

Xylol mit 0.2 g Platinoxid 80% d. Th. an Benzaldehyd gebildet. Da andere Rhodanide wirkungslos waren und Ammoniumrhodanid in Toluol vollkommen unlöslich ist, wurde dessen thermisches Unlagerungsprodukt, Thioharnstoff, geprüft. Mit Thioharnstoff wurde regelmäßig eine fast theoretische Benzaldehyd-Ausbeute erhalten, wobei siedendes Toluol als Lösungsmittel diente.

Thioharnstoff vermag auch die Hydrierung von ungesättigten Ketonen wie Dibenzoyläthylen und Benzalacetophenon abzustimmen. Man vergleiche dazu die voranstehende Mitteilung. In dieser ist die bei der Hydrierung verwendete Apparatur bereits beschrieben. Der entbundene Chlorwasserstoff wurde in vorgelegter Natronlauge aufgefangen und acidimetrisch bestimmt. Die Lösung wurde durch Filtrieren vom Katalysator befreit und 24 Stdn. mit 40-proz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt; die dabei ausgeschiedene Aldehyd-Bisulfit-Verbindung wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Vorversuche ergaben, daß man aus abgewogenen Mengen von Benzaldehyd auf diese Weise 91% der Theorie als Bisulfitverbindung zurückerhält. Dementsprechend wurden die gefundenen Mengen korrigiert. Die Aldehydausbeuten in der folgenden Tafel sind auf die jeweils festgestellte Menge Chlorwasserstoff bezogen.

Über Katalysator und Zusätze vergleiche man die voranstehende Mitteilung. Weitere Einzelheiten und Beobachtungen findet man in der Dissertation des einen von uns⁵⁾.

Hydrierung von Benzoylchlorid.

Sbst. g	Lösungsmittel	Katal. g	Zusätze	Dauer in Stdn.	HCl %	Benzaldehyd %
3	Toluol 20 ccm	0.1	0	10	30	Geruch
1	Xylol 20 ccm	0.1	0	10	50	Geruch
6	Xylol 30 ccm	0.2	1 ccm Chin.-S	8	60	52
3	Toluol 10 ccm	0.1	10 mg NH ₄ SCN	5	35	57
3	Toluol 10 ccm	0.1	7 mg NH ₄ SCN	15	60	81
3	Toluol 10 ccm	0.1	2 mg NH ₄ SCN	12	45	19
3	Toluol 10 ccm	0.1	7 mg Thioharnst.	6	35	96
3	Toluol 10 ccm	0.1	10 mg Thioharnst.	12	65	96
3	Toluol 10 ccm	0.1	10 mg Harnstoff	5	17	0

75. Ernst Späth und Theodor Meinhard: Über Acylderivate des monomeren Aldols (VI. Mittel. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

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

(Eingegangen am 3. April 1943.)

Wie wir aus einer Anzahl älterer Arbeiten, namentlich aus einer Untersuchung von R. Wegscheider und E. Späth¹⁾ wissen, stellt die Acetylierung des Aldols eine sehr verwickelte Reaktion vor. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen können hierbei Acetylierungsvorgänge, Kondensationsprozesse, Wasserabspaltungen, Polymerisationen u. a. m. sowohl für sich, als auch neben- und nacheinander eintreten. So sind bei der Acetylierung des

⁵⁾ W. Meusel, Dissertat. Leipzig 1940.

¹⁾ Monatsh. Chem. **31**, 997 [1910].

Acetaldols nach früheren und jetzigen Erfahrungen unter Umständen die folgenden Verbindungen zu erwarten: Acetylderivat des monomeren Aldols, Paraldol-diacetat, Diacetat des zähflüssigen dimeren Aldols, Aldol-triacetat, Crotonaldehyd, Crotonaldehyd-diacetat, α -Chlor-crotyl-acetat, Acetat des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans, Äthyliden-diacetat und ferner eine Anzahl von höheren z. Tl. acetylierten Kondensationsprodukten. Bei einigen dieser Umsetzungen entsteht ein Gemirr von Verbindungen, das sich durch fraktionierte Destillation nur schwer in einigermaßen einheitliche Bestandteile zerlegen läßt. Übrigens zeigen die genannten Stoffe keinerlei Neigung zum Krystallisieren. Wenn man einheitliche Acetyl-derivate erhalten will, muß man Aldole von bekannter Reinheit verwenden und die Acetylierung in bestimmter Weise lenken. Aus dem Gemisch der dimeren Aldole, wie es beim Stehenlassen des monomeren Aldols erhalten wird, entsteht durch Essigsäureanhydrid und Pyridin²⁾ in ziemlich glatter Reaktion Paraldol-diacetat und das Diacetat des zähflüssigen dimeren Aldols. Aus Paraldol bildet sich bei der gleichen Reaktion das einheitliche Paraldol-diacetat³⁾. Bei der energischen Umsetzung des Aldols mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Siedehitze wurde neben anderen Produkten die Bildung des Aldol-triacetates¹⁾ festgestellt. Mit Acetylchlorid lieferte das Aldol unter Wasserabspaltung und Addition an den gebildeten Crotonaldehyd α -Chlor-crotyl-acetat¹⁾. Das aus Acetaldehyd durch alkalische Kondensation frisch dargestellte Aldol enthält zumeist beträchtliche Mengen des Additionsproduktes von Aldol an Acetaldehyd, des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans, das bei der Acetylierung das Acetat dieser Verbindung⁴⁾ gibt. Bei der energischen Acetylierung eines solchen Rohaldols kann man durch Spaltung des 1.3-Dioxans die Bildung des Äthyliden-diacetates¹⁾ beobachten. Beim Kochen von Aldol mit Essigsäureanhydrid allein wurde Crotonaldehyd-diacetat¹⁾ erhalten.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Darstellung des einfachsten Acetyl-derivates des Aldols, des Acetates des monomeren Aldols, beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Schon A. Wurtz⁵⁾ hat sich mit der Gewinnung dieser Verbindung beschäftigt und angegeben, daß er sie durch 3-tägiges Erhitzen von Aldol mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 100° erhalten hat. Wir haben diesen Versuch wiederholt und festgestellt, daß bei der Destillation des Reaktionsproduktes eine bei 10 Torr und 88—90° siedende Flüssigkeit von süßlichem Geruch auftritt, die nach den C, H-Werten, der Acetylbestimmung und der Überführung in das charakteristische *p*-Nitrophenylhydrazon des Crotonaldehyds Crotonaldehyd-diacetat vorstellt. Der Fehler von A. Wurtz ist dadurch erklärlich, daß die C, H-Werte von Crotonaldehyd-diacetat und Acetylaldol nur unerheblich voneinander abweichen. Jedenfalls hat Wurtz das Acetyl-derivat des monomeren Aldols nicht in den Händen gehabt.

R. Wegscheider und E. Späth¹⁾ haben seinerzeit die Bildung von Aldol-monoacetat bei einigen Acetylierungsversuchen des gewöhnlichen Aldols beobachtet. Die Ausbeuten an diesem Stoff sind aber so gering, daß diese Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung nicht in Betracht kommen. M. Bergmann und E. Kann²⁾ haben vor einigen Jahren die Ausarbeitung

²⁾ M. Bergmann u. E. Kann, A. 438, 285 [1924].

³⁾ E. Späth u. H. Schmid, B. 74, 864 [1941].

⁴⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. 76, 57 [1943].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 74, 1361 [1872].

einer besseren Darstellung des Acetylaldols versucht. Sie acetylierten zunächst das leicht gewinnbare Dimethylacetal des Aldols, spalteten aus dieser Verbindung durch Schütteln mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ bei 20° die Acetalgruppen ab und sprachen das dann erhaltene Produkt als Acetylaldol an. Es war indes nicht rein und enthielt nach den Angaben dieser Autoren noch 4.8% Methoxyl. Wir haben die Versuche von Bergmann und Kann von neuem durchgeführt und in Übereinstimmung mit diesen Chemikern im Endprodukt 5.32% Methoxyl gefunden. Die Verbindung war aber noch unreiner, als Bergmann und Kann vermuteten. Die bei der Acetylbestimmung von uns erhaltenen Werte waren wesentlich zu niedrig, was den Schluß zuläßt, daß bei der Verseifung des Acetates des Aldol-dimethylacetals nicht allein die Methoxylgruppen losgelöst, sondern auch ein Teil der Acetylreste abgespalten wurden. Nach den vorstehenden Ausführungen war bisher die Darstellung von einigermaßen reinem Acetat des monomeren Aldols eine nicht gelöste Aufgabe, auch war kein kristallisiertes Derivat beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit haben wir einige Möglichkeiten zur Gewinnung des Acetylaldols und anderer Acylderivate des monomeren Aldols näher überprüft.

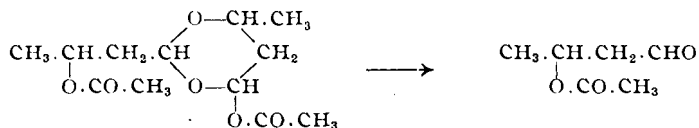
Zunächst versuchten wir die Acetylierung unter möglichst milden Bedingungen durchzuführen, indem wir reines monomeres Aldol, das immerhin einige Zeit beständig sein kann, unter Kühlung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid umsetzten. Bei der Aufarbeitung erhielten wir indes kein Acetylaldol, sondern in guter Ausbeute die Diacetate der dimeren Aldole, wie durch Siedepunkt und Analyse festgestellt wurde. Unter den verwendeten Versuchsbedingungen wird demnach das monomere Aldol viel schneller dimerisiert als die Acetylierung zum Acetylaldol eintritt.

Da das monomere Aldol eine ausgeprägte Neigung hat, in seine dimeren Formen überzugehen, konnte die Gewinnung des Acetates des monomeren Aldols vielleicht dadurch gelingen, daß seine Acetylierung bei Temperaturen durchgeführt wurde, bei welcher keine Neigung zur Dimerisation mehr vorhanden ist. Zur Überprüfung der Beständigkeit erhitzen wir zunächst eine Lösung von monomerem Aldol in wasserfreiem Toluol unter Durchleiten von N_2 1 Stde. auf $115\text{--}120^\circ$ und erhielten im vorgelegten *p*-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid keine Fällung des Crotonaldehydderivates. Unter diesen Bedingungen findet demnach keine Wasserabspaltung unter Bildung von Crotonaldehyd statt, doch ist zu erwarten, daß bei der gewählten Temperatur eine weitgehende Rückbildung des dimeren Aldols aus dem monomeren nicht erfolgt. Nun wurde, ohne die Erhitzung zu unterbrechen, Essigsäureanhydrid zugefügt und 2 Stdn. weiter erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde mit 25-proz. Ausbeute das bei 12 Torr und $70\text{--}72^\circ$ siedende Acetylaldol erhalten, das durch das bei $93\text{--}94^\circ$ schmelzende *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisiert wurde.

Auf diese Weise kann man vielleicht auch andere Acylderivate des monomeren Aldols darstellen. Die Schwierigkeiten, die sich hier ergeben, liegen vor allem darin, daß die Acylprodukte häufig ähnliche Siedepunkte haben wie die zur Acylierung verwendeten Säureanhydride und daher nur unvollkommen abgetrennt werden können. Auch sind die Anhydride der höheren Fettsäuren schwerer durch Wasser verseifbar als Essigsäureanhydrid.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Acetylderivaten des monomeren Aldols fanden wir dadurch, daß die dimeren Aldole und auch hier

Acetate durch Erhitzen auf höhere Temperaturen in einfachere Spaltstücke zerfallen. Wir gingen bei unseren Versuchen vom Gemisch der Diacetate der dimeren Aldole aus, das durch Acetylieren von dimerisiertem Aldol leicht erhalten werden kann. In der gleichen Weise wurde auch das Paraldol-diacetat eingesetzt. Bei der thermischen Zersetzung dieser Acetate war zu erwarten, daß im wesentlichen die eine Hälfte der Molekel als Acetat des monomeren Aldols und die andere als Crotonaldehyd und Essigsäure auf-treten werde.



Wir erhitzen vorerst das Gemisch der Diacetate der dimeren Aldole in einer im Versuchsteil angegebenen Destillationsapparatur bei 50 Torr im Metallbad auf 210° und sorgten dafür, daß die Temperatur der weggehenden Dämpfe nicht über 100° stieg, so daß das gebildete Acetyl-aldol überdestillierte und das höher siedende Diacetat des dimeren Aldols wieder in den Destillationskolben zurückfloß. Nach Ablauf von einigen Stdn. war die Zersetzung beendet und nach Durchführung einiger Reinigungsoperationen wurde mit 66-proz. Ausbeute das bei 12 Torr und 70—72° siedende Acetyl-aldol erhalten. Durch Einschalten einer Kältefalle wurden die im Destillationsapparat nicht kondensierten Anteile als eine Flüssigkeit isoliert, die im wesentlichen aus Crotonaldehyd und Essigsäure bestand. Das Acetylprodukt des monomeren Aldols zeigte einen eigenartigen Geruch, der mit einer ähnlichen Nuance auch bei einigen anderen Estern dieses Oxyaldehyds auftrat. Auch hier wurde das charakteristische *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetyl-aldols als eine bei 93—94° schmelzende Verbindung erhalten.

In ähnlicher Weise wurde das Propionyl-aldol dargestellt. Aus Paraldol wurde mittels Propionylchlorids und Pyridins das bei 1 Torr und 148° siedende Dipropionyl-paraldol gewonnen und diese Verbindung bei 50 Torr und 235 bis 237° Badtemperatur entpolymerisiert. Das Propionyl-aldol ging bei 12 Torr und 75—76° in 35-proz. Ausbeute über und lieferte ein bei 110—111° schmelzendes *p*-Nitro-phenylhydrazon.

Auf demselben Wege erhielten wir das Isobutyryl-aldol und das Benzoyl-aldol als flüssige Verbindungen, die in Form der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone kristallisierten. Die Ausbeuten waren 40 bzw. 35% der berechneten.

Im allgemeinen sind die Ausbeuten an Acylderivaten des monomeren Aldols bei dem von uns verwendeten Verfahren nicht gerade besonders gut. Wenn man aber bedenkt, wie schwer diese Stoffe sonst zugänglich sind, wird man sie als befriedigend hinnehmen müssen. Die Darstellung größerer Mengen ist ziemlich zeitraubend, da in diesem Falle die Zersetzung viele Stdn. in Anspruch nimmt. Bei der Bewertung der Ausbeute ist ferner als ungünstiges Moment in Betracht zu ziehen, daß bei der thermischen Spaltung des Diacetates des dimeren Aldols die eine Aldolmolekel durch Zersetzung völlig in Fortfall kommt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir den Schmelzpunkt des Paraldols, der z. Tl. den Charakter eines Zersetzungspunktes hat, in seiner Abhängigkeit von äußeren Umständen näher überprüft. Unmittelbar nach dem Umlösen des Paraldols aus Äther liegt er tiefer als nach mehrtägigem Stehenlassen

der Verbindung. Von der Geschwindigkeit des Erhitzens und von der Weite des verwendeten Schmelzpunktröhrchens ist er ziemlich abhängig. Wir benützten Schmelzpunktröhrchen von 1 mm innerem Durchmesser und erhitzten von 80° an im Wasserbad. Ein mit länger gestandenem Paraldol beschicktes Röhrchen wurde im Vak. zugeschmolzen, zeigte beim Erhitzen auf 84° nach 43 Min. eine deutliche Sinterung des Inhaltes und nach 99 Min. war alles Paraldol durchgeschmolzen. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 2° pro Min. schmolz das Paraldol bei 95—97°.

Zur Ermittlung der genaueren Verhältnisse bei der Depolymerisation des Paraldols erhitzten wir diese Verbindung in einem Mikrodestillationsapparat mit Widmer-Spirale bei 12 Torr auf 140°. Die Temperatur des überdestillierenden monomeren Aldols, das eine leicht bewegliche Flüssigkeit vorstellte, war 72°. Infolge Überhitzung bei der Depolymerisation liegt dieser Siedepunkt ein wenig zu hoch. Wenn man das Aldol vor Eintritt der Dimerisation nochmals destilliert, so geht die Verbindung bei 69—70° und 13 Torr über. Sowohl Spuren von starken Säuren als auch von starken Basen katalysieren die Dimerisation des monomeren Aldols.

Das von R. Wegscheider und E. Späth¹⁾ seinerzeit erhaltene Acetylierungsprodukt des Aldols vom Sdp.₁₂ 152—154°, das vermutungsweise als Dialdan-diacetat angesehen wurde, stellt nach unseren bisherigen Analysen und dem Siedepunkt nicht ganz reines Diacetat des dimeren Aldols vor.

Dieselben Autoren haben auch die Darstellung des Phenylhydrazons des Aldols versucht. Bei der Destillation des öligen Rohproduktes im 10-Torr-Vak. wurde nach dem Ergebnis der Analysen z. Tl. Wasser abgespalten und ein Gemisch der Phenylhydrazone des Aldols und des Crotonaldehyds isoliert. Wir haben zur Gewinnung des reinen Phenylhydrazons des Aldols Phenylhydrazin auf eine äther. Lösung des monomeren Aldols einwirken gelassen und das Reaktionsprodukt im Hochvak. destilliert, wobei es bei 0.01 Torr und 120—130° (Luftbad) ohne jede Zersetzung als fast farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten ein dickliches Öl wurde, überging. Die Analyse stimmte nunmehr in bester Weise auf die erwartete Verbindung.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf monomeres Aldol in Pyridinlösung.

5 ccm monomeres Aldol wurden mit einer Lösung von 6.15 ccm Essigsäureanhydrid in 6 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei 20° wurde mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig, 40 ccm Wasser und 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt und nachher der Äther mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther verdampft und der Rückstand bei 1 Torr destilliert. Bei 118—120° gingen 3.8 g eines farblosen Öles über. Sowohl Acetylbestimmung als auch Siedepunkt weisen auf das Vorliegen des Diacetates des dimeren Aldols hin.

Bildung von Acetylaldol bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aldol in siedender Toluollösung.

Zunächst wurde überprüft, ob bei der Temperatur des siedenden Toluols Paraldol oder Aldol Wasser verlieren und in Crotonaldehyd übergehen. In

einem Makromethoxylapparat nach Stritar wurden 0.015 g Paralldol in 10 ccm Toluol gelöst und in einem Bad von 115—120° unter Durchleiten von N₂ 3 Stdn. erhitzt. Als Vorlage diente eine 1-proz. Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid. Am Ende der Umsetzung wurde keine Fällung des *p*-Nitrophenylhydrazons des Crotonaldehyds festgestellt. Es war also keine merkliche Bildung von Crotonaldehyd eingetreten. Bei Verwendung des monomeren Aldols trat nur eine geringe Trübung auf.

Zur Durchführung der Acetylierung wurden 3.8 g monomeres Aldol mit 6 ccm trockenem Toluol unter Durchleiten von N₂ 1 Stde. auf 115—120° erhitzt, sodann ohne Unterbrechung der Erhitzung 4.53 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und weitere 2 Stdn. auf 115—120° gehalten. Im Mikrodestillationskolben wurde bei 12 Torr destilliert. Nach Abtrennung eines Vorlaufes gingen bei 68—72° 2.62 g eines farblosen Öles über, das nochmals fraktioniert wurde. Nun destillierten 1.42 g Acetylaldol, d. s. 25% d. ber. Menge, bei 70—72°. Das daraus dargestellte *p*-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 93—94° und war identisch mit dem im folgenden erhaltenen Stoff des gleichen Aufbaus.

Versuch zur Darstellung von Acetylaldol nach dem Verfahren von M. Bergmann und E. Kann.

Die Darstellung des Aldol-dimethylacetals führten wir nach B. Helferrich⁶⁾ durch, die Gewinnung des Acetylaldol-dimethylacetals erfolgte nach M. Bergmann und E. Kann²⁾. Das letztgenannte Produkt zeigte die richtige Zusammensetzung.

C₈H₁₆O₄. Ber. C 54.52, H 9.15. Gef. C 54.13, H 8.95.

2 g Acetylaldol-dimethylacetal wurden mit 4.34 ccm *n*-Schwefelsäure 14 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die erhaltene homogene Lösung wurde mit Äther ausgezogen, saure Bestandteile durch kurzes Behandeln mit 2-proz. K₂CO₃-Lösung entfernt und der Äther getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers im Dreikugelrohr wurde der verbliebene Rückstand bei 12 Torr destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 110—120° gingen 0.69 g einer Flüssigkeit über, welche nach der Methoxylbestimmung nach Zeisel noch immer einen Gehalt von 5.32% CH₃O besaß. Das Produkt scheint eine ähnliche Zusammensetzung aufzuweisen wie die Verbindung von M. Bergmann und E. Kann, die 4.8% CH₃O hatte. Auch die Acetylbestimmung zeigte einen wesentlich tieferen Wert, so daß angenommen werden muß, daß bei der Umsetzung mit der *n*-Schwefelsäure die Acetylgruppe z. Tl. abgespalten wird. Es ist demnach nicht möglich, nach dem Verfahren von Bergmann und Kann zu einigermaßen reinem Acetylaldol zu gelangen. Immerhin erhielt dieses Produkt Acetylaldol, da nach Überwindung einiger Schwierigkeiten die Gewinnung von reinem *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetylaldols durchgeführt werden konnte.

Thermische Depolymerisation des Diacetates des dimeren Aldols zu Acetylaldol.

Das rohe dimere Aldol, das bei der Destillation von Aldol und längerem Stehenlassen erhalten wird und das aus Paralldol und zähflüssigem, dimeren

⁶⁾ B. 52, 1807 [1919].

Aldol besteht, wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert, ähnlich wie E. Späth und H. Schmid³⁾ die Acetylierung des Paraldots durchgeführt hatten.

50 g des dimeren Aldols wurden unter Wasserkühlung in eine Mischung von 100 g Essigsäureanhydrid und 100 g wasserfreiem Pyridin eingetragen und das Ganze 6 Stdn. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit Äther aufgenommen und anteilweise mit einer Lösung, die durch Vermischen von 100 ccm Eisessig, 400 ccm Wasser und 500 ccm gesättigter wäßr. Kochsalzlösung hergestellt worden war, ausgeschüttelt. Hierauf wurde die äther. Lösung mit NaCl getrocknet, der Äther möglichst abdestilliert und die leichter flüchtigen Bestandteile des Rückstandes durch Erhitzen auf 105—110° im Wasserstrahlvak. entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde bei 1 Torr destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptfraktion als farbloses Öl bei 118—120° über (Badtemp. 160—165°).

Die thermische Depolymerisation des Diacetates des dimeren Aldolgemisches wurde in einem Destillationskölbchen mit Widmer-Kolonnen durchgeführt, wie es von K. Bernhauer⁷⁾ beschrieben worden ist. Die Badtemperatur wurde so gewählt, daß bei einem Vak. von 50 Torr Zersetzung erfolgte und das entstandene Acetylaldol rasch abdestillierte, dagegen der Hauptteil des Diacetates des dimeren Aldols nicht überging. Es wurden 7.7 g Diacetat des dimeren Aldols bei 50 Torr und einer Badtemperatur von 210° einige Stdn. erhitzt. Das Thermometer, das die Temperatur der übergehenden Dämpfe anzeigte, wies eine durchschnittliche Höhe von 80—100° auf, wenn richtig gearbeitet wurde. Das so erhaltene Destillat wurde in den Destillationskolben zurückgegeben, der unter 100° und 12 Torr flüchtige Anteil von rohem Acetylaldol übergetrieben und der höher siedende Rest bei 50 Torr und 210° Badtemperatur weiter zersetzt. Das übergegangene Produkt wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung von Essigsäure mit kleineren Mengen einer halbgesättigten Kochsalzlösung, die 2 g Natriumbicarbonat auf 100 ccm der Lösung enthielt, mehrfach ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit NaCl wurden die leicht flüchtigen Bestandteile im Vak. vertrieben und der verbliebene Rückstand bei 12 Torr fraktioniert. Nach einem Vorlauf ging das Acetylaldol bei 70—72° als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.54 g, d. s. 66% d. ber. Menge, über. Es besitzt einen eigenartigen Geruch.

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.38, H 7.74, CH_3CO 33.0. Gef. C 55.51, H 7.65, CH_3CO 31.8.

Acetylaldol-*p*-nitrophenylhydrazon. 0.0848 g Acetylaldol wurden mit einer Lösung, die aus 0.1 g *p*-Nitrophenylhydrazin und 10 ccm 1-proz. HCl bereitet worden war, versetzt, wobei das Reaktionsprodukt als gelbes Öl ausfiel. Durch öfteres Kratzen und Stehenlassen bei 18° erhielten wir Krystalle, die sich durch Umlösen aus Äther-Petroläther leicht reinigen ließen. Es sind gelbe, in Äther leicht lösliche Krystalle, die bei 93—94° schmelzen.

$C_{12}H_{15}O_4N_3$. Ber. C 54.33, H 5.70. Gef. C 54.39, H 5.74.

Das Acetylaldol ist ebenso wie mehrere andere Acylderivate des monomeren Aldols mit Ätherdämpfen etwas flüchtig, wobei der charakteristische Geruch dieser Verbindung auftritt. Während das gewöhnliche Aldol

⁷⁾ Einführung in die organ.-chem. Laboratoriumstechnik 2. Aufl., Wien 1942, S. 103.

infolge der Dimerisierung durch Luftsauerstoff schwer oxydabel ist, sind die Acylaldole der Autoxydation zugänglich.

Paraldol-dipropionat und Propionyl-aldol.

10 g Paraldol wurden in 40 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit 10 ccm Propionylchlorid in kleinen Portionen unter ständigem Schütteln gegeben. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 18° wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Wasser ausgeschüttelt. Hierauf wurde das überschüssige Pyridin mit 2-proz. Salzsäure entfernt und schließlich mit 2-proz. Kaliumcarbonatlösung behandelt. Nun wurde mit NaCl getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 1 Torr destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging das Paraldol-dipropionat bei 148° über. Ausb. 12.5 g. Dickliche, farblose Flüssigkeit von der erwarteten Zusammensetzung.

$C_{14}H_{24}O_6$. Ber. C 58.32, H 8.38. Gef. C 58.31, H 8.64.

Zur Spaltung des Paraldol-dipropionates wurden 7.84 g im Destillationskölbchen mit Widmer-Spirale bei 50 Torr im Metallbade auf 235° bis 237° erhitzt. Bei dieser Umsetzung wurde darauf geachtet, daß das im Dampfraum befindliche Thermometer keine höhere Temperatur als 100° anzeigte. Im Destillierkölbchen blieb fast kein Rückstand. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung der Propionsäure mit 5-proz. K_2CO_3 -Lösung mehrmals ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet, filtriert, im Vak. eingedampft und der Rückstand destilliert. Bei 12 Torr und 75—76° gingen 1.05 g Propionyl-aldol als farbloses, eigenartig riechendes Öl über. Der im Kölbchen befindliche Rest wurde mit Äther in ein Kugelhörnchen gespült und bei 12 Torr und 120—130° Luftbad noch 0.35 g Propionyl-aldol erhalten. Ausb. 35.7%.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.32, H 8.38. Gef. C 58.22, H 8.18.

p-Nitro-phenylhydrazon: Zu 0.23 g *p*-Nitro-phenylhydrazin wurden kleine Mengen 1-proz. wäbr. Salzsäure hinzugefügt, bis im wesentlichen Lösung eingetreten war. Die filtrierte Lösung wurde auf 0.2 g Propionyl-aldol gegossen und das Ganze geschüttelt. Es trat sofort Trübung, später Ölabscheidung ein. Nach kurzem Kratzen erfolgte Krystallisation. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Äther gelöst und die eingengte Flüssigkeit mit Petroläther versetzt. Nach wiederholtem Umlösen Schmelzpunkt 110—111°.

$C_{13}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 55.90, H 6.13. Gef. C 55.99, H 6.00.

Paraldol-diisobutyryrat und Isobutyryl-aldol.

10 g Paraldol in 40 ccm wasserfreiem Pyridin wurden unter Kühlung teilweise mit 12.2 ccm Isobutyrylchlorid versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 18° erfolgte die Aufarbeitung wie bei der Darstellung des Paraldol-dipropionats. Das Paraldol-diisobutyryrat stellte ein farbloses Öl vor, das bei 0.7 Torr und 140—142° destillierte. Ausb. 15.2 g.

$C_{16}H_{28}O_8$. Ber. C 60.73, H 8.92. Gef. C 60.46, H 9.02.

Die thermische Spaltung von 3 g Paraldol-diisobutyryrat erfolgte wie bei den früheren Versuchen. Es wurde bei einem Vak. von 48 Torr gearbeitet,

die Temperatur des Metallbades war 220—225°. Die Spaltung erfolgte ziemlich schnell, das im Dampfraum befindliche Thermometer zeigte eine Temperatur von höchstens 95°. Das erhaltene Depolymerisat wurde neuerlich destilliert, um auch mitgerissenes Paralldol-diisobutyrat zu spalten. Das schließlich erhaltene Destillat wurde mit Äther aufgenommen und diese Lösung zur Entfernung von sauren Bestandteilen mit 5-proz. K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand gab bei der Destillation im Kugelhöhrchen bei 10 Torr und 100—105° Luftbad 0.602 g eines farblosen, charakteristisch riechenden Öles, das Isobutyrylaldol vorstellte und in einer Ausbeute von 40% erhalten wurde.

$C_8H_{14}O_3$. Ber. C 60.73, H 8.92. Gef. C 60.43, H 8.89.

Zur Darstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons des Isobutyrylaldols wurde 0.1 g des Aldehyds in wenig Äthylalkohol gelöst und mit einer filtrierten alkohol. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei 18° wurde Wasser bis zur Trübung hinzugegeben, worauf bald gelbe Blättchen des Reaktionsproduktes sich ausschieden. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Wasser lag der Schmelzpunkt bei 77—78.5°.

$C_{14}H_{18}O_6N_4$. Ber. C 49.70, H 5.36. Gef. C 49.74, H 5.15.

Paralldol-dibenzoat und Benzoyl-aldol.

In eine Lösung von 3 g Paralldol in 10 ccm wasserfreiem Pyridin wurden unter Kühlung langsam 4.1 g Benzoylchlorid eingetragen. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 18° wurde mit Äther aufgenommen und nacheinander mit verd. Salzsäure und Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers wurde im Vak. zur Gewichtskonstanz eingedampft, wobei 6.15 g farbloses Öl erhalten wurden. Dasselbe krystallisierte aus Äther-Petroläther und lieferte nach mehrmaligem Umlösen aus Äther das reine bei 93—95° schmelzende Paralldol-dibenzoat.

$C_{22}H_{24}O_6$. Ber. C 68.77, H 6.29. Gef. C 68.75, H 6.13.

Zur Darstellung des Benzoyl-aldols wurde 1g Paralldol-dibenzoat im Dreikugelhöhr bei 1 Torr und 180—190° Luftbadtemperatur erhitzt. Allmählich ging ein Gemisch von Benzoesäure und Benzoyl-aldol über. Die äther. Lösung desselben wurde mehrfach mit 5-proz. Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt, um die Benzoesäure zu entfernen. Die getrocknete äther. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Kugelhöhr bei 1 Torr destilliert. Bei 100—105° Luftbadtemperatur gingen 0.1755 g Benzoyl-aldol, d. s. 35% d. ber. Menge, über. Das Benzoyl-aldol ist eine farblose Flüssigkeit, die einen schwachen, aber eigenartigen Geruch besitzt.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.77, H 6.29. Gef. C 68.88, H 6.47.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.2 g Benzoyl-aldol wurden in wenig Äthylalkohol gelöst und eine äthylalkohol. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid (aus 0.25 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin) zugefügt. Nach 30 Min. wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon in gelben Krystallen ausfiel. Nach dem Umlösen aus Äther Schmp. 169—169.5°.

$C_{17}H_{16}O_6N_4$. Ber. C 54.83, H 4.33. Gef. C 55.24, H 4.49.

Acetaldol-phenylhydrazon.

0.4 g monomeres Aldol wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst und mit einer absol. äther. Lösung von 0.67 g reinstem Phenylhydrazin versetzt. Nach 24 Stdn. wurde im Kugelröhrchen der Äther verdampft und der erhaltene Rückstand bei 0.01 Torr destilliert. Nach einem geringen Vorlauf bis 100° ging bei 120—130° (Luftbad) das Acetaldol-phenylhydrazon als farblose Flüssigkeit über, die beim Erkalten ein dickliches Öl wurde. Umlöseversuche wurden nicht vorgenommen. Die Analyse stimmte in bester Weise auf die erwartete Verbindung.

$C_{10}H_{14}ON_2$. Ber. C 67.38, H 7.91. Gef. C 67.41, H 7.85.

**76. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Elfriede Altmann:
Über das Stritarsche Kondensationsprodukt aus Isobutyryl- und
Benzaldehyd (VII. Mitteil. über Derivate des Aldols und des
Crotonaldehyds).**

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

(Eingegangen am 3. April 1943.)

M. J. Stritar¹⁾ hat im Jahre 1899 am obigen Laboratorium auf Veranlassung von A. Lieben in Fortsetzung der damals hier gepflegten Aldolkondensationen Versuche unternommen, um das aus Isobutyryl- und Benzaldehyd mögliche Aldol zu erhalten, dessen Glykol E. Swoboda und W. Fossek²⁾, ferner R. Reik³⁾ bereits beschrieben hatten. Hierbei schüttelte Stritar eine Mischung von 2 Mol. Isobutyraldehyd und 1 Mol. Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen einer gesättigten wäßr. Pottaschelösung, wodurch nach längerer Einwirkung die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit dicklich wurde und schließlich krystallisierte. Die Analyse der sodann erhaltenen reinen Verbindung, die bei 94° schmolz, stimmte auf die Bruttoformel $C_{15}H_{22}O_3$. Demgemäß waren bei der Bildung des neuen Stoffes 2 Mol. Isobutyryl- und 1 Mol. Benzaldehyd zusammengetreten. Obwohl Stritar bei seinen ersten Versuchen äquimolekulare Mengen der beiden Aldehyde eingesetzt hatte, war nicht das erwartete Aldol erhalten worden. Mit der ermittelten Bruttoformel standen die Mol.-Gew.-Bestimmungen nach der Gefrier- und nach der Siedemethode in bester Übereinstimmung. Das isolierte Kondensationsprodukt zeichnete sich durch eine große Beständigkeit gegen den Sauerstoff der Luft und gegen Oxydationsmittel bei Zimmertemperatur aus. In reinem Zustand war es auch gegen Wasser recht stabil. Erst bei längerer Einwirkung von Wasser höherer Temperatur, namentlich aber bei Anwesenheit von Säuren, erfolgte totaler Zerfall unter Bildung von Isobutyryl- und Benzaldehyd.

Bei der Besprechung der Frage der Konstitution lehnte Stritar eine paraldehydartige Formel, wie sie durch die Konstitution I dargestellt erscheint, deshalb ab, weil Verbindungen von diesem Typus aus Aldehyden durch alkalische Kondensationsmittel bisher nicht erhalten worden waren. Besonders wahrscheinlich schien ihm die Annahme, daß in der ersten Phase der Umsetzung 1 Mol. Isobutyryl- mit 1 Mol. Benzaldehyd zum entsprechenden

¹⁾ Monatsh. Chem. **20**, 617 [1899].

²⁾ Monatsh. Chem. **11**, 390 [1890].

³⁾ Monatsh. Chem. **18**, 598 [1897].