

## 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. Mittel. über Derivate des Aldols und des  
Crotonaldehyds).**

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

(Eingegangen am 3. April 1943.)

M. J. Stritar<sup>1)</sup> hat im Jahre 1899 am obigen Laboratorium auf Veranlassung von A. Lieben in Fortsetzung der damals hier gepflegten Aldolkondensationsversuche unternommen, um das aus Isobutyryl- und Benzaldehyd mögliche Aldol zu erhalten, dessen Glykol E. Swoboda und W. Fossek<sup>2)</sup>, ferner R. Reik<sup>3)</sup> 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.

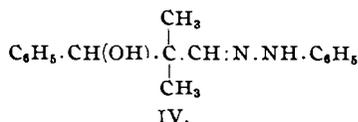
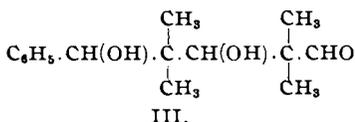
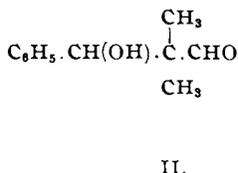
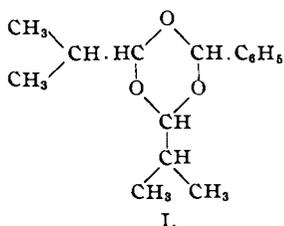
Bei der Besprechung der Frage der Konstitution lehnte Stritar eine paraldehydartige Formel, wie sie durch die Konstitution I dargestellt erscheint, deshalb ab, weil Verbindungen von diesem Typus aus Aldehyden durch alkalische Kondensationsmittel bisher nicht erhalten worden waren. Besonders wahrscheinlich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

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **20**, 617 [1899].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **11**, 390 [1890].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. **18**, 598 [1897].

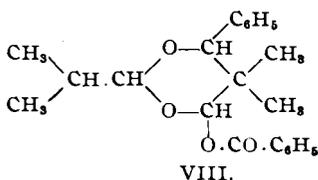
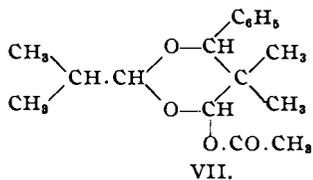
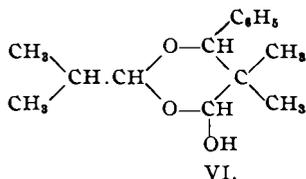
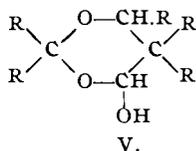
Aldol von der Formel II zusammentritt, das sich sodann an eine 2. Molekel Isobutyraldehyd unter Bildung der Verbindung III anlagert.



Mit dieser Auffassung stand in bestem Einklang, daß Stritar bei der Oxydation seiner Verbindung mit  $\text{KMnO}_4$  in Pyridin neben anderen Produkten  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Phenyl-oxy-pivalinsäure) erhalten hatte. Das Auftreten dieser Säure beweist, daß in der Molekel des dargestellten Kondensationsproduktes der Benzaldehyd mit einer Molekel Isobutyraldehyd durch eine Kohlenstoffbindung vereinigt und daher der Komplex  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} <$  vorhanden sein muß.

Die dritte Aldehydmolekel, die Isobutyraldehyd vorstellt, steht mit den beiden anderen in einer ungleich lockereren Bindung, was die Vermutung zuläßt, daß ihre Vereinigung mit dem Aldol II nicht wie bei III durch eine Kohlenstoffbindung, sondern durch eine Ätherbrücke erfolgt. Stritar war aber nicht imstande, für seine Verbindung eine Formel anzugeben, welche die chemischen Eigenschaften dieses Stoffes ausreichend erklärt hätte.

Auf Grund unserer Erfahrungen über die Bildung von Additionsverbindungen aus Aldehyden und Aldolen hatten wir den Eindruck, daß in dem von Stritar aufgefundenen Stoff ein Vertreter der Körperklasse, die wir als Aldoxane bezeichnet haben, vorliegt. Dieselben umfassen Verbindungen von der allgemeinen Formel V, wobei R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl vorstellen kann.



Man konnte sich denken, daß bei dem von Stritar beschriebenen Kondensationsversuch aus dem Isobutyryl- und dem Benzaldehyd zunächst das Aldol II gebildet wird, das sich sodann an Isobutyraldehyd unter Bildung des Aldoxans VI, des 2-Isopropyl-4-phenyl-5.5-dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans, anlagert.

Wir haben im folgenden die Konstitutionsmöglichkeiten der Stritarschen Verbindung (I, III und VI) durch Vornahme einer Reihe von Versuchen überprüft.

Die Formeln I und VI erklären das Fehlen einer freien Carbonylgruppe im Kondensationsprodukt, die beim Vorliegen der aldolartigen Verbindung III hätte nachweisbar sein müssen. Die Konstitution VI, keinesfalls aber die Formel I, macht die leichte Abspaltbarkeit der einen Isobutyraldehydmolekel verständlich, wie sie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Stritarsche Produkt beobachtet werden konnte. Wir wiederholten diesen wichtigen, von Stritar beschriebenen Versuch, ließen aber 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. der Verbindung  $C_{15}H_{22}O_3$  einwirken, um eine möglichst völlige Umsetzung zu erreichen. Tatsächlich trat die von Stritar beschriebene Verbindung vom Schmp. 117° und der Zusammensetzung  $C_{17}H_{20}ON_2$  auf. Den Schmelzpunkt konnten wir durch Umlösen aus Äther-Petroläther auf 124° steigern, die Ausbeute war 95%. Die Analysen stimmten auf die Formel  $C_{17}H_{20}ON_2$ , die dem Phenylhydrazon des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionaldehyds (IV) zukommt. Nach früheren und jetzigen Versuchen liegt dieser Stoff tatsächlich vor. In der Mutterlauge blieb das Phenylhydrazon des Isobutyraldehyds, das im Hochvakuum bei 90—100° Luftbadtemperatur übergang, aber nicht krystallisierte. Zur Charakterisierung wurde es durch Verschmelzen mit Zinkchlorid nach den Angaben von J. Brunner<sup>4)</sup> in das 2.3-Dimethyl-indol verwandelt, für das wir den Schmp. 109° beobachteten, während der genannte Autor 99° angab. Zur Klärung dieser Differenz haben wir unzweifelhaftes Isobutyraldehyd-phenylhydrazon der Zinkchloridschmelze nach Brunner unterzogen und bei dem so erhaltenen 2.3-Dimethyl-indol den gleichen Schmp. 109° bestimmt. Auch das Gemisch beider Stoffe schmolz bei derselben Temperatur. Damit ist bewiesen, daß das Stritarsche Kondensationsprodukt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in die Phenylhydrazone des Aldols II und des Isobutyraldehyds zerfällt.

Ferner führten wir die Oxydation der Verbindung  $C_{15}H_{22}O_3$  mit  $KMnO_4$  in wasserfreiem Pyridin durch, wobei wir neben anderen Produkten die  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Phenyl-oxy-pivalinsäure) erhielten. Diesen Stoff hatten bereits R. Fittig und Ph. Ott<sup>5)</sup> durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium als eine bei 134° schmelzende Verbindung dargestellt. Während Stritar den Schmelzpunkt der analysierten Säure bestimmte und einige Salze darstellte, haben wir den direkten Vergleich mit der synthetisch erhaltenen Säure vorgenommen. Beide Säuren schmolzen für sich und im Gemisch bei 136.5°.

Demnach bestätigen auch unsere Befunde die Annahme von Stritar, daß eine Molekel Isobutyraldehyd mit einer Molekel Benzaldehyd durch C-Bindung verbunden und in Form des Aldols II in die Molekel der Verbindung  $C_{15}H_{22}O_3$  eingefügt sein muß, während die zweite Isobutyryl-

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 16, 185 [1895].

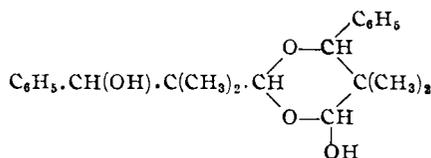
<sup>5)</sup> A. 227, 76 [1885].

aldehydmolekel durch Sauerstoffbindungen angegliedert ist. Dieses Ergebnis schließt die Formel I vollkommen aus.

Zwischen der aldolartigen Formel III und der Aldoxanformel VI wurde durch die Acylierung eindeutig entschieden. Im ersteren Falle war die Bildung einer Diacylverbindung zu erwarten, während beim Vorliegen der Aldoxanformel VI ein Monoacylprodukt auftreten mußte. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Pyridin auf den Stoff  $C_{15}H_{22}O_3$  wurde ein farbloses, im Hochvakuum ohne Zersetzung destillierendes Öl erhalten, dessen C, H-Werte auf ein Monoacetylprodukt (Formel VII) gut stimmten. Mit Benzoylchlorid und wasserfreiem Pyridin gewannen wir das bei  $130^\circ$  schmelzende Benzoylderivat, dessen Analyse das Vorliegen einer Monobenzoylverbindung dartut (Formel VIII). Die mitgeteilten Versuche beweisen, daß dem Stritarschen Kondensationsprodukt die Formel VI zukommt.

Bei der Untersuchung des Aldoxans aus Acetaldehyd und Acetaldol hatten wir beobachtet, daß dieser Stoff beim mehrfachen Destillieren bei 10 Torr allmählich Acetaldehyd verliert und so aldolreicher wird. Dasselbe Ergebnis war auch beim Stritarschen Produkt zu erwarten, wenn die von uns angenommene Formel richtig war. Bei der Destillation im Hochvakuum oder bei 1 Torr geht die Verbindung  $C_{15}H_{22}O_3$  ohne wesentliche Zersetzung über, wenn man kleinere Mengen verwendet. Destilliert man aber bei 10 Torr, so tritt deutliche Zersetzung ein und man erhält nach mehrfacher Destillation ein Öl, das aus Petroläther leicht krystallisiert. Diese Verbindung schmilzt bei  $55-55.5^\circ$ , zeigt die Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}O_2$  und stellt das von Stritar seinerzeit gesuchte, aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd aufgebaute Aldol von der Formel II vor. Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin gab es ein bei  $124^\circ$  schmelzendes Phenylhydrazon, das identisch war mit der Verbindung, die wir aus dem Stritarschen Produkt durch Phenylhydrazin erhalten hatten.

Läßt man dieses Aldol in wäßr.-methylalkohol. Lösung längere Zeit stehen, so scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei  $143-144^\circ$  schmelzen und dieselben C, H-Werte zeigen wie das Ausgangsmaterial. Destilliert man diesen Stoff bei 1 Torr, so entsteht wieder die bei  $55-55.5^\circ$  schmelzende Verbindung. Zur Untersuchung des Mol.-Gew. des bei  $143-144^\circ$  schmelzenden Stoffes zogen wir nicht das neue Produkt selbst heran, um von Dissoziationsvorgängen in Lösung unabhängig zu sein, sondern wählten hierfür die Diacetylverbindung, die durch Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Pyridin als ein im Hochvak. übergehendes, dickes Öl erhalten wurde. Wie die Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode in Dioxan zeigte, liegt in dieser Verbindung das Diacetat eines Dimeren des Aldols II vor, worauf auch die gefundenen C, H-Werte stimmten. Das bei  $143-144^\circ$  schmelzende Produkt steht zu dem bei  $55.5^\circ$  schmelzenden Stoff, der in Dioxan das einfache Mol.-Gew. aufweist, in demselben Verhältnis wie Paraldol zum monomeren Aldol. Es besitzt daher die Konstitutionsformel IX.



IX.

In einer früheren Arbeit hatten wir festgestellt, daß beim Erwärmen des 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans, des Aldoxans aus Acetaldehyd und Acetaldol, in wäbr. Lösung bei 50° ein vollständiger Zerfall in die Komponenten erfolgt, die wir auch quantitativ bestimmen konnten. Die ähnlich durchgeführten Spaltversuche mit dem Stritarschen Produkt durch Wasser bei 50° führten indes nicht zum gleichen Ergebnis. Dieser Stoff ist in Wasser nur sehr wenig löslich und daher nur schwer angreifbar. Wahrscheinlich ist er auch gegen Wasser allein wesentlich widerstandsfähiger als das Additionsprodukt von Acetaldehyd an Aldol. Setzt man hingegen Säuren hinzu, so wird auch das intermediär gebildete Aldol gespalten und die vorgelegte *p*-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid-Lösung scheidet neben dem Isobutyraldehydderivat auch das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Benzaldehyds aus. Zur Überprüfung dieser Reaktion unterzogen wir reines Aldol II der Einwirkung von Wasser bei 50° bei Anwesenheit von etwas HCl und erhielten in der Vorlage neben Isobutyraldehyd- auch Benzaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon, die durch Sublimation im Hochvakuum getrennt und identifiziert werden konnten.

#### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2-Isopropyl-4-phenyl-5.5-dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans.

Zur Darstellung des Stritarschen Kondensationsproduktes wurden 72 g Isobutyraldehyd und 53 g Benzaldehyd mit 135 ccm gesättigter wäbr. Kaliumcarbonatlösung 30 Stdn. bei 17° geschüttelt. Der entstandene Krystallbrei wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung klar filtriert und der Äther im Vak. abgedampft. Es blieben weiße Krystalle zurück, die 118.5 g wogen. Nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther lag der Schmp. bei 97—98.5°.

$C_{15}H_{22}O_3$ . Ber. C 71.97, H 8.86. Gef. C 72.07, H 8.50.

Einwirkung von Phenylhydrazin: 1.25 g des Stritarschen Kondensationsproduktes wurden in 2.5 ccm Äthylalkohol mit 1.08 g frisch destilliertem Phenylhydrazin (2 Mol.) versetzt und dann 48 Stdn. im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Petroläther verrieben, und die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt. Ausb. 1.27 g, d. s. 95% d. ber. Menge. Nach 2-maligem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 124—124.5°.

$C_{17}H_{20}ON_2$ . Ber. C 76.08, H 7.51. Gef. C 75.84, H 7.58.

Das Isobutyraldehyd-phenylhydrazon war im Petroläther gelöst und ging bei 0.03 Torr und 90—100° (Luftbad) als gelbrotes Öl über, das 0.52 g wog. Zur Charakterisierung wurde es in das 2.3-Dimethyl-indol verwandelt. 0.52 g wurden nach J. Brunner mit 1 g Zinkchlorid im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das gebildete 2.3-Dimethyl-indol mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand aus Leichtbenzin umgelöst. Es wurden Krystalle vom Schmp. 109° erhalten.

Das aus Isobutyraldehyd-phenylhydrazon in der gleichen Weise dargestellte 2.3-Dimethyl-indol schmolz bei der gleichen Temperatur und gab im Gemisch mit dem Indolderivat, das aus dem Stritarschen Produkt erhalten worden war, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Acetylderivat: 1 g der Stritarschen Verbindung wurde in 1 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 3 Stdn. bei 17° stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mehrmals mit 2-proz. Salzsäure und hierauf mit 2-proz. Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der äther. Lösung wurde der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand bei 1 Torr im Röhrchen destilliert. Bei 145—150° (Luftbad) ging das erhaltene Acetylderivat als farblose, dickliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 1.16 g über.

$C_{17}H_{24}O_4$ . Ber. C 69.84, H 8.27. Gef. C 70.02, H 8.26.

Benzoylderivat: Eine Lösung von 1 g der Stritarschen Verbindung in 1 ccm wasserfreiem Pyridin wurde mit 1 ccm Benzoylchlorid versetzt und das Gemisch 4 Stdn. bei 17° stehengelassen. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther aufgenommen und die äther. Lösung mehrfach mit 2-proz. Salzsäure und dann mit 2-proz. Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Der nach Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde durch Zusatz von Petroläther zur Krystallisation gebracht und die erhaltene Verbindung aus Äther-Petroläther umgelöst. Das Benzoat des 2-Isopropyl-4-phenyl-5.5-dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans schmolz bei 130°.

\*  $C_{22}H_{26}O_4$ . Ber. C 74.55, H 7.39. Gef. C 74.38, H 7.26.

Spaltversuche mit der Stritarschen Verbindung: Diese Verbindung wurde in einer Makromethoxylapparatur mit Wasser erhitzt, um eine Spaltung in Isobutyraldehyd und in das Aldol II herbeizuführen. Ähnliche Versuche zur Bestimmung des Acetaldehyds in Aldoxanen haben wir in einer kürzlich erschienenen Arbeit näher beschrieben<sup>6)</sup>. 0.0491 g des Stritarschen Produktes wurden mit 5 ccm Wasser 12 Stdn. auf 50° erhitzt, 30 ccm einer 1-proz. salzsauren Lösung von 0.3 g *p*-Nitro-phenylhydrazin, die mit Isobutyraldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon gesättigt war, vorgelegt und ein langsamer Stickstoffstrom durchgeleitet. Es trat aber nur eine geringe Fällung auf. Nun wurden 0.3 ccm konz. Salzsäure in den Zersetzungskolben eingetragen und noch 24 Stdn. auf 50° erhitzt. Es erfolgte eine reichliche Fällung, die 0.1132 g betrug. Das erhaltene *p*-Nitro-phenylhydrazonprodukt zeigte aber keinen scharfen Schmelzpunkt und stellte wohl ein Gemisch der *p*-Nitro-phenylhydrazone des Isobutyraldehyds und des Benzaldehyds vor.

Bei einem ähnlichen Versuch, bei welchem 0.0119 g der Verbindung mit einer Mischung von 2 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser auf 50° erhitzt wurden, trat nach mehreren Stdn. nur ein sehr geringer Niederschlag auf.

Ferner wurden 0.0202 g Substanz mit einer Mischung von 2 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser 18 Stdn. auf 50° erhitzt, wobei eine sehr weitgehende Zersetzung in Benzaldehyd und Isobutyraldehyd erfolgte.

Oxydation des 2-Isopropyl-4-phenyl-5.5-dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans: 2 g dieser Verbindung wurden in einem größeren Reagensglas in 10 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und im Laufe von 12 Stdn. unter ständigem Rühren 1.86 g festes, gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Mengen dazugegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei 18° war die Rotfärbung der Pyridinlösung fast völlig verschwunden. Nun wurde mit Wasser verdünnt und durch Zugeben von  $SO_2$ -Wasser das gebildete Mangandioxyd

<sup>6)</sup> E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. 76, 63 [1943].

in Lösung gebracht. Die wäbr. Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und dann der äther. Auszug mit 2-proz. Natronlauge zur Extraktion der sauren Bestandteile behandelt. Die mit Salzsäure sauer gemachte alkal. Lösung wurde mit Äther ausgezogen und der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand bei 0.02 Torr übergetrieben. Zuerst kam ein Vorlauf, der Benzoesäure vorstellte, hierauf ging bei 110° (Luftbad) eine Flüssigkeit über, die 0.255 g wog und aus Äther-Schwefelkohlenstoff krystallisierte. Nach mehrmaligem Umlösen lag der Schmelzpunkt bei 136.5°. Im Gemisch mit der Phenyl-oxy-pivalinsäure, die nach F. Fittig u. Ph. Ott<sup>5)</sup> erhalten worden war, trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

$C_{11}H_{14}O_3$ . Ber. C 68.02, H 7.27. Gef. C 67.82, H 7.21.

Thermische Zersetzung des 2-Isopropyl-4-phenyl-5.5-dimethyl-6-oxy-1.3-dioxans zum  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionaldehyd (II): 5 g der Stritarschen Verbindung wurden im Dreikugelrohr bei 12 Torr und einer Luftbadtemperatour von 150—160° erhitzt. Unter deutlichen Zersetzungserscheinungen ging ein dickliches Öl über, während leichter flüchtige Spaltprodukte z. Tl. in die Pumpe getrieben wurden. Das erhaltene Öl wurde bei 160—170° (Luftbad) in die dritte Kugel überdestilliert und sodann bei 1 Torr fraktioniert. Nach der Abtrennung von etwas Benzaldehyd gingen bei 120—125° 1.94 g eines zähen, farblosen Öles über, das aus niedrig siedendem Petroläther leicht krystallisierte. Nach mehrmaligem Umlösen schmolz die Verbindung bei 55—55.5°.

$C_{11}H_{14}O_2$ . Ber. C 74.13, H 7.92. Gef. C 74.02, H 7.68.

Phenylhydrazon: 0.103 g  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionaldehyd wurden in 0.5 ccm Äther gelöst und mit 0.0624 g frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt. Beim Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure schieden sich allmählich weiße Krystalle aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit ein wenig Petroläther verrieben, die Fällung abgesaugt und getrocknet. Rohausbeute 0.143 g, d. s. 92.2% der berechneten. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 124 bis 124.5°. Die Verbindung gab im Gemisch mit dem aus dem Stritarschen Produkt erhaltenen Phenylhydrazon von dem gleichen Schmelzpunkt keine Erniedrigung desselben.

Die bei 55—55.5° schmelzende Verbindung besitzt ein der Formel II entsprechendes Mol.-Gew.

0.1985 g des im Hochvak. über Silicagel getrockneten Aldols II wurden in 15.494 g reinem Dioxan, dessen Gefrierpunkt vorher im Beckmannschen Apparat bestimmt worden war, gelöst. Die Gefrierpunktserniedrigung betrug 0.340°.

Gef. Mol.-Gew. 182. Ber. Mol.-Gew. 178.

0.020 g des Aldols II wurden im Stritarschen Apparat mit 5 ccm Wasser und 0.5 ccm konz. Salzsäure im Stickstoffstrom auf 50° erhitzt, worauf nach 24 Stdn. in den Vorlagen eine reichliche Fällung vorhanden war. Sie war aber nicht einheitlich. Bei der Sublimation im Hochvakuum ging bei 125—135° ein Stoff in Form hellgelber Nadeln über, der sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Isobutyraldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon erwies. In einer höheren Fraktion bei 160° war das Benzaldehyd-*p*-nitro-phenyl-hydrazon, das gleichfalls identifiziert wurde.

## Darstellung der Verbindung IX.

2 g des Aldols II wurden in 14 ccm Methylalkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und durch Zutropfenlassen von Methylalkohol die Trübung eben gelöst. Im Laufe einer Woche schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt und mit 50-proz. wäbr. Methylalkohol gewaschen wurden. Nach 2-maligem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 143—144°. Vor der Bestimmung des Schmelzpunktes wird das Präparat 24 Stdn. im Hochvakuum über Silicagel getrocknet, da sonst in der Regel zu tiefe Schmelzpunkte unter Bläschenbildung beobachtet werden. Aus der wäbr.-methylalkohol. Mutterlauge wurde durch Wasserzusatz bis zur geringen Trübung und längerer Stehenlassen eine weitere Krystallmenge gewonnen. Die Gesamtausbeute an dimerem Aldol war 1.41 g.

$C_{22}H_{28}O_4$ . Ber. C 74.13, H 7.92. Gef. C 73.85, H 8.11.

Durch Destillation wird die Verbindung entpolymerisiert. 0.01 g wurde bei 1 Torr und 140° (Luftbad) destilliert. Impft man das ölige Destillat mit dem Aldol II, so krystallisiert es. Aus wenig Petroläther erhält man Krystalle, die den Schmelzpunkt des Aldols II aufweisen und im Gemisch denselben Schmelzpunkt zeigen.

Acetylderivat von IX: 0.3 g der Verbindung IX wurden in 0.5 ccm Pyridin gelöst und mit 0.4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 15-stdg. Stehenlassen bei 18° wurde wie bei früheren Versuchen ähnlicher Art aufgearbeitet. Das erhaltene Diacetat ging bei 180—190° (Luftbad) und 0.01 Torr als dicke, beim Erkalten glasartig werdende Flüssigkeit über.

$C_{26}H_{32}O_6$ . Ber. C 70.88, H 7.32. Gef. C 71.08, H 7.45.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2130 g des Diacetates ergaben in 20.658 g Dioxan eine Gefrierpunkteserniedrigung von 0.112°.

Ber. Mol.-Gew. 440.5. Gef. Mol.-Gew. 447.

Bei einer anderen Darstellung der Verbindung IX konnten wir einen noch höheren Schmelzpunkt beobachten. Nach unseren Erfahrungen zeigen die Schmelzpunkte der dimeren Aldole keine besondere Konstanz und sind in ihrer Höhe von äußeren Bedingungen vielfach abhängig.

## 77. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Über das Tetraldan (VIII. Mitteil. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds) und einige Bemerkungen über das Methylensulfat.

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

(Eingegangen am 3. April 1943.)

Bei unseren Arbeiten über das Acetaldol stießen wir auf eine interessante Verbindung, die bereits A. Wurtz<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Aldol auf 125° erhalten hatte. Während Wurtz diesen Stoff mit dem Namen Isodialdan bezeichnete, nannten ihn C. A. Lobry de Bruyn und H. C. Bijl<sup>2)</sup>, die ihn

<sup>1)</sup> Eine Originalarbeit von A. Wurtz über das Isodialdan ist in der Literatur nicht auffindbar. Hingegen berichtet Lobry de Bruyn über diese Untersuchungen von Wurtz.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] **42**, 161 [1884]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 173 [1900].