

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 9. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1029—1126. — 2. September.

145. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Über einige Beziehungen zwischen dem monomeren AcetaldoI und seinen dimeren Formen (IV. Mitteil.*) über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. Juli 1942.)

Das 1872 von A. Wurtz¹⁾ entdeckte AcetaldoI kann nach den bisherigen Kenntnissen in drei Formen auftreten, die ineinander überführbar sind. Die eine ist das monomere Aldol, das eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit vorstellt, die mehr oder weniger rasch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in ein dickflüssiges Öl übergeht, aus dem durch Lösen in Äther und Versetzen mit Petroläther das gut krystallisierende ParaldoI erhalten wird. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 24—35% des Öles, der Rest, der wohl noch etwas ParaldoI enthält, stellt eine viscose, nicht krystallisierbare Flüssigkeit vor, die wir unter dem Namen zähflüssiges dimeres Aldol führen wollen.

Bei der Destillation dieser drei Formen des Aldols im Wasserstrahlvakuum wird stets das monomere Aldol erhalten. Hingegen ist es möglich, im Hochvakuum einen Teil des Paraldols direkt zu sublimieren, während sich der andere Teil depolymerisiert. L. Kohn²⁾ hat aus Dampfdichte-Bestimmungen unter vermindertem Druck den Schluß gezogen, daß es für jedes Aldol eine Temperatur gibt, oberhalb welcher nur das monomere Aldol beständig ist. Unterhalb dieser Grenztemperatur, die in der Nähe des Siedepunktes des Aldols bei Wasserstrahlvakuum liegt, können beide Formen erhalten werden, doch ist die monomere nur kürzere Zeit beständig.

Das ParaldoI stellt ebenso wie das zähflüssige Aldol, wie aus den Arbeiten von L. Kohn²⁾, ferner R. Wegscheider und E. Späth³⁾ hervorgeht, ein Dimeres des Aldols vor. Die Frage nach der Konstitution des Paraldols wurde seit längerer Zeit diskutiert. Die erste Ansicht darüber war, daß Aldol und ParaldoI chemisch identisch sind und sich nur in physikalischer Hinsicht voneinander unterscheiden. Sodann wurde von M. Bergmann und E. Kann⁴⁾ die Meinung geäußert, daß es sich beim Übergang von Aldol in ParaldoI lediglich um die Assoziation einer Cycloform des Aldols handle. In späteren Arbeiten befassen sich M. Bergmann und Mitarbeiter⁵⁾ neuerlich mit der Konstitution des Paraldols und nehmen für das Paraldoldiacetat an Stelle

*) III. Mitteil.: B. **74**, 859 [1941].

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **74**, 1361 [1872]; **76**, 1166 [1873].

²⁾ Monatsh. Chem. **21**, 80 [1900].

³⁾ Monatsh. Chem. **31**, 1005 [1910].

⁴⁾ A. **438**, 278 [1924].

⁵⁾ B. **62**, 1467, 2297 [1929].

zuerst R. Wegscheider und E. Späth³⁾ dargestellt haben, ist ein dickflüssiges bei 1 Torr ohne Zersetzung destillierendes Öl, das Aldol-*p*-nitrophenylhydrazon, das gleichfalls von den vorher genannten Autoren erhalten wurde, schmilzt bei 115.5—116° und das *p*-Brom-phenylhydrazon des Aldols, dessen Darstellung C. Neuberg und E. Kerb⁸⁾ beschrieben haben, schmilzt bei 126—127°.

Durch unsere Versuche wurde daher im Gegensatz zu den Angaben von Backès bewiesen, daß die dimeren Formen des Aldols mit einigen der von diesem Autor verwendeten Carbonylreagenzien ohne weiteres die entsprechenden Derivate des monomeren Aldols liefern.

Übrigens gibt es nur wenige Abkömmlinge des Aldols, die gut krystallisieren und sich durch Umlösen reinigen lassen. Vielfach liegt eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von nicht krystallisierenden Derivaten oder zur Wasserabspaltung selbst beim Arbeiten unter milden Bedingungen vor. So gibt z. B. Aldol in wäßriger Lösung bei der Einwirkung von Dimedon, auch wenn man die Umsetzung bei 20° und in großer Verdünnung vor sich gehen läßt, im wesentlichen das Dimedon-Derivat des Crotonaldehyds. Es ist hierbei gleichgültig, ob man vom monomeren Aldol oder vom Paraldol ausgeht.

Es ist ferner hervorzuheben, daß es Umsetzungen des Paraldols und des zähflüssigen dimeren Aldols gibt, bei welchen Derivate dieser dimeren Formen auftreten, die nur geringere Neigung zur Bildung von Abkömmlingen des monomeren Aldols zeigen. In den meisten Fällen werden hier Umsetzungen mit Verbindungen in Betracht kommen, die als Nichtcarbonylreagenzien anzusehen sind. Ein solches Beispiel kann man bei der Behandlung des Paraldols mit Essigsäureanhydrid und Pyridin beobachten, wobei das Paraldoldiacetat (III) gebildet wird.

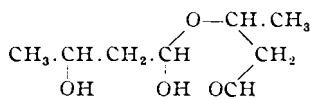
Recht bemerkenswert ist das Verhalten der drei Formen des Aldols in wäßriger Lösung. Wenn man Aldol, das aus Paraldol durch Entpolymerisieren im 10-Torr-Vakuum erhalten worden war, unmittelbar nach der Darstellung der Mol.-Gew.-Bestimmung in Wasser unterzieht, so erhält man Werte, die mit dem Mol.-Gew. des monomeren Aldols (88) fast völlig übereinstimmen. Aus diesem Ergebnis ersieht man, daß die Hydroxylgruppe des monomeren Aldols, wie beim Vorliegen einer wäßrigen Lösung wohl zu erwarten war, keinen erhöhenden Einfluß auf das Mol.-Gew. ausübt. Wenn man die Mol.-Gew.-Bestimmung in derselben Lösung nach einigen Stunden wiederholt, so kann man ein deutliches Steigen der Werte beobachten. Die Bestimmungen wurden so oft vorgenommen, bis ein konstanter Endwert erreicht worden war. Beim Vorliegen einer 2.16-proz. Lösung war das Mol.-Gew. von 88 auf 116 gestiegen. Geht man hingegen vom Paraldol aus und bestimmt in fast gleicher Konzentration in wäßriger Lösung das Mol.-Gew., so erhält man zunächst einen Wert, der etwas unterhalb des für das dimere Aldol berechneten liegt. Nun wurde von Zeit zu Zeit mit ein und derselben Lösung die Mol.-Gew.-Bestimmung wiederholt und hierbei ein allmähliches Absinken des Mol.-Gew. beobachtet. Nach etwa 48 Stdn. wurde das konstante Mol.-Gew. 116 festgestellt, also derselbe Wert erhalten, der bei dem entsprechenden Versuch mit dem monomeren Aldol auftrat. Diese Versuche beweisen, daß das monomere Aldol sogar in recht verdünnter Lösung weit-

⁸⁾ Biochem. Ztschr. **92**, 109 [1918].

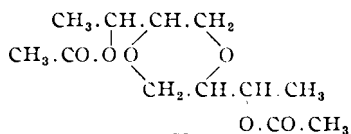
gehend in das dimere Aldol übergeht, so z. B. in 2.16-proz. wäßriger Lösung schließlich 48% dimeres Aldol liefert. Unter denselben Bedingungen depolymerisiert sich das Paralldol zum gleichen Gemisch von monomerem und dimerem Aldol. Das dimere Aldol steht demnach in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit dem monomeren.

Nun stellten wir eine 9.92-proz. wäßrige Lösung von monomerem Aldol und eine 9.89-proz. von Paralldol dar und bestimmten sogleich und dann von Zeit zu Zeit die durchschnittlichen Mol.-Gewichte, die sich in diesen Aldol-Lösungen ergaben. Auch hier konnten wir beobachten, daß unmittelbar nach der Herstellung der Lösungen ungefähr die dem monomeren Aldol und dem Paralldol entsprechenden Mol.-Gew. erhalten wurden. Beim Stehenlassen der 9.9-proz. Lösungen erfolgten aber Veränderungen, indem sich das monomere Aldol bis zu 69% in das dimere verwandelte und das dimere sich bis zu derselben Gleichgewichtslage depolymerisierte. Durch die Erhöhung der Aldolkonzentration war demnach die Gleichgewichtslage zwischen den monomeren und dimeren Aldolformen zu Gunsten der dimeren verschoben worden. Die wäßrigen Lösungen des Aldols wurden zwischen den Mol.-Gew.-Bestimmungen bei 19—25° aufbewahrt. Der Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtslage, ferner auf die Geschwindigkeit, mit der sie erreicht wird, wurde nicht untersucht. In den konzentrierten wäßrigen Lösungen des technischen Aldols ist dieser Oxyaldehyd im wesentlichen in seiner dimeren Form vorhanden.

Jedenfalls sind die wäßrigen Lösungen des Aldols recht komplizierte Systeme. Es liegen hier Gleichgewichte zwischen monomerer und dimerer Form vor, wobei jede für sich Struktur- und Stereoisomere und vielleicht auch Hydrate bilden kann. Wird Paralldol in Wasser gelöst, so kann man erwarten, daß dieser Stoff bis zur Gleichgewichtseinstellung Ringöffnung an seiner Halbacetalgruppe erfährt und in eine Zwischenverbindung von der Strukturformel V übergeht, die dann in monomeres Aldol zerfällt. Die Umsetzung der wäßrigen Lösungen des Paralldols und des zähflüssigen dimeren Aldols mit Carbonylreagenzien kann man nach den vorliegenden Ergebnissen leicht verstehen. Die dimeren Formen des Aldols geben im Gleichgewicht in wäßriger Lösung monomeres Aldol, das sich mit den Carbonylreagenzien umsetzt, wobei durch Störung des Gleichgewichts neue Mengen von monomerem Aldol gebildet werden, bis schließlich eine völlige Umwandlung in die entsprechenden Derivate des monomeren Aldols erreicht ist. Die beträchtliche Stabilität des Paralldols in wäßriger Lösung wird durch die cyclische Formel IV verständlich gemacht, die jedenfalls einem aufspaltenden Einfluß gegenüber widerstandsfähiger sein wird als die Struktur V, die ein einfaches Halbacetal vorstellt.



V.



VI.

Das monomere Aldol geht nach erfolgter Dimerisierung nicht völlig in Paralldol über, sondern es können nur 24—35% von dieser Verbindung isoliert werden, wenn man das ölige Dimere in Äther löst, mit Petroläther bis zur

eben beginnenden Trübung versetzt und einige Tage im Eisschrank beläßt. Durch Tiefkühlung auf -40° lassen sich noch einige Prozent Paralldol zur Abscheidung bringen. Der vom Paralldol abgetrennte Rest bildet ein nicht krystallisierendes dickes Öl, das wir vorläufig als zähflüssiges dimeres Aldol bezeichnen. Eine Gewähr für die Einheitlichkeit dieses Produktes ist nicht gegeben, wenn es auch beim Vorliegen von reinem Aldol wahrscheinlich ist, daß im wesentlichen nur eine Verbindung vorhanden ist. Wir werden versuchen, das zähflüssige Aldol in reiner Form abzuscheiden. Als vorläufiges Ergebnis der Untersuchung können wir folgendes angeben: Das zähflüssige dimere Aldol läßt sich in gleicher Weise wie das Paralldol im 10-Torr-Vakuum zu Aldol entpolymerisieren. In wäßriger Lösung erhält man zunächst ein etwas kleineres Mol.-Gew. als der Formel $C_8H_{16}O_4$ entspricht. Bei öfterer Wiederholung der Bestimmung sinkt das Mol.-Gew. allmählich auf den Wert, der beim Arbeiten mit Paralldol erhalten worden war. Mit Carbonylreagenzien entstehen die entsprechenden Abkömmlinge des monomeren Aldols. Das zähflüssige dimere Aldol läßt sich durch Erhitzen auf 100° z. Tl. in Paralldol umwandeln, ebenso wie auch das Paralldol bei 100° teilweise in zähflüssiges dimeres Aldol übergeht. Der Schmelzpunkt des Paralldols ist daher durch eine gleichzeitig mit dem Schmelzvorgang verlaufende Zersetzung beeinflusst, was seine geringe Schärfe bedingt. Wie die Umlagerungen der dimeren Formen des Aldols erfolgen, ist im einzelnen nicht festgestellt. Entweder findet Depolymerisation zum monomeren Aldol statt, das dann das Gemisch der dimeren Formen bildet oder es erfolgt eine direkte Umlagerung. Wir vermuten, daß das zähflüssige dimere Aldol dieselbe Strukturformel besitzt wie das Paralldol und sich nur durch die sterischen Verhältnisse unterscheidet. Die Konstitutionsformel des Paralldols (IV) hat nämlich im Ring 3 Substituenten, die zur Bildung von stereoisomeren Formen Anlaß geben werden. Namentlich könnte die verschiedene Lage der am Ring sitzenden Hydroxylgruppe, ähnlich wie bei der α - und β -Glucose, das Auftreten des Paralldols und des zähflüssigen dimeren Aldols und die leichte Umwandlung ineinander erklären.

Viele Ergebnisse, welche die Schule A. v. Liebens über die Chemie des Acetalaldols in sorgfältig durchgeführten Arbeiten hervorgebracht hat, können wir durch unsere bisherigen Aldoluntersuchungen durchaus bestätigen. Namentlich wurde von diesem Arbeitskreis bereits erkannt, daß alle drei Formen des Aldols dieselben Reaktionsprodukte liefern, wenn auch die Umwandlung der dimeren Aldole in Carbonyl-Derivate des monomeren Aldols, auf die es in der vorliegenden Arbeit besonders ankam, aus Mangel an krystallisierten Abkömmlingen nicht bewiesen werden konnte. Nur die von A. v. Lieben⁹⁾ ausgesprochene Meinung, daß das Paralldol mit dem zähflüssigen Aldol identisch sei und sich von ihm durch nichts als höchstens durch die größere Reinheit unterscheide, kann wohl nicht aufrechterhalten werden. Nach unseren Feststellungen krystallisiert das Paralldol sehr leicht aus Äther oder Äther-Petroläther, während das zähflüssige dimere Aldol sich aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallinisch ausscheidet. Wie wir gefunden haben, können beide Formen bei 100° ineinander übergehen. Es ist daher durchaus möglich, daß sich bei längerem Stehenlassen von zähflüssigem dimeren Aldol bei gewöhnlicher Temperatur Paralldol durch Um-

⁹⁾ Monatsh. Chem. **22**, 309 [1901].

lagerung bildet, wodurch die Auffassung A. v. Liebens eine teilweise Erklärung finden würde. Die von A. K. Nowak¹⁰⁾ bestimmten Mol.-Gewichte von Paraldol und zähflüssigem Aldol in organischen Lösungsmitteln lassen einen Einfluß der Konzentration auf das ermittelte Mol.-Gew. erkennen. Die Bedeutung der Zeit, die seit der Herstellung der untersuchten Lösungen verflossen war, wurde von diesem Autor bei seinen Bestimmungen leider nicht beachtet.

In der Arbeit von E. Späth und H. Schmid⁶⁾ über die Konstitution des Paraldols ist die Formel XIII durch Verdrucken entstellt und muß durch die in der vorliegenden Veröffentlichung angegebene Struktur VI dargestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

Reinigung des technischen Aldols und Gewinnung des Paraldols.

Das technische Aldol, das uns in dankenswerter Weise von der Firma A. Wacker, München, zur Verfügung gestellt worden war, enthielt saure Bestandteile, die eine Destillation dieses Oxyaldehyds bei 10 Torr ohne teilweise Zersetzung nicht erlaubten und daher entfernt werden mußten.

200 g technisches Aldol wurden in 400 ccm Äther gelöst und 200 ccm einer gesättigten wäßrigen Kochsalz-Lösung hinzugefügt. Hierauf wurden unter öfterem energischen Schütteln so lange kleinere Mengen gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung eingetragen, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb. Die äther. Lösung wurde abgetrennt und die wäßr. Lösung noch 2-mal mit Äther ausgeschüttelt. Die verbliebene wäßr. Flüssigkeit wurde im Extraktor in raschem Tempo mit Äther ausgezogen. Die vereinigten äther. Extrakte wurden mit Kochsalz getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im 13-Torr-Vak. destilliert. Die Badtemperatur wurde so lange auf 80—90° gehalten, bis das Wasserstrahlvakuum einen Wert von 13 Torr erreicht hatte. Hierauf erhitzen wir das Bad auf 150—155°, wobei das Aldol nach einem geringen Vorlauf bei 72—75° überging. Im Destillationskolben blieben etwa 25 g eines zähen Öles als höher siedender Rückstand zurück. Noch während der im Gang befindlichen Destillation polymerisierte sich das übergegangene Aldol unter Wärmeentwicklung zu einem dicken, farblosen Öl.

Zur Gewinnung des Paraldols wurden 105 g des dickflüssigen Öles in 200 ccm absol. Äther gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach kurzem Kratzen oder Impfen mit Paraldol trat Krystallisation ein, die durch mehrtägiges Stehenlassen im Eisschrank möglichst vollendet wurde. Öfters wurden die Krystalle, die an den Wänden hingen, losgekratzt und so die Ausscheidung beschleunigt. Die Ausbeute an Roh-Paraldol betrug 24% des eingesetzten dickflüssigen Aldols. Die Mutterlaugen enthalten noch weitere Mengen Paraldol, die man durch Hinzufügen von Petroläther und längeres Stehenlassen bei 0° z. Tl. zur Abscheidung bringen kann. Man kann sodann die Mutterlaugen nach Entfernung der leicht flüchtigen Bestandteile im guten Wasserstrahlvak. destillieren und das dimerisierte Destillat in der gleichen Weise wie früher auf Paraldol verarbeiten. Durch mehrfaches

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **22**, 1140 [1901].

Wiederholen der genannten Operationen wird die Ausbeute an Paraldol wesentlich verbessert. Zur Reinigung wird das rohe Paraldol mit absol. Äther, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, ausgekocht und die filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen abdestilliert. Das Paraldol scheidet sich hierbei in rein weißen Krystallen aus. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis ein völliges Umlösen des rohen Paraldols erreicht ist. Der Schmelzpunkt des Paraldols ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängig und dürfte übrigens auch durch katalytische Einwirkungen beeinflusst werden.

Darstellung von Carbonyl-Derivaten aus den drei Formen des Aldols.

Zur Darstellung von möglichst reinem monomeren Aldol wurden 3 g Paraldol bei 10 Torr im Kugelhörnchen destilliert, wobei bei einer Badtemperatur von 150—160° Entpolymerisation erfolgte. 1.855 g des Aldols wurden sogleich nach erfolgter Destillation in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung zu den folgenden Umsetzungen verwendet.

Aldol-*p*-brom-phenylhydrazon: 1.2 ccm der wäßr. Aldol-Lösung wurden mit 0.40 g *p*-Brom-phenylhydrazin, die in 4 ccm Methylalkohol gelöst waren, versetzt und bei 20° stehengelassen. Nach etwa 1 Stde. trat Krystallisation ein. Nach eintägigem Stehenlassen wurde abgesaugt und mit wenig wäßr. Methylalkohol nachgewaschen. Der Schmelzpunkt der durch einmaliges Umlösen aus Methylalkohol + Wasser gereinigten Verbindung lag im Vakuumröhrchen bei 126—127°. Die Ausbeute betrug 0.408 g, d. s. 73% der berechneten. Die Analyse stimmt auf das *p*-Brom-phenylhydrazon des Aldols.

5.080 mg Sbst.: 8.715 mg CO₂, 2.360 mg H₂O.

C₁₀H₁₃ON₂Br. Ber. C 46.71, H 5.10. Gef. C 46.82, H 5.20.

Aldol-*p*-nitro-phenylhydrazon: 1.2 ccm der wäßr. Aldol-Lösung wurden mit 0.35 g *p*-Nitro-phenylhydrazin und 8 ccm Methylalkohol versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde im Vakuumexsiccator über Silicagel eingengt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei allmählich Krystallisation stattfand. Das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Aldols stellt gelbe Krystalle vom Vakuum-Schmelzpunkt 115.5—116° vor. Ausb. 0.412 g, d. s. 85% der berechneten.

4.526 g Sbst.: 8.945 mg CO₂, 2.340 mg H₂O.

C₁₀H₁₃O₃N₂. Ber. C 53.80, H 5.87. Gef. C 53.93, H 5.79.

Aldoloxim: 2.0 g frisch destilliertes Aldol wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 1.74 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 1.33 g Natriumcarbonat versetzt und bei 20° 48 Stdn. belassen. Sodann wurde mit Äther im Extraktor ausgezogen und der vom Äther befreite Auszug bei 1 Torr und 110—120° (Luftbad) destilliert. Die Ausbeute an Aldoloxim war 2.294 g, d. s. 98% der ber. Menge. Versuche, die ölige Verbindung bei tiefen Temperaturen zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl. Zur Reinigung wurde im Hochvak. fraktioniert destilliert und eine geringe Menge eines leichter übergehenden krystallinischen Produktes abgetrennt.

16.87 mg Sbst.: 28.87 mg CO₂, 13.45 mg H₂O.

C₈H₉O₂N. Ber. C 46.58, H 8.80. Gef. C 46.70, H 8.92.

Einwirkung von Dimedon auf Aldol: 1.2 ccm der wäbr. Aldol-Lösung wurden mit einer Lösung von 0.6 g Dimedon in 150 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 12 Stdn. trat eine Abscheidung von Krystallen ein und nach 12.5 Tagen wurde abgesaugt. Ausb. 0.3525 g. Bei weiterem 10-tägigen Stehenlassen schieden sich aus der Mutterlauge noch 0.2965 g aus. Wie der bei 185—186° liegende Vak.-Schmelzpunkt und die Analysenzahlen zeigen, ist das Reaktionsprodukt nicht das γ -Oxy-butyliden-bis-[dimethyldihydroresorcin], sondern das um ein Mol. Wasser ärmere Kondensationsprodukt des Crotonaldehyds mit Dimedon.

4.880 mg Subst.: 12.910 mg CO₂, 3.710 mg H₂O.

C₂₀H₂₈O₄. Ber. C 72.26, H 8.49. Gef. C 72.19, H 8.51.

R. Fricke¹¹⁾ hat seinerzeit beim Arbeiten unter ähnlichen Bedingungen das Aldolmedon erhalten, während bei unseren Versuchen das Crotonmedon gebildet wurde. Unser Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit den Angaben von I. Kasuya¹²⁾, der das Resultat von Fricke gleichfalls nicht bestätigen konnte. Wahrscheinlich entsteht wohl zunächst das Aldolmedon, das aber leicht unter Wasserabspaltung weiter reagiert.

Nun wurde Paralldol unter den gleichen Bedingungen mit den verwendeten Carbonylreagenzien umgesetzt wie bei den vorangehenden Versuchen das Aldol.

Das *p*-Brom-phenylhydrazon, das in einer Ausbeute von 73% gewonnen wurde, sowie das *p*-Nitro-phenylhydrazon, dessen Ausbeute 83% betrug, erwiesen sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch mit den entsprechenden Derivaten des monomeren Aldols. Das Oxim, das mit einer 98-proz. Ausbeute auftrat, zeigte den gleichen Siedepunkt und dieselben Analysenzahlen wie das Oxim des monomeren Aldols. Beim Versuch, aus dem Paralldol ein Kondensationsprodukt mit Dimedon darzustellen, erhielten wir, analog wie beim Aldol, das Crotonmedon. Demnach entstehen auch aus Paralldol mit den verwendeten Carbonylreagenzien die Derivate des monomeren Aldols.

Schließlich verliefen auch die Umsetzungen des zähflüssigen dimeren Aldols mit den genannten Carbonylreagenzien vollkommen gleich wie die Versuche mit Paralldol und Aldol.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Aldol, Paralldol und zähflüssigem dimeren Aldol.

Die Bestimmungen wurden in Wasser nach der kryoskopischen Methode durchgeführt. 0.4402 g frisch destilliertes monomeres Aldol, das durch Entpolymerisieren von Paralldol erhalten worden war, wurde möglichst rasch in 19.965 g Wasser, dessen Gefrierpunkt im Beckmannschen Apparat vorher bestimmt worden war, gelöst. Nun wurde sogleich, hierauf im Abstand von einigen Stdn. wiederholt das Mol.-Gew. bestimmt. Die Lösung war 2.16-proz., die Temperatur, bei welcher die Lösung zwischen den einzelnen Bestimmungen stehengelassen wurde, 25°. Es wurden die in der Tafel 1 angegebenen Werte erhalten. Die Bestimmungen wurden in der vorliegenden

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **116**, 134 [1921].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2742 [1937].

Versuchsreihe und in denen der Tafeln 2 und 5 für jede Reihe mit ein und derselben Lösung in einem Ansatz durchgeführt.

Tafel 1.

ΔT in Graden	Mol.-Gew.	Stdn. vom Zeitpunkt des Auflörens des Aldols
0.466	88	0.6
0.463	89	1.6
0.458	90	2.2
0.447	92	7.7
0.442	93	8.4
0.370	111	25.2
0.370	111	25.7
0.352	116	48.7
0.354	116	49.2
0.353	116	73.0

0.4346 g Paralldol, das durch 2-maliges Umlösen aus absol. Äther gereinigt worden war, wurden in 19.965 g Wasser, dessen Gefrierpunkt im Beckmannschen Apparat vorher bestimmt worden war, gelöst. Zwischen den einzelnen Bestimmungen wurde die Lösung, die 2.13% Paralldol enthielt, bei 19° stengelassen. Es wurden die in der Tafel 2 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tafel 2.

ΔT in Graden	Mol.-Gew.	Stdn. vom Zeitpunkt des Auflörens des Paralldols
0.239	169	0.7
0.238	170	1.2
0.250	162	5.3
0.315	129	21.7
0.316	128	22.2
0.322	126	28.7
0.323	125	29.4
0.342	118	45.4
0.340	119	45.8
0.351	115	68.8
0.347	117	69.3
0.348	116	71.0

Zur Untersuchung der Veränderungen, welchen monomeres Aldol in etwa 10-proz. wäbr. Lösung unterliegt, wurden 2.5029 g monomeres Aldol unmittelbar nach erfolgter Destillation in 22.734 g Wasser gelöst. Es lag demnach eine 9.92-proz. Lösung von monomerem Aldol in Wasser vor, die bei 23° aufbewahrt wurde. Mit 4 ccm dieser Lösung, die 0.4005 g Aldol und 3.637 g Wasser enthielten und in 19.965 g Wasser eingetragen wurden, wurde sogleich das Mol.-Gew. bestimmt. In Abständen von mehreren Stdn. wurden neue Proben von 4 ccm der wäbr. 9.92-proz. Aldol-Lösung entnommen und wieder das Mol.-Gew. in derselben Menge Wasser bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tafel 3 zusammengestellt.

Tafel 3.

ΔT in Graden	Mol.-Gew.	Stdn. vom Zeitpunkt der Herstellung der 9.92-proz. wäbr. Aldol-Lösung
0.318	99	1.2
0.317	100	2.1
0.234	135	29.5
0.234	135	30.2
0.237	133	55.0
0.234	135	55.8

Die gleichen Versuche wurden mit einer ähnlich starken wäbr. Paralldol-Lösung vorgenommen. 2.500 g Paralldol wurden in 22.78 g Wasser gelöst. Je 4 ccm dieser 9.89-proz. Lösung, die 0.400 g Paralldol und 3.645 g Wasser enthielten, wurden zu 19.965 g Wasser gegeben, wobei wie in der vorangehenden Versuchsreihe die Gesamtmenge des Wassers um das in den 4 ccm befindliche zu erhöhen war. Die Bestimmung wurde nach mehreren Stdn. wiederholt und immer eine neue Probe von 4 ccm der Lösung eingesetzt. Die 9.89-proz. Lösung behielt während der Versuche die Temperatur 23°.

Tafel 4.

ΔT in Graden	Mol.-Gew.	Stdn. vom Zeitpunkt der Herstellung der 9.89-proz. wäbr. Paralldol-Lösung
0.194	162	0.9
0.197	160	1.9
0.198	159	2.6
0.231	136	24.6
0.232	136	26.7
0.232	136	55.4
0.232	136	56.4

Zur Bestimmung des Mol.-Gew. des zähflüssigen Aldols wurde in der folgenden Weise vorgegangen: 3.035 g Paralldol wurden im Wasserstrahlvak. destilliert. Das hierbei gebildete dünnflüssige Aldol wurde nach kurzer Zeit dickflüssig. Nach 24 Stdn. lösten wir dieses Produkt in 10 ccm Äther und setzten bis zur bleibenden Trübung Petroläther zu, wobei nach kurzem Kratzen Paralldol krystallisierte. Nach 24-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt, die Mutterlauge eingeengt und neuerlich mit Petroläther gefällt. Diese Behandlungsweise wurde noch 2-mal wiederholt, bis der Petroläther-Zusatz kein Auskrystallisieren von Paralldol mehr zur Folge hatte, sondern lediglich die Ausscheidung eines Öles eintrat. Insgesamt wurden 0.728 g Paralldol, d. s. 24% des Ausgangsmaterials, erhalten. Äther und Petroläther der Mutterlauge wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand, ein farbloses, zähes Öl, so lange im 1-mm-Vak. bei 40° belassen, bis der Gewichtsverlust sehr klein geworden war. 0.8394 g des so erhaltenen zähflüssigen Aldols wurden in 7.5308 g Wasser gelöst. 4 ccm dieser Lösung, die 0.4027 g zähflüssiges Aldol und 3.6131 g Wasser enthielten, wurden zu 19.965 g Wasser gegeben und diese 1.68-proz. Lösung der Mol.-Gew.-Bestimmung unterzogen. Zwischen den einzelnen Bestimmungen wurde die Lösung bei 21° belassen. Vom Zeitpunkt der Herstellung der Lösung von 0.8394 g zähflüssigen Aldols in 7.5308 g Wasser bis zur Ablesung der ersten Gefrierpunktserniedrigung waren 50 Min. vergangen.

Tafel 5.

ΔT in Graden	Mol.-Gew.	Stdn. vom Zeitpunkt des AuflöSENS des zähflüssigen Aldols
0.202	157	1.4
0.202	157	4.8
0.243	131	21.3
0.240	132	22.0
0.240	132	22.8
0.272	117	46.7
0.271	117	47.4
0.274	116	69.5
0.272	117	70.1

Umlagerungsversuche.

Sublimation des Paraldols: 0.2 g Paraldol wurden im 0.6-Torr-Vak. bei 90—100° (Luftbad) in einem Kugelröhrchen erhitzt, dessen offnes Ende ein auf —80° gekühltes U-Rohr vorstellte. Ein Teil des Paraldols sublimierte und setzte sich an den kühleren Stellen des Röhrchens als Krystallmasse ab. Der andere Teil hatte sich depolymerisiert und war als monomeres Aldol in der Kältefalle vorhanden.

Schmelzen des Paraldols: 2 g reinstes Paraldol wurden in einem Kolben derart auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, daß nur der die Substanz enthaltende Teil des Kolbens vom Wasserdampf umspült war. Der Schmelzvorgang erfolgte recht langsam und erst nach 40 Min. war die ganze Substanzmenge durchgeschmolzen. Hierauf wurde abgekühlt, wobei wir ein dickflüssiges Öl erhielten. Nach 1/2 Stde. setzten wir 10 ccm Äther hinzu und brachten das Öl in Lösung. Nach 24-stdg. Stehenlassen im Eisschrank hatten sich 1.290 g Paraldol ausgeschieden. Der Rückstand, der 0.710 g wog, wurde in 2 ccm Äther gelöst und mit Petroläther bis zur geringen Trübung versetzt. Im Eisschrank schieden sich nun noch 0.236 g Paraldol aus. Der Rückstand, 0.473 g, wurde nochmals in wenig Äther gelöst und mit Petroläther bis zur eben auftretenden Trübung versetzt. Es konnten aber keine krystallisierten Anteile mehr erhalten werden.

Erhitzen des dimeren zähflüssigen Aldols: Die Mutterlaugen von der Darstellung des Paraldols wurden durch Versetzen mit Petroläther, mehrtägiges Stehenlassen bei 0° und öfteres Kratzen von den letzten Resten des Paraldols möglichst befreit. Die Lösung wurde eingedampft und bei 10 Torr und 40° die Hauptmenge der leicht flüchtigen Stoffe entfernt. Der Rest wurde mehrmals einige Min. im 10-Torr-Vak. auf 100° erhitzt. 2.754 g dieses zähflüssigen dimeren Aldols wurden nun 1 1/2 Stdn. im Schlifkolben auf dem lebhaft siedenden Wasserbade im 10-Torr-Vak. erhitzt, so daß nur der die ölige Verbindung enthaltende Teil des Kolbens im Dampf war. Gewichtsverlust 0.217 g. Das Produkt wurde in 10 ccm absol. Äther gelöst und mit Petroläther bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Bald trat Krystallisation ein, die durch öfteres Kratzen und mehrtägiges Stehenlassen im Eisschrank möglichst weit getrieben wurde. Ausbeute an krystallisiertem Paraldol 0.62 g. Auf diesem Wege wird man eine bequeme Umwandlung des zähflüssigen dimeren Aldols in Paraldol erreichen können.