

crotonsäure-hydrazid (Schmp. 95⁰) wird auf Ton abgepreßt und aus Acetonitril umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 101⁰.

23.87 mg Sbst.: 38.95 mg CO₂, 11.73 mg H₂O. --- 19.33 mg Sbst.: 2.22 ccm N (21⁰, 758 mm).

C₈H₁₂O₈N₂ (216). Ber. C 44.4, H 5.6, N 13.0. Gef. C 44.5, H 5.5, N 13.3.

Katalytische Hydrierung zum Dicarbomethoxy-*n*-buttersäure-hydrazid: Bei der katalytischen Hydrierung des oben beschriebenen Adduktes aus Crotonaldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester in Essigesterlösung mit Pd-BaSO₄ als Katalysator wird die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff glatt aufgenommen. Der nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbliebene Rückstand bildet nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther feine farblose Krystalle vom Schmp. 57⁰.

23.75 mg Sbst.: 37.97 mg CO₂, 14.01 mg H₂O. --- 21.07 mg Sbst.: 45.93 mg AgJ.
C₈H₁₄O₈N₂ (218). Ber. C 44.0, H 6.4, 2OCH₃ 28.4. Gef. C 43.6, H 6.6, OCH₃ 28.8.

Die Verbindung erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit dem oben beschriebenen Dicarbomethoxy-*n*-buttersäure-hydrazid aus *n*-Butyraldehyd.

Zimtaldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester.

Dicarbomethoxy-zimtsäure-hydrazid: Man vermischt 6.6 g frisch destillierten Zimtaldehyd mit 7.3 g Azodicarbonsäure-dimethylester und überläßt die Lösung bei Raumtemperatur sich selbst. Nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation des Dicarbomethoxy-zimtsäure-hydrazids, die im Verlaufe von etwa 14 Tagen vollständig ist. Schmp. 147⁰.

19.47 mg Sbst.: 39.98 mg CO₂, 9.05 mg H₂O. --- 21.62 mg Sbst.: 1.94 ccm N (20⁰, 749 mm).

C₁₃H₁₄O₈N₂ (278). Ber. C 56.1, H 5.0, N 10.1. Gef. C 56.0, H 5.2, N 10.3.

6. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Über ein Additionsprodukt des Acetaldehyds an Acetaldol (V. Mitteil. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

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

(Eingegangen am 16. November 1942.)

Die von uns¹⁾ kürzlich aufgestellte Konstitutionsformel des Paraldots (II) schien uns, abgesehen von den strengeren experimentellen Befunden, auch deshalb besonders wahrscheinlich, weil sie die Bildung dieses Stoffes aus dem monomeren Aldol in einfacher Weise verständlich macht: Das monomere Aldol lagert sich mit seiner alkoholischen Hydroxylgruppe an den Carbonylrest einer zweiten Aldolmolekel unter Bildung eines Halbacetals von der Formel I an, in der dann das neugebildete Hydroxyl mit dem Carbonylrest unter Ringschluß zum Paraldol (II) zusammentritt. War die Bildungsweise und damit die Formel des Paraldots richtig, so konnte man erwarten, daß auch einfache Aldehyde (R.CHO, R = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) mit

¹⁾ E. Späth u. H. Schmid, B. 74, 859 [1941].

dem monomeren Acetaldol reagieren und Verbindungen von der allgemeineren Formel III liefern werden. Stoffe von dieser Art, die aus einem Aldol mit einem Aldehyd oder einem Keton aufgebaut sind, wollen wir als Aldoxane bezeichnen. Über derartige Verbindungen hoffen wir demnächst ausführlicher berichten zu können. In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit dem Reaktionsprodukt, das zunächst am meisten interessiert, nämlich mit dem Aldoxan aus Acetaldehyd und dem monomeren Acetaldol.

Erhitzt man Paralдол mit der gleichen Gewichtsmenge Acetaldehyd einige Stunden im Einschlußrohr auf 100° und läßt dann einige Tage bei 15—20° stehen, so kann man aus dem Reaktionsprodukt eine bei 68—70° und 2 Torr destillierende Flüssigkeit abtrennen. Die erhaltene Verbindung stellt eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit vor, die im Gegensatz zum monomeren Aldol auch bei mehrstündigem Stehenlassen sich nicht erwärmt und nicht dickflüssig wird. Die C,H-Bestimmung paßt auf die einfachste Formel C₂H₄O und demnach auf Acetaldehyd, Acetaldol und auch auf das Additionsprodukt beider Aldehyde. Daher läßt sich auf dem Wege der C,H-Bestimmung nicht entscheiden, ob Reaktion stattgefunden hat. Wir haben uns deshalb bemüht, die Komponenten des erwarteten Aldoxans direkt zu bestimmen.

Hierbei machten wir von unserer Erfahrung²⁾ Gebrauch, daß Paralдол in wäßriger Lösung bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes in monomeres Aldol zerfällt. In analoger Weise mußte unser Reaktionsprodukt, falls die Verbindung IV in demselben vorlag, beim Auflösen in Wasser einen teilweisen Zerfall in Acetaldehyd und Aldol erleiden. Beim Durchleiten von Stickstoff bei 50° (oder auch bei tieferer Temperatur) war es nun möglich, den Acetaldehyd auszutreiben und so durch ständige Störung des Gleichgewichtes einen vollständigen Zerfall in Acetaldehyd und Acetaldol zu erreichen. Zur quantitativen Bestimmung des Acetaldehyds verwendeten wir die Fällung als *p*-Nitrophenylhydrazon, die zur Erfassung dieses Aldehyds öfter vorgeschlagen worden ist. Die Bestimmung selbst führten wir in einem Methoxylapparat nach Stritar durch, dessen Schliche tadellos schließen müssen, um Verluste zu vermeiden. Vorgelegt wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon, die 1% HCl enthielt und in der 1% *p*-Nitro-phenylhydrazin gelöst war. Durch Testversuche haben wir uns überzeugt, daß unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen auch kleine Mengen Acetaldehyd ziemlich genau (auf etwa 2—3%) bestimmt werden können. Dieses Verfahren erwies sich nicht allein für die vorliegenden Zwecke gut verwendbar, sondern es dürfte auch bei physiologischen Versuchen, wo der Acetaldehyd häufig eine wichtige Rolle spielt, gute Dienste leisten. Auch glauben wir, daß es nicht schwer sein wird, die beschriebene Methode auf ein Mikroverfahren umzuarbeiten. Schließlich stellten wir noch fest, daß eine wäßrige Lösung von Paralдол beim stundenlangen Erhitzen im Apparat auf 50° nur eine spurenweise Fällung von Crotonaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon gab. Erst bei 70° und höher wurde die langsame Bildung von Crotonaldehyd und das Entstehen von Crotonaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon festgestellt.

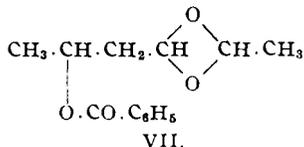
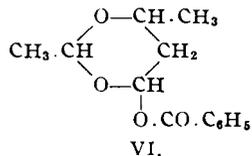
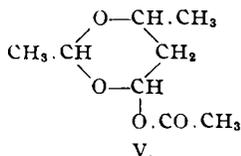
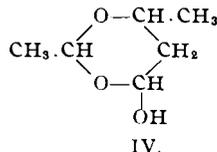
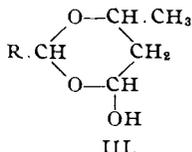
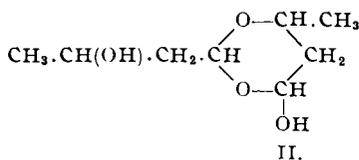
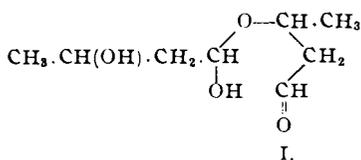
Durch diese vorbereitende Untersuchung war die Analyse des Aldoxans auf eine verlässliche Basis gestellt. Zur Durchführung der Analyse wurden 0.03—0.04 g der Verbindung in 5 ccm Wasser in den Apparat eingesetzt, ein langsamer N₂-Strom durchgeschickt, der Zersetzungskolben konstant auf

²⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. 75, 1029 [1942].

50° erwärmt und die Vorlagen mit dem *p*-Nitro-phenylhydrazin-Reagens versehen. Nach einigen Stunden wurde das ausgeschiedene *p*-Nitro-phenylhydrazon im Sintertiegel abgesaugt, mit der gesättigten wäßrigen Lösung dieses Stoffes nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Das in der wäßrigen Lösung befindliche Aldol wurde in Form des charakteristischen *p*-Bromphenylhydrazons abgeschieden und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert. In einigen Fällen wurde das Aldol annähernd quantitativ bestimmt.

Auf diese Weise haben wir ermittelt, daß aus dem untersuchten Aldoxan 32% Acetaldehyd bestimmt werden können, während entsprechend der erwarteten Zusammensetzung 1 Mol. Acetaldehyd auf 1 Mol. Acetaldol 33.3% auftreten sollten.

Nachdem nun die Formel des Additionsproduktes zu $C_6H_{12}O_3$ oder genauer zu $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO-CH_3.CHO$ festgestellt worden war, mußte die Frage der Konstitution dieser Verbindung näher behandelt werden. Wegen des leichten Zerfalles des Stoffes in wäßriger Lösung bei 50°, aber auch schon bei 20°, kam eine Kohlenstoffbindung zwischen den beiden Aldehyden nicht in Frage, sondern man konnte nur an eine Bindung acetalartigen Charakters denken. Über die Art derselben gab die Erfahrung Auskunft, daß einige Aldehyde Alkohole unter Bildung von Halbacetalen addieren, die z. Tl. sogar in Form von definierten Verbindungen isoliert worden sind. Daher



schließen wir, daß die Hydroxylgruppe des monomeren Aldols an den Carbonylrest des Acetaldehyds halbacetalartig angelagert ist und das bei der Reaktion gebildete Hydroxyl sich mit dem zweiten Carbonyl weiter umsetzt.

Die Reaktionstemperatur wurde deshalb zu 100° gewählt, weil erst bei dieser Temperatur ein deutlicher Zerfall des Paraldots in das monomere Aldol erfolgt, das für die Umsetzung mit dem Acetaldehyd unbedingt erforderlich ist. Übrigens konnten wir im folgenden zeigen, daß Lösungen des monomeren Aldols bereits bei tieferer Temperatur (0—20°) leichte Addition von Acetaldehyd aufweisen. Schließlich liegt hier dieselbe Reaktion vor, die wir bei der Dimerisierung des Acetaldots zu Paraldol beobachteten und durch die Strukturermittlung dieses Stoffes in ihrem Verlauf deuten konnten. Wir nehmen daher für das erhaltene Additionsprodukt von Acetaldehyd an Acetaldol die Formel IV an.

Das Addukt von Acetaldehyd an Acetaldol hat daher die Struktur eines Aldoxans und ist genauer als 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxan zu bezeichnen. Die Substituenten am Ring lassen das Auftreten von stereoisomeren Formen erwarten, worauf aber in der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen werden kann. Übrigens tritt das bei der Benzoylierung erhaltene Benzoylderivat als kristallisierte reine Verbindung in guter Ausbeute auf und läßt daher den Schluß zu, daß das von uns dargestellte Produkt im wesentlichen sterisch einheitlich ist. Die Hydroxylgruppe bei 6 wird ebenso wie beim Paraldol eine Neigung zur Ringöffnung aufweisen.

Beim längeren Stehenlassen dieses Aldoxans an trockner Luft tritt ein deutlicher Geruch von Acetaldehyd auf. Das Produkt wird allmählich acetaldehydärmer, und es wird im Laufe der Zeit dimeres Aldol gebildet. Es ist bemerkenswert, daß diese Verbindung Destillation bei 1—2 Torr ohne wesentliche Zersetzung aushält. Immerhin erfolgt bei dieser Operation schon eine geringe Abspaltung von Acetaldehyd. Wenn man aber das Aldoxan bei 10 Torr oder noch besser bei schlechterem Vakuum entweder in größeren Mengen auf einmal oder in kleineren Mengen mehrmals destilliert, so kann man ein beträchtliches Sinken des Acetaldehydgehaltes beobachten.

Der Konstitution des Aldoxans entsprechend besitzt diese Verbindung eine acetylierbare Hydroxylgruppe. Es gelingt leicht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Pyridin eine bei 86° und 10 Torr siedende Flüssigkeit zu erhalten, die senfartigen Geruch zeigt und das Acetylderivat des Aldoxans mit der Strukturformel V vorstellt. Diese Verbindung lieferte die erwarteten C,H-Werte, den berechneten Acetylgehalt und gab durch Verseifen mit Wasser die entsprechende Menge Acetaldehyd.

Das Benzoylderivat des Aldoxans (VI) wurde mittels Benzoylchlorids und Pyridins in Form schöner Krystalle erhalten, die im Hochvakuum ohne Zersetzung destillierten und bei 92—93° schmolzen. Dieser Stoff ist identisch mit einer von C. Freer³⁾ dargestellten Verbindung, die durch Einwirkung von Acetaldehyd und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung auf metallisches Natrium gewonnen worden war. Bei dieser Umsetzung wird jedenfalls aus Acetaldehyd und Natrium Aldol gebildet, an das sich Acetaldehyd unter Bildung des Aldoxans addiert, das schließlich durch das anwesende Benzoylchlorid benzoyliert wird. Wir haben die Darstellung dieser Freerschen Verbindung wiederholt und sein „Aldehydaldolbenzoat“ isoliert. Der von ihm zu 86—87° bestimmte Schmelzpunkt ist etwas zu niedrig, er liegt bei 92—93°, also in Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des Benzoylderivates des Aldoxans. Schon Freer hatte festgestellt, daß seine Verbindung bei der Hydrolyse in

³⁾ A. 293, 328 [1896].

Acetaldehyd, Acetaldol und Benzoesäure zerfällt, was wir bestätigen und z. Tl. durch quantitative Bestimmungen ergänzen konnten. Die von Freer angenommene Strukturformel VII, die dieser Autor für bewiesen ansah, ist indes unrichtig und muß durch VI ersetzt werden. Übrigens ist bemerkenswert, daß in der Arbeit von Freer, wohl durch einen Druckfehler, das genannte Benzoylprodukt die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ zugeschrieben erhält, während sie tatsächlich $C_{18}H_{16}O_4$ lauten muß.

Bei der Acetylierung des rohen dimeren Aldols fiel uns mehrfach ein Vorlauf auf, der bei der neuerlichen Fraktionierung bei etwa 85—95° und 12 Torr übergang. Dieses Produkt wies den gleichen senfartigen Geruch auf und gab auch bei der Verseifung mit Wasser Acetaldehyd wie das Acetyl-derivat des 2,4-Dimethyl-6-oxy-1,3-dioxans (V). Es lag der Gedanke nahe, daß bei den meisten in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden des Aldols aus Acetaldehyd das Additionsprodukt beider Aldehyde gebildet wird und im „isolierten Aldol“ entweder ziemlich rein vorliegt oder dem Aldol in kleinerer oder größerer Menge beigemischt ist.

Wir überprüften daher einige häufig verwendete Darstellungsmethoden des Aldols, und zwar die von W. R. Orndorff und S. B. Newbury⁴⁾, L. Claisen⁵⁾ sowie V. Grignard und J. Reif⁶⁾, auf die Bildung des Aldoxans IV. In den beiden ersten Fällen wurde als Hauptprodukt zunächst nicht Aldol, sondern das Additionsprodukt von Acetaldehyd an Aldol (Formel IV) als recht reine Verbindung erhalten, während bei der Methode von V. Grignard und J. Reif ein „Aldol“ auftrat, das fast zur Hälfte aus dem Aldoxan bestand. Die Anwesenheit von Acetaldehyd im Aldol fiel bei der C,H-Bestimmung nicht auf und das Auftreten von Acetaldehyd beim Erhitzen des Aldols wurde zumeist durch eine Rückspaltung des Aldols erklärt, so daß es begreiflich ist, daß die Bildung des Aldoxans von der Formel IV bei der Aldoldarstellung bisher in der Hauptsache übersehen wurde. Das Entstehen dieser Verbindung erklärt, daß die Aldolausbeuten bei gutem Arbeiten 50—60% nicht wesentlich übersteigen. Läßt man aber die Reaktionstemperatur etwas mehr ansteigen, um den im Gleichgewicht mit dem Aldoxan befindlichen freien Acetaldehyd zu aldolisieren, so nimmt wohl der Gehalt des Acetaldehyds im isolierten „Aldol“ wesentlich ab, doch wird die Ausbeute an Aldol dadurch wieder etwas kleiner, weil durch die Steigerung der Temperatur die Menge der höheren Kondensationsprodukte nicht unbedeutend zunimmt. Um eine bessere Aldolausbeute zu erhalten, wird es notwendig sein, die Kondensation des Acetaldehyds so zu leiten, daß das als Zwischenprodukt auftretende Aldoxan praktisch quantitativ in Aldol übergeht und die Bildung der höheren Kondensationsprodukte möglichst eingeschränkt wird. Die hier auftretenden Schwierigkeiten werden nicht leicht zu überwinden sein.

Da aus den Versuchen hervorgeht, daß die von den meisten Autoren beschriebenen „Aldole“ u. U. gar nicht diese Verbindung vorstellen oder zum mindesten nicht unbedeutliche Mengen des Aldoxans IV enthalten, werden manche der angegebenen Ausbeuten zu hoch und daher zu korrigieren sein. Es wird bei der vorliegenden Sachlage zweckmäßig sein, die ermittelten physikalischen Konstanten des Aldols neuerlich zu überprüfen. Auch werden sich einige auffallende chemische Befunde durch unsere Ergebnisse erklären

4) Monatsh. Chem. **13**, 516 [1892].

5) A. **306**, 323 [1899].

6) Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 114 [1907].

lassen. Recht reines Aldol kann man durch Destillation des Paraldots bei 10 Torr oder noch schonender bei 1—2 Torr erhalten, wobei allerdings ein Teil des Paraldots unverändert sublimiert. Reines Aldol hält übrigens durch kurze Zeit höhere Temperaturen ohne wesentliche Zersetzung aus. Wenn man nämlich eine kleinere Menge reinen Paraldots bei 754 Torr destilliert, so geht die Hauptmenge bei 169—172° über, das Destillat wird dickflüssig und scheidet aus der Lösung in Äther-Petroläther wieder Paraldol ab. Daß die Bearbeiter des Aldols den Übergang von dünnflüssigem zum dickflüssigen Aldol beobachteten, obwohl sie in den meisten Fällen zunächst die Verbindung IV isoliert hatten, hängt wohl damit zusammen, daß sie bei schlechterem Druck destillierten und so den Hauptteil der Additionsverbindung thermisch zersetzten. Das Auftreten von Acetaldehyd bei der Destillation von Aldol, worüber einige Autoren, z. B. R. Fricke,⁷⁾ berichten, ist auf dieselbe Weise zu erklären.

Der russische Forscher E. A. Schilow⁸⁾ hat schon vor einigen Jahren die Bildung eines Additionsproduktes von Acetaldehyd an Aldol angenommen, ohne aber nähere experimentelle Angaben darüber zu machen. Er stellte beim Vermischen von Acetaldehyd mit Aldol das Auftreten einer Wärmetönung fest und beobachtete beim Hydrieren des technischen Aldols die Bildung von Äthylalkohol. Seine Vorstellungen über die Struktur dieses Stoffes stimmen mit unseren Ergebnissen überein.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans.

20 g Paraldol wurden mit 25 ccm frisch destilliertem Acetaldehyd 4 Stdn. im Einschlußrohr im siedenden Wasserbad erhitzt und hierauf 24 Stdn. bei etwa 18° stehengelassen. Aus dem Reaktionsprodukt wurde zuerst an der Wasserstrahlpumpe der überschüssige Acetaldehyd entfernt und dann wurde bei 2 Torr destilliert. Das Aldoxan ging bei 68—72° als farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit über. Ausb. 20.5 g. Im Destillationskolben verblieb ein höher siedender Rückstand, aus dem durch Lösen in Äther und Versetzen mit Petroläther Paraldol abgeschieden werden konnte. Bei einem zweiten Versuch, bei dem 12 Stdn. im Wasserbade erhitzt wurde, trat die gleiche Verbindung auf; der nach der Destillation im Kolben verbliebene Rückstand war jedoch in Wasser recht schwer löslich.

0.03199 g Sbst.: 0.06373 g CO₂, 0.02613 g H₂O.

C₈H₁₂O₃. Ber. C 54.52, H 9.15. Gef. C 54.36, H 9.14.

Zur Durchführung der Acetaldehyd-Bestimmung an einer Probe des zweiten Versuchs wurden 0.1111 g des Aldoxans in Wasser gelöst, in einem Meßkolben auf 25 ccm aufgefüllt und 5 ccm dieser Lösung, die demnach 0.0222 g Sbst. enthält, zur Analyse eingesetzt. Das Gewicht des erhaltenen Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazons betrug 0.0289 g. Der Schmelzpunkt war 126—127°. Eine zweite Acetaldehyd-Bestimmung, die in ganz gleicher Weise ausgeführt worden war, ergab 0.0285 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon. Das entspricht einem Acetaldehydgehalt von 32.0% bzw. 31.6%, während der für die Verbindung CH₃.CH(OH).CH₂.CHO—CH₃.CHO berechnete 33.3% beträgt.

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. 118, 245 [1922].

⁸⁾ C. 1935 II, 2879.

In der wäbr. Lösung, die im Zersetzungskölbchen zurückgeblieben war, wurde noch das Aldol durch Versetzen mit einer Lösung von *p*-Brom-phenylhydrazin in 1-proz. wäbr. Salzsäure nachgewiesen. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 125—126° und gaben im Gemisch mit dem *p*-Brom-phenylhydrazon des Aldols keine Schmelzpunktserniedrigung.

Acetaldehyd-Bestimmung.

Zur Durchführung dieser Bestimmung wurde eine Makromethoxyl-Apparatur nach Stritar verwendet. Als Reagens diente eine gesättigte wäbr. Lösung von Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon, die 1% HCl enthielt und in der 0.1 g *p*-Nitro-phenylhydrazin auf 10 ccm Flüssigkeit gelöst war. Die Vorlage wurde mit 25 ccm des Reagens beschickt. Zur Vorsicht wurde noch eine 2. Vorlage angebracht, die eine Absaug-Eprouvette vorstellte und mittels eines Gummistopfens am Ableitungsrohr der ersten Vorlage befestigt wurde. Auch in dieses Gefäßchen wurde etwas Reagens eingefüllt. In den Zersetzungskolben wurde, falls es sich um eine wasserlösliche Substanz handelt, 5 ccm einer wäbr. Lösung hineinpipettiert, die etwa 0.005—0.04 g des zu untersuchenden Materials enthielt. Ist die Verbindung in Wasser schwer löslich, so wird die Einwaage mit wenig reinstem Äther in das Zersetzungskölbchen gespült und 5 ccm Wasser hinzugefügt. Die Apparatur wurde mit einer Stickstoffbombe verbunden und N₂ in einem Tempo von 2—3 Blasen je Sek. durchgeleitet. Die Schiffe des Apparates wurden mit Wasser gedichtet und nach dem Zusammensetzen von außen mit Kollodium bestrichen. Der Zersetzungskolben wurde in ein Wasserbad von 50° eingetaucht, dessen Temperatur durch ein Kontaktthermometer konstant gehalten wurde. Die Bestimmungsdauer schwankt zwischen 3 und 12 Stdn. Liegt der Aldehyd als solcher vor, so ist die Bestimmung in der Regel früher beendet. Wird aber der Aldehyd, wie im vorliegenden Fall, erst im Laufe der Zeit aus einer Verbindung abgespalten, so muß natürlich die Bestimmung länger laufen. Den Endpunkt kann man aber dadurch sicher feststellen, daß beim Vorlegen von neuem Reagens keine Fällung des *p*-Nitro-phenylhydrazons mehr erfolgt. Nach Beendigung der Bestimmung wurde der Niederschlag des Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazons, der zumeist nur in der ersten Vorlage ausfällt, in einem Glassintertiegel abgesaugt, mit einer gesättigten wäbr. Lösung dieses Stoffes nachgewaschen, 1 Stde. im Ölvak. über Silicagel getrocknet und sodann gewogen. Gewichtskonstanz wird natürlich festgestellt.

0.0041, 0.0158, 0.0158 g Acetaldehyd gaben 0.0166, 0.0636, 0.0635 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

Gef. C₂H₄O 0.0041, 0.0156, 0.0156 g.

Zur Überprüfung des Verhaltens des Paraldots bei dieser Bestimmung wurde eine Lösung von 0.0346 g Paraldol in 5 ccm Wasser der Aldehyd-Bestimmung unterzogen. Nach 12 Stdn. trat in der Vorlage nur eine geringe Trübung auf. Bei einem zweiten Versuch wurden 0.0106 g Paraldol in 15 ccm Wasser durch 4 Stdn. bei einer Badtemperatur von 70° der Bestimmung unterzogen, wobei in der Vorlage bereits 0.0103 g Crotonaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon auftraten. Die Identifizierung erfolgte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Auch bei den Versuchen mit Acetaldehyd wurde stets der Schmelzpunkt ermittelt.

In diesem Apparat werden sich auch andere Aldehyde, die aus der wäbr. Lösung beim Durchleiten eines indifferenten Gases quantitativ vertrieben

werden können, bestimmen lassen. Naturgemäß hat diese Analyse nur dann einen Sinn, wenn der zu bestimmende Aldehyd keine anderen Carbonylverbindungen enthält.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma⁹⁾ haben mehrere Aldehyde und Ketone, und zwar auch den Acetaldehyd aus Lösungen durch *p*-Nitro-phenylhydrazin ausgefällt und so quantitativ bestimmt.

Acetylderivat des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans.

10 g des Aldoxans IV wurden in eine Mischung von 20 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm wasserfreiem Pyridin eingetragen und 18 Stdn. bei 18° stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, dann mit Anteilen eines Gemisches von 20 ccm Eisessig, 80 ccm Wasser und 100 ccm gesättigter Kochsalzlösung und schließlich mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Hierauf wurde die äther. Lösung mit Salz getrocknet, der Äther im Wasserstrahlvak. vertrieben und der Rückstand bei 10 Torr destilliert. Bei 86° ging eine farblose, senfartig riechende Flüssigkeit über, welche 9.6 g wog. Es empfiehlt sich, die Operationen mit den noch wasserhaltigen Lösungen möglichst rasch durchzuführen, um Zersetzungen zu vermeiden.

0.02375 g Sbst.: 0.04792 g CO₂, 0.01727 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.16, H 8.10. Gef. C 55.06, H 8.14.

0.0611 g Sbst. wurden mit wenig reinstem Äther in das Zersetzungskölbchen gespült, 5 ccm Wasser hinzugegeben und die Acetaldehyd-Bestimmung durchgeführt. Die Auswaage an *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetaldehyds betrug 0.0615 g, das sind 24.8% Acetaldehyd der Einwaage, während sich für C₈H₁₄O₄ 25.3% berechnen lassen. Bei einer zweiten Bestimmung wurden 0.0741 g Sbst. eingesetzt und 0.0730 g *p*-Nitro-phenylhydrazon, das sind 24.2% Acetaldehyd, erhalten.

Bei der Acetyl-Bestimmung verbrauchten 0.3119 g Sbst. 17.81 ccm *n*₁₀-NaOH.

Ber. CH₃.CO 24.71%. Gef. CH₃.CO 24.58%.

Diese Verbindung wird in unreiner Form bei der Darstellung des Diacetates des dimeren Aldols erhalten, wenn dasselbe als Rohprodukt acetyliert wird. Bei der Destillation tritt dann ein Vorlauf auf, der nochmals bei 12 Torr fraktioniert wird. Die bei 85—95° übergehende Flüssigkeit hat denselben Geruch wie das Acetylprodukt des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans. Sie gibt bei der Hydrolyse Acetaldehyd. Der viel zu niedrige Wert zeigt, daß diese Fraktion keine reine Verbindung vorstellt. 0.0616 g Sbst. gaben 0.0354 g *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetaldehyds, d. s. 14.1% Acetaldehyd, während sich für das Acetylprodukt 25.3% berechnen lassen.

Benzoylderivat des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans.

3 g des Aldoxans IV wurden mit 10 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt und unter guter Kühlung 3 ccm Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach 3-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch, das eine rote Färbung angenommen hatte, mit 150 ccm Äther versetzt, 3-mal mit 2-proz. Salzsäure und 3-mal mit 2-proz. Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit Kochsalz getrocknet, der Äther im Vak. abgedampft und der blaßgelbliche Rückstand bei 0.003 Torr und 100—120° (Luftbad) übergetrieben. Das Destillat, das bereits Ansätze zum Krystallisieren zeigte, wurde mit wenig Methylalkohol versetzt, worauf es rasch zu farblosen Krystallen erstarrte.

⁹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 34 [1905].

Durch längeres Stehenlassen bei 0° wurde die Krystallausscheidung möglichst beendet, dann wurde abgesaugt und mit einem eiskalten Gemisch von Methylalkohol und Wasser (2:1) nachgewaschen. Nach dem Trocknen über Blaugel lag der Schmelzpunkt bei 92—93°. Ausb. 4.7 g. Alle Operationen, bei welchen das Benzoat in wasserhaltigem Äther vorhanden war, wurden zur Vermeidung von Zersetzungen mit tunlichster Beschleunigung durchgeführt. Das von Freer erhaltene „Acetaldehydaldolbenzoat“ wurde nun dargestellt. Es schmolz bei 92—93°, also etwas höher als Freer fand, und zeigte im Gemisch mit dem Benzoat des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Analysen unseres Benzoates stimmten auf die erwartete Verbindung.

0.02937 g Sbst.: 0.07113 g CO₂, 0.01805 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.08, H 6.83. Gef. C 66.09, H 6.88.

0.0504 g Sbst. wurden für die Acetaldehyd-Bestimmung im Zersetzungskölbchen mit etwas reinem Äther gelöst, 5 ccm Wasser hinzugefügt und sodann die Bestimmung 24 Stdn. laufen gelassen. Es wurden 0.0357 g *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetaldehyds erhalten, was 17.4% Acetaldehyd der erhaltenen Einwaage entspricht, ber. 18.6%.

In der wäßr. Lösung, die sich im Zersetzungskölbchen befand, hatten sich Krystalle ausgeschieden, die als Benzoesäure identifiziert wurden. Ferner wurde aus der Lösung Aldol in Form des *p*-Brom-phenylhydrazons ausgefällt.

Überprüfung einiger Verfahren zur Darstellung des Acetaldols.

Zunächst haben wir das Verfahren von W. R. Orndorff und S. B. Newbury⁴⁾, das bei wissenschaftlichen Arbeiten häufig zur Darstellung von Acetaldol verwendet worden ist, näher überprüft. Da wir die Beobachtung machten, daß kleine Unterschiede in Temperatur und Konzentration auf die erhaltenen Ergebnisse sich deutlich auswirken, haben wir die gewählten Versuchsbedingungen möglichst genau eingehalten, namentlich auf Konstanzhaltung der Reaktionstemperatur geachtet. Unter Anwendung der Mengenverhältnisse von Acetaldehyd, Wasser und Kaliumcarbonat, wie sie die genannten Autoren verwendeten, haben wir die erste Einwirkung bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt, hierauf bei 0°, 11°, 20° oder 30° die Aldolkondensation vorgenommen, indem die Einwirkungszeit 1, 3, 6 bzw. 12 Stdn. betrug. Im folgenden wird einer der besonders charakteristischen Versuche etwas ausführlicher beschrieben.

100 g frisch destillierter Acetaldehyd wurden in einer Eis-Kochsalzmischung auf —10° abgekühlt und allmählich 100 ccm Wasser mittels eines Tropftrichters unter ständigem Schwenken und Kühlen mit einer solchen Geschwindigkeit zugefügt, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Dadurch wird die beim Vermischen von Acetaldehyd mit Wasser auftretende nicht unbeträchtliche Wärmeentwicklung gebremst und es tritt kein Verlust an Acetaldehyd ein. Nun wird eine Lösung von 5 g K₂CO₃ in 10 ccm Wasser zutropfen gelassen und die Temperatur unter —5° gehalten. Hierauf stellten wir den Reaktionskolben in einen großen Trichter, in den Wasser floß, so daß das Reaktionsgemisch ständig auf 11° gehalten wurde. Ein Stehenlassen an der Luft bei 11° gibt dadurch unklare Verhältnisse, daß häufig ein Steigen der Temperatur bis etwa 45° eintritt, wodurch reichliche Mengen von harzigen Kondensationsprodukten gebildet werden. Nach 6-stdg. Stehenlassen bei 11° wurden 40 g Kochsalz zugesetzt und mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt, um die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aufzunehmen. Der Rest wurde

der wäbr. Lösung durch Extraktion mit Äther in einem rasch laufenden Extraktor entzogen. Die vereinigten äther. Lösungen wurden mit NaCl getrocknet, der größte Teil des Äthers durch vorsichtige Destillation entfernt, und der Rückstand in einen Schlifffdestillationskolben eingefüllt. Bei Wasserstrahlvak. und 40° Badtemperatur wurden zunächst der Äther und der Acetaldehyd entfernt und nach dem Vertreiben der leicht flüchtigen Bestandteile bei 2 Torr destilliert. Es gingen 69 g einer bei 67—69° siedenden Flüssigkeit über, während im Destillationskolben nur ein geringer harziger Rückstand verblieb. Das erhaltene Produkt war nicht Aldol, sondern die Additionsverbindung von Acetaldehyd an Acetaldol.

0.0310 g Sbst.: 0.0395 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 31.3.

In der vom Acetaldehyd befreiten Lösung wurde Acetaldol durch Fällung mit *p*-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid in Form des charakteristischen bei 125—126° schmelzenden Acetaldol-*p*-brom-phenylhydrazons bestimmt.

Das Vorliegen des 2,4-Dimethyl-6-oxy-1,3-dioxans wurde durch die Darstellung des bei 92—93° schmelzenden Benzoylproduktes weiter bestätigt.

Bei einem gleichen Ansatz, der nur 3 Stdn. bei 11° belassen wurde, wurden 44 g des Aldoxans bei 2 Torr und 67—68° erhalten. Im Destillationskolben blieben keine höher siedenden Anteile zurück.

0.0374 g Sbst.: 0.0503 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 33.1.

Die im Zers.-Kolben verbliebene Lösung gab 0.0709 g Aldol-*p*-brom-phenylhydrazon. Aldol Gef. 65.0%. Ber. 66.7%. Bei einem dritten Versuch, der genau so wie der erste angesetzt war, aber 12 Stdn. bei 11° verblieb, wurden 77 g des Aldoxans bei 2 Torr und 67—69° gewonnen, während im Destillationskolben 6.1 g eines Harzes zurückblieben.

0.0301 g Sbst.: 0.0391 g Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 31.9.

Bei einem vierten Ansatz mit den gleichen Mengen in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben wurde in ein Wasserbad von 20° eingetaucht; die in der ersten Zeit der Reaktion öfters einsetzende Erwärmung wurde durch Eiskühlung gedämpft und darauf geachtet, daß die Innentemperatur bei 20° bestehen blieb. Nach 6 Stdn. wurde aufgearbeitet und hierbei eine bei 65—66° und 1.5 Torr übergehende Flüssigkeit in einer Ausb. von 79.7 g erhalten. Im Destillationskolben blieben 4.5 g Harz zurück.

0.0307 g Sbst.: 0.0369 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 29.6.

Bei einem folgenden Versuch mit den gleichen Mengen beließen wir das Reaktionsgemisch in einem Kolben, der mit Kühler und Rührwerk verbunden war, bei 30° Innentemperatur. Die zuerst eintretende Erwärmung wurde durch Eiskühlung abgefangen, später wurde in Wasser von 30° hineingestellt. Nach 4 Stdn. trat eine Gelbfärbung auf, nach 6 Stdn. wurde aufgearbeitet. Bei 1.5 Torr und 63—65° gingc. 17.4 g, bei 65—75° 17.1 g über, während im Kolben 13.2 g verblieben. Gegen Schluß der Destillation konnte man Zersetzungserscheinungen beobachten. Vor der Destillation war ein deutlicher Crotonaldehyd-Geruch zu beobachten. Die Hauptfraktion ergab:

0.0383 g Sbst.: 0.0240 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 15.4.

Bei einem nächsten Versuch ließen wir bei gleichem Ansatz wie bei 1 durch 3 Stdn. in Eis stehen. Die Reaktionstemperatur stieg nicht über 0° . Bei der Aufarbeitung haben wir keine merkliche Menge eines Kondensationsproduktes isolieren können.

Sodann haben wir bei gleichem Ansatz im Laufe 1 Stde. die Reaktionstemperatur auf 6° steigen lassen und bei der Aufarbeitung 27 g des Aldoxans, das bei 3 Torr und $69-70^{\circ}$ übergang, isolieren können. Die Kondensation war demnach noch nicht weit vorgeschritten, auch waren keine harzigen Bestandteile vorhanden.

0.0434 g Sbst.: 0.0571 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

$C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 32.4.

Bei einem letzten Versuch wurden die gleichen Mengen angesetzt und das Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. bei 16° an der Luft, also nicht in einem Flüssigkeitsbad, belassen. Nach etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. erfolgte ein plötzlicher Anstieg der Temperatur auf 47° , worauf sie wieder langsam absank. Die Lösung hatte sich blaßgelb gefärbt, während sie bei den bei tieferer Temperatur durchgeführten Versuchen farblos geblieben war. Nach Ablauf der 3 Stdn. wurde wieder festes Kochsalz zugegeben, wobei sich diesmal 2 Schichten bildeten. Die Destillation im Ölvakuum verlief nicht so glatt wie bei den früheren Versuchen, gegen Ende der Destillation traten bereits deutliche Zersetzungserscheinungen auf.

Ferner führten wir eine Aldolkondensation nach L. Claisen⁵⁾ durch, bei der die Kondensation des Acetaldehyds durch Cyankalium erfolgt und durch 30-stdg. Stehenlassen im Eisschrank vorgenommen wird. Aus 100 g Acetaldehyd erhielten wir 75.7 g des Aldoxans IV, das bei $68-70^{\circ}$ und 2 Torr destillierte. Im Destillationskolben blieben 9 g eines rotbraunen Harzes.

0.0343 g Sbst.: 0.0438 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

$C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 31.4.

Bei der Aldolkondensation des Acetaldehyds nach V. Grignard und J. Reif⁶⁾ mit Natriumsulfid gewannen wir 49.1 g einer bei 3 Torr und $65-73^{\circ}$ übergehenden Flüssigkeit und ein gelbes, dickflüssiges Harz, das 15.3 g wog. In der Hauptfraktion lag im wesentlichen ein Gemisch von Aldol und Aldoxan (IV) vor.

0.0317 g Sbst.: 0.0202 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

$C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. $C_2H_4O_2$ 33.3. Gef. C_2H_4O 15.7.

Spaltvorgänge des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans.

Durch wiederholte Destillationen des Aldoxans IV wird die Verbindung z. Tl. gespalten und in Aldol überführt.

15.5 g Aldoxan (IV) wurden in einem kleinen Destillationskolben mit Widmer-Spirale bei 11 Torr destilliert, wobei zwischen 86° und 87° 14 g übergingen. Vor der Destillation enthielt die Verbindung 32.4% Acetaldehyd, durch die Destillation bei 12 Torr war der Gehalt auf 26.7% gesunken.

0.0330 g Sbst.: 0.0359 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

$C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 26.7.

13.5 g des Destillates wurden abermals bei 11 Torr und $80-86^{\circ}$ überdestilliert, wobei der Acetaldehydgehalt auf 23.0% sank.

0.0335 g Sbst.: 0.0313 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

$C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 23.0.

Bei der dritten Destillation bei 11 Torr ging die Verbindung bei 75—87° über und enthielt nur mehr 19.8% Acetaldehyd. Die tiefer werdenden Siedepunkte sind auf die Bildung von Aldol zurückzuführen. Bei der Destillation von größeren Mengen des Aldoxans bei 11 Torr oder besser bei etwas schlechterem Druck wird der größte Teil des Acetaldehyds abgespalten und es wird ein Aldol-Aldoxan-Gemisch erhalten, wie es voraussichtlich bei den meisten Aldolen der chemischen Literatur vorlag.

Auch durch bloßes Stehenlassen bei Zimmertemperatur verliert das Aldoxan ständig Acetaldehyd.

2.47 g Aldoxan wurden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben in einem nicht evakuierten Blaugelexsiccator 5 Tage stehen gelassen. Der Acetaldehydgehalt war von 32.4% auf 29.8% gesunken. Nach weiteren 7 Tagen wurden 26.0% Acetaldehyd bestimmt. Dementsprechend hat ein älteres Aldoxanpräparat einen starken Geruch nach Acetaldehyd.

Die Acetaldehyd-Bestimmung nach 5-tägigem Stehenlassen des Aldoxans ergab:

0.0329 g Sbst.: 0.0399 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 29.8.

Nach 12 Tagen wurde das folgende Analysenergebnis erzielt:

0.0324 g Sbst.: 0.0342 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 26.0.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für die Überlassung von Acetaldehyd und von Aldol, die uns durch die Vermittlung des Herrn Direktor Dr. Otto Bayer, Werk Leverkusen zur Verfügung gestellt wurden.

7. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Photochemische Reaktionen organischer Verbindungen, I. Mitteil.: Die Konstitution des Toxisterins, des ersten Bestrahlungsproduktes der antirachitischen Vitamine.

Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.
 (Eingegangen am 21. Oktober 1942.)

Die antirachitischen Vitamine, die durch einen höchst merkwürdigen und komplizierten Bestrahlungsvorgang aus den Provitaminen, wie etwa dem Ergosterin oder dem 7-Dehydro-cholesterin entstehen, werden durch Weiterbestrahlung mit ultraviolettem Licht wieder zerstört. Dabei entstehen mindestens 3 neue Stoffe: Toxisterin, Suprasterin I und Suprasterin II. Ihre genetischen Beziehungen sind noch nicht geklärt; es ist aber wahrscheinlich, daß die Suprasterine nicht direkt aus dem Vitamin, sondern auf dem Umweg über das Toxisterin oder einen toxisterinähnlichen Stoff entstehen.

Während die chemischen Veränderungen, die das Ergosterin bei der Ultraviolettbestrahlung bis zum Vitamin D_2 erleidet, durch A. Windaus und seine Schüler restlos aufgeklärt werden konnten¹⁾, ist über den weiteren Verlauf der Photoreaktionen des Vitamins D_2 nur sehr wenig bekannt. Das Toxisterin selbst ist noch nicht in reiner, kristallisierter Form erhalten

¹⁾ A. Windaus, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss., physik-math. Kl. 1937, XII.