% d. Th.). Nach Umlösen aus Methanol Schmp. 160—161° (unkorr.).

$C_{13}H_{17}O_4N_3$ . Ber. N 15.05,  $CH_3O$  22.24. Gef. N 15.23,  $CH_3O$  21.97.

#### $\delta$ -Methoxy- $\alpha, \gamma$ -butadien- $\alpha$ -aldehyd-dimethylacetal (VII).

50 g Na-Salz des Oxybutadien-aldehyds in 484 ccm Methanol werden mit 314 ccm methylalkohol. Salzsäure (0.068 g HCl/ccm) acetyliert. Nach 14 Stdn. wird die Reaktionsflüssigkeit in stark gekühlte, ziemlich konzentrierte Kaliumcarbonat-Lösung eingegossen. Man äthert nach einiger Zeit aus, trocknet mit Kaliumcarbonat und destilliert unter 18 mm

<sup>9)</sup> Berechnet nach Mumford u. Phillips, Journ. chem. Soc. London 1929, 2112. Die in Klammern stehenden Werte sind nach den alten Angaben von Sugden berechnet.

<sup>10)</sup> H. Meyer, Lehrbuch d. organ.-chem. Methodik, I, 1126 [1922].

bis zum Sdp. 120°. Ausbeute 35 g. — Zur Neutralisation der Salzsäure und Zerstörung von Dimethylacetal kann auch Natriummethylat verwendet werden. Die Aufarbeitung erfolgt dann in der Weise, daß der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen wird. — Das erhaltene Acetal-Gemisch, das mit Alkali in den meisten Fällen keine Gelbfärbung gibt, also frei von Dimethylacetal ist, wird mehrmals mit Aufsatz (Birektifikator oder Widmer-Spirale) unter 18 mm fraktioniert, und zwar werden nach einem meist kleinen Vorlauf bis 103° eine von 105–112° (A) und eine von 115–118° siedende Fraktion (B) aufgefangen. A enthält im wesentlichen Methoxy-butadien-aldehyd-acetal, B Glutacondialdehyd-bis-dimethylacetal.

Fraktion A wird unter Verwendung eines Aufsatzes einer mehrmaligen Destillation unterworfen, wobei man jedesmal nur die von 108–112° (18 mm) siedende Hauptfraktion zur weiteren Destillation verwendet. Diese Operation setzt man so lange fort, bis das Destillat den für das Methoxy-butadien-aldehyd-acetal geforderten Methoxyl-Gehalt erreicht hat. Sdp.<sub>18</sub> 108–112°, Sdp.<sub>11</sub> 103–107°.

$C_8H_{14}O_3$  (158.11). Ber. C 60.72, H 8.93,  $CH_3O$  58.86.

Gef. „ 60.51, „ 9.16, „ 59.09.

$d_4^{21} = 1.0324$ ;  $n_D^{20} = 1.4348$ ;  $\gamma = 36.1$ ;  $MR_D$  für  $(C_8H_{14}O_3)_{\frac{1}{2}}$  ber. 43.14, gef. 39.95;  $E\Sigma_D - 2.02$ . — P ber. 383.2 (384.2), gef. 375.4.

Das Acetal ist ein farbloses Öl von angenehmem, acetal-artigem Geruch, gibt mit Anilin und Salzsäure Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat und mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung das Nitrophenyl-hydrazon VIII. Brom in  $CCl_4$  wird rasch entfärbt.

Brom-Addition nach Mc Ilhiney: 0.3917 g Sbst.: Substituiert. Br 0.2326 g, addiert. Br 0.4040 g; ber. für 1 Mol. Br 0.3960 g.

Spaltung zum Glutaconaldehyd-dimethylacetal: 5 g Acetal werden mit 10 ccm  $n/_{10}$ -Salzsäure je nach der Raum-Temperatur 1–1½ Stdn. stehen gelassen. Man äthert aus, wäscht mit wenig Wasser, trocknet mit Kaliumcarbonat und destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 98–103°. Ausbeute ungefähr 2 g Dimethylacetal (Ber.  $CH_3O$  43.05. Gef.  $CH_3O$  43.46).

#### Glutacondialdehyd-bis-dimethylacetal (V).

Fraktion B wird unter Verwendung eines Aufsatzes so lange fraktioniert, bis die nach einem Vorlauf (Gemisch der beiden Acetale) jeweils aufgefangene Hauptfraktion (Sdp.<sub>18</sub> 115–118°) den für das Tetramethylacetal geforderten Methoxyl-Gehalt erreicht hat. Man kann aber, da das Bis-dimethylacetal den höchsten Siedepunkt hat, auch so verfahren, daß man B ohne Rücksicht auf den Siedepunkt bis auf einen verhältnismäßig kleinen Rückstand destilliert. Das Destillat destilliert man abermals bis auf einen kleinen Rückstand und setzt das Verfahren so lange fort, bis das zuletzt aufgefangene Destillat etwa  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Fraktion B beträgt. Die gesamten Rückstände werden vereinigt und wiederholt rektifiziert. Sdp.<sub>18</sub> des Bis-dimethylacetals 115–118°.

Der Reinheitsgrad wird zunächst qualitativ mittels Brom-Lösung geprüft, deren Farbe sich auf Zugabe des Acetals ungefähr 5 Min. lang nicht verändern darf (s. unt.), und dann erst quantitativ durch Ermittlung des Methoxyl-Gehalts.

$C_9H_{18}O_4$  (190.14). Ber.  $CH_3O$  65.26. Gef.  $CH_3O$  65.44.

$d_4^{20} = 1.0127$ ;  $n_D^{20} = 1.4288$ ;  $\gamma = 33.6$ ;  $MR_D$  für  $(C_9H_{18}O_4)_{\frac{1}{2}}$  ber. 49.87, gef. 48.38;  $E\Sigma_D - 0.78$ . — P ber. 453.0 (454.2), gef. 452.0.

Die Elementaranalyse zeigte bei stets stimmenden Wasserstoff-Zahlen schwankende Kohlenstoff-Werte, und zwar geringere, ein Verhalten, das übrigens auch bei der Verbrennung anderer Acetale beobachtet worden ist.

Das Bis-dimethylacetal ist ein farbloses, fast geruchloses, ziemlich wasserlösliches Öl, das mit Anilin und Salzsäure Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat und mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung das Hydrazon VIII gibt. Zur Verseifung zum Dimethylacetal läßt man z. B. 3.7 g Tetramethylacetal mit 15 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure 1 Stde. stehen. Ausbeute 1.5 g Dimethylacetal (Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  43.05. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  42.80). Brom-Lösung wird vom Bis-dimethylacetal in der Kälte nur nach sehr langem Stehen, in der Hitze rascher entfärbt.

Brom-Addition nach Mc Ilhney: 0.1876 g Sbst.: Substituiert. Br o.o, addiert. Br 0.1591 g; ber. für 1 Mol. Br 0.1577 g.

#### Glutaconaldehyd-dioxim (IX bzw. X).

Man vermischt methylalkohol. Lösungen von 1 Mol. Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehyds, 1 Mol. Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1 Mol. Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und der berechneten Menge Natriummethylat), dampft die nach kurzer Zeit klar und gelb gewordene Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Methanols ein, nimmt in Äthylalkohol auf (Abtrennen von NaCl), dampft auch diesen völlig ab und verreibt schließlich mehrmals mit absol. Äther, bis der Rückstand zu einer kaum mehr verrührbaren, zähen Masse geworden ist. Der Äther-Rückstand verbleibt im Eis-Schrank, bis er, meist schon nach Stunden, mitunter auch erst nach Tagen, völlig durchkrystallisiert ist; er wird auf Ton abgepreßt. Aus 5 g Natriumsalz wurden 1.3 g Rohprodukt (31.7% d. Th.) erhalten. Das Oxim läßt sich in kleinen Mengen aus Benzol umlösen oder auch aus seiner Chloroform-Lösung mit Petroläther oder Ligroin ausfällen. Schöne, schneeweiße Krystalle. Schmp. 88°. Beim Schmelzen tritt keine Zersetzung ein, wohl aber bei höherem Erhitzen, wobei Blausäure entweicht.

3.296 mg Sbst.: 5.623 mg  $\text{CO}_2$ , 1.886 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.609 mg Sbst.: 1.087 ccm N (24°, 754 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  (128.08). Ber. C 46.85, H 6.30, N 21.87.  
Gef. „ 46.53, „ 6.40, „ 22.10.

Das Dioxim ist beim Kochen seiner alkohol. Lösung recht beständig; erhitzt man es aber mit alkohol. Salzsäure (2 Mol. HCl), so tritt schon nach kurzem Aufkochen Ringschluß zum Pyridin-*N*-oxyd-Chlorhydrat ein, das zur Identifizierung in das schwer lösliche Pikrat übergeführt wird. Schmp. 179° (unkorr.)<sup>11)</sup>.

0.1106 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4$ . Ber. N 17.28. Gef. N 16.93.

Pyridin-*N*-oxyd entsteht in geringen Mengen schon bei der Darstellung des Dioxims und kann daher aus der filtrierten alkohol. Lösung der mit Äther ausgezogenen, zähen Masse als Pikrat (5% d. Th.) gewonnen werden. Es kann in einfacher Weise und in guter Ausbeute auch direkt aus dem Glutaconaldehyd dargestellt werden, indem man 1 Mol. Natriumsalz in methylalkohol. Lösung mit 1 Mol. konz. Salzsäure und 2 Mol. Hydroxylamin-

<sup>11)</sup> Meisenheimer, B. 59, 1851 [1926].

Chlorhydrat umsetzt. Die tief kirschrote Lösung, die übrigens auf Zusatz von Lauge blau wird, bleibt über Nacht stehen, wobei sie sich etwas aufhellt, und wird dann eingedampft. Man nimmt in Alkohol auf und fällt mit alkohol. Pikrinsäure. Ausbeute 2.6 g Pyridin-*N*-oxyd-Pikrat aus 3 g Natriumsalz, d. s. 42 % d. Th. Schmp. der unkrystallisierten Substanz 178–179° (unkorr.).

Ringschluß des Glutaconaldehyd-anil-oximes zu Pyridin-*N*-oxyd: Die Lösung von 1.25 g Anil-Oxim in Nitro-benzol wird kurz aufgeköcht, bis ihr roter Farbton deutlich in braun umgeschlagen ist. Man gibt verd. Salzsäure hinzu, äthert das Nitro-benzol aus, entfärbt die wäßrige Lösung durch Kochen mit Tierkohle und versetzt mit Pikrinsäure-Lösung. Ausbeute 1.44 g Pyridin-*N*-oxyd-Pikrat, d. s. 67 % d. Th. Schmp. 179° (unkorr.).

δ-Acetoxy-α,γ-butadien-α-aldehyd: Nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln, Schmp. 75.5° (unkorr.).

δ-Benzoyloxy-α,γ-butadien-α-aldehyd: Nach 3-maligem Umlösen aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle lange, farblose Nadeln. Schmp. 118–119° (unkorr.).

Phenyl-hydrazon (XIV): Darstellung und Eigenschaften s. <sup>12)</sup>.

0.1588, 0.1697 g Sbst.: 0.4312, 0.4601 g CO<sub>2</sub>, 0.0814, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 13.35 ccm N (23°, 753.5 mm, korr.).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.94, H 5.52, N 9.59.

Gef. „ 74.06, 73.94, „ 5.73, 5.72, „ 9.37.

o-Nitrophenyl-hydrazon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.CH:CH.CH:CH.CH:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>: Aus Alkohol zu Büscheln vereinigte, zinnoberrote, goldglänzende Nadelchen. Schmp. 183–184° (unkorr.).

4.82 mg Sbst.: 11.25 mg CO<sub>2</sub>, 2.01 mg H<sub>2</sub>O. — 2.718 mg Sbst.: 0.302 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 64.08, H 4.48, N 12.46.

Gef. „ 63.67, „ 4.67, „ 12.91.

Azin, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.CH:CH.CH:CH.CH:N—]<sub>2</sub>: Aus der Benzoylverbindung und Hydrazin-Hydrat in Alkohol. Aus Amylalkohol mikroskopisch kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 187° (unkorr.).

0.0884 g Sbst.: 5.4 ccm N (22°, 769 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.00. Gef. N 7.02.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der für die Bereitstellung der Mittel verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

<sup>12)</sup> B. 57, 1626 [1924].