

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. Wurtz¹⁾ 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. Bijl²⁾, die ihn

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

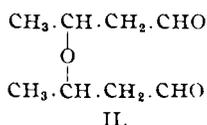
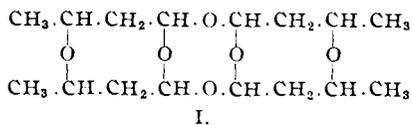
²⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **42**, 161 [1884]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 173 [1900].

durch längere Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Aldol dargestellt hatten, Tetraldan. Diese Bezeichnung wollen wir beibehalten.

Das Tetraldan kristallisiert in farblosen Nadeln und zeichnet sich durch eine außerordentliche Krystallisationsfreudigkeit aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 118—119° und ist etwas höher als der von den genannten Autoren angegebene. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht oder ziemlich leicht löslich, von Wasser wird es nur wenig gelöst. Das Tetraldan besitzt nach Wurtz die Bruttoformel $C_8H_{14}O_3$, nach welcher bei der Bildung dieser Verbindung 2 Mol. Aldol unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zusammentreten. Lobry de Bruyn und Bijl haben das Mol.-Gew. des Tetraldans in Äther und Xylol nach der Siedemethode überprüft, das doppelte Mol.-Gew. gefunden und daher die Formel $C_{16}H_{28}O_6$ aufgestellt. Die Frage, ob im Falle des Tetraldans die einfache oder die doppelte Formel richtig ist oder eine Assoziation unter Einstellung eines Gleichgewichtes vorliegt, schien uns der Überprüfung wert. Zunächst untersuchten wir das Mol.-Gew. des Tetraldans in Dioxan und erhielten Zahlen, die auf die Formel $C_{16}H_{28}O_6$ eindeutig stimmten. Zur endgültigen Klarstellung bedienten wir uns der Dampfdichtebestimmungsmethode bei vermindertem Druck, die genaue Mol.-Gewichte zu ermitteln gestattet. Dieses Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn der untersuchte Stoff ohne Zersetzung verdampft. Das Tetraldan läßt sich bei 50 Torr und 230° Badtemperatur glatt destillieren, so daß wir unsere Bestimmungen bei 10 Torr und mit siedendem Naphthalin als Heizflüssigkeit ohne weiteres durchführen konnten. Die erhaltenen Ergebnisse standen gleichfalls in bestem Einklang mit der Formel $C_{16}H_{28}O_6$, die wir ebenso wie Lobry de Bruyn als die richtige Bruttoformel des Tetraldans annehmen. Es konnten keine Anzeichen für eine Dissoziation in einfachere Molekeln festgestellt werden. Das Tetraldan muß demnach aus 4 Mol. Acetaldol unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden sein.

Das Tetraldan besitzt keine Doppelbindung, da es bei der Hydrierung in Eisessig bei Anwesenheit von Pd-Mohr keinen Wasserstoff aufnimmt und unverändert bleibt. Bei der Einwirkung von *p*-Nitro-phenylhydrazin entsteht kein *p*-Nitro-phenylhydrazon, sondern es wird das Tetraldan in der Hauptsache zurückgewonnen. Demnach enthält dieser Stoff keine freie Carbonylgruppe. Er weist auch keine reduzierenden Eigenschaften auf. Durch Umsetzung von Tetraldan mit Methylmagnesiumjodid in wasserfreiem Pyridin wird keine wesentliche Menge Methan gebildet, wodurch die Abwesenheit einer freien Hydroxylgruppe bewiesen erscheint. Die 6 Sauerstoffatome des Tetraldans können daher nur in Form von Äther- oder Acetalbindungen vorhanden sein.

Lobry de Bruyn und Bijl²⁾, welche auf Grund einiger anderer Reaktionen die gleiche Ansicht über die Funktion der Sauerstoffatome des Tetraldans ausgesprochen haben, stellten für diese Verbindung die Formel I auf.



Die Formel I enthält 2 normale Äther- und 4 Acetalsauerstoffatome. Bei der Einwirkung von verd. Säuren wäre eine Aufspaltung der Acetal-

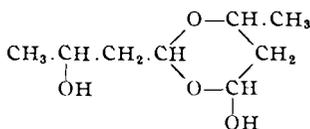
bindungen zu erwarten, während die Ätherbindungen widerstandsfähiger sein müßten. Unter dieser Voraussetzung war bei der Vornahme einer milden Spaltung das Auftreten der Verbindung II durchaus möglich. Bei unseren Versuchen konnten wir aber diesen Stoff nicht isolieren. Hingegen stellten wir fest, daß Tetraldan bei etwa 6-stdg. Erwärmen mit 2-proz. Salzsäure auf 70° nahezu quantitativ in Crotonaldehyd übergeht. Zur Crotonaldehydbestimmung benützten wir eine Makromethoxylapparatur, die wir bereits mit Erfolg zur Acetaldehydbestimmung herangezogen hatten. Als Vorlage verwendeten wir eine 1-proz. salzsaure gesättigte Lösung von Crotonaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon, in der etwa 1% *p*-Nitro-phenylhydrazin enthalten war.

Die große Säureempfindlichkeit des Tetraldans läßt den Schluß zu, daß in dieser Verbindung die Aldolmolekeln nur durch Acetalbindungen miteinander verbunden sind. Ein ähnlicher Fall liegt beim Paralldol (III) vor, das in gleicher Weise wie Tetraldan bei der Behandlung mit 2-proz. wäßr. Salzsäure fast quantitativ Crotonaldehyd gibt. Hierbei bildet sich durch Aufspaltung der Acetalbindungen zunächst monomeres Aldol, das unter dem Einfluß der verd. Salzsäure durch Wasserabspaltung in Crotonaldehyd übergeht. Einen weiteren Beweis für den ausschließlich acetalartigen Charakter aller O-Bindungen des Tetraldans liefert die Einwirkung von 1-proz. methylalkohol. Salzsäure bei 20°, wobei das Dimethylacetal des Acetaldols auftritt. Aus Paralldol entsteht bei der gleichen Behandlung dasselbe Produkt in ähnlicher Ausbeute. Das aus dem Tetraldan erhaltene Dimethylacetal des Acetaldols gab die erwarteten Methoxyl- und C, H-Werte, außerdem konnte das durch Verseifen des Acetals gebildete Aldol durch das *p*-Bromphenylhydrazon und das *p*-Nitro-phenylhydrazon eindeutig nachgewiesen werden. Das Dimethylacetal des Acetaldols zeigt eine große Säureempfindlichkeit. Beim bloßen Hinzufügen einer 1-proz. salzsauren Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin oder *p*-Nitro-phenylhydrazin zu diesem Acetal bei 18° werden die beiden Acetalgruppen sehr rasch abgespalten, worauf sogleich die Abscheidung der Phenylhydrazone erfolgt.

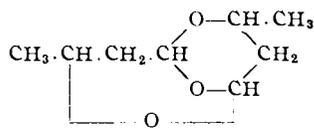
Es war nun unsere Aufgabe, aus 4 Mol. Acetalldol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser eine Formel des Tetraldans aufzubauen, in welcher alle Sauerstoffatome acetalartig gebunden sind. Unter den verschiedenen Möglichkeiten, die hier in Betracht kamen, haben wir eine Auswahl getroffen. Man durfte zunächst als sicher annehmen, daß die Bildung des Tetraldans nicht durch direkte Reaktion der 4 Molekeln monomeren Aldols erfolgt, sondern durch Wasserabspaltung aus den dimeren Formen des Acetaldols zustande kommt. Denn erfahrungsgemäß besitzt das monomere Aldol eine ausgesprochene Neigung zur Dimerisation. Unter den dimeren Formen des Aldols ist die Konstitution des Paralldols (III) durch eine Arbeit von E. Späth und H. Schmid³⁾ eindeutig geklärt. In der vorliegenden Arbeit konnten wir nun feststellen, daß namentlich das Paralldol besonders gute Ausbeuten an Tetraldan liefert. Wenn man die Frage der Wasserabspaltung aus dem Paralldol im allgemeinen, ohne Rücksicht auf das ermittelte Mol.-Gew. des Tetraldans, überprüft, so sind mehrere Wege denkbar. Einmal könnte man bei Berücksichtigung der Formel III des Paralldols erwarten, daß sich aus diesem Stoff durch intramolekulare Wasserabspaltung unter Ausbildung eines neuen 6-Ringes eine Verbindung von der Formel IV bilden werde.

³⁾ B. 74, 859 [1941].

Wenn man aber dieses Acetal mit Atomkalotten nach Stuart aufzubauen versucht, so ergibt sich, daß unter den vielen sterischen Möglichkeiten der Formel III nur wenige zur Bildung einer Verbindung von der Strukturformel IV befähigt sind. Dies macht verständlich, daß ein Stoff von der

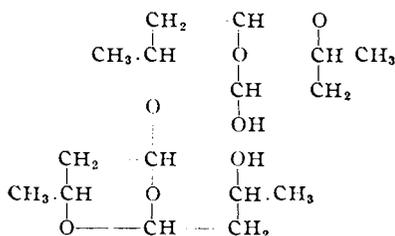


III.

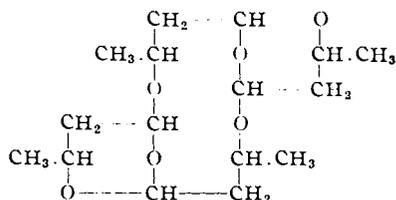


IV.

Konstitution IV bisher nicht erhalten worden ist. Der zweite Weg, den die Abspaltung von Wasser aus Paralldol nehmen kann, besteht darin, daß 2 Mol. Paralldol intermolekular Wasserabspaltung erleiden. Die alkohol. Hydroxylgruppe des Propylrestes an der Stelle 2 des Dioxanringes der einen Paralldolmolekel setzt sich mit dem acetalartigen Hydroxylrest an der Stelle 6 einer zweiten Molekel Paralldol unter Wasserabspaltung und Bildung des Acetals V um. Wir glauben nun, daß die in dieser Verbindung noch vorhandene echte alkohol. Hydroxylgruppe mit dem freien Acetalhydroxyl unter Wasserabspaltung ein Acetal bildet, das die Konstitution VI besitzt. Diese Formel



V.



VI.

nehmen wir als die Struktur des Tetraldans an. Die treibende Kraft für die Dimerisation des monomeren Aldols, aber auch für die Bildung des Tetraldans, ist die Neigung zur Acetalisierung der Ausgangsstoffe. In der Formel VI wirkt auffällig die Annahme eines 12-Ringes und die ziemlich leichte Bildung desselben. Für die Struktur VI spricht aber, daß sich diese Formel im Modell mit Atomkalotten leicht aufbauen läßt.

Die Frage nach dem räumlichen Bau der Tetraldanmolekel ist unmittelbar mit der Frage nach der Molekülstruktur der dimeren Aldole, namentlich des Paralldols, verknüpft. Der 1.3-Dioxanring des Paralldols könnte zunächst in Analogie zum Cyclohexan in Sessel- und Wannenform (*trans* und *cis*) auftreten. Ob beide Formen mit der gleichen Leichtigkeit ineinander überführbar sind wie die entsprechenden Cyclohexane und daher keine isomeren Monoderivate geben, läßt sich infolge des über die Molekülstruktur sauerstoffhaltiger Ringsysteme nur spärlich vorliegenden Materials gegenwärtig noch nicht übersehen. Über das 1.4-Dioxan liegen schon einige diesbezügliche Untersuchungen vor. So kam B. D. Saksena⁴⁾ durch die Überprüfung des Raman-Spektrums zu dem Ergebnis, daß dieses Ringsystem zum größten Teil in der *trans*-, aber untergeordnet auch in der *cis*-Form vorliegt. Damit

⁴⁾ Proceed. Indian Acad. Sci., Sect. A **12**, 321 [1940].

in Einklang stehen die Aussagen von H. de Vries Robles⁵⁾, der auf Grund von Messungen elektrischer Momente gleichfalls das Auftreten beider Formen des 1.4-Dioxans nebeneinander annimmt. In einer etwas früher erschienenen Arbeit fand W. C. Vaughan⁶⁾, daß die Molpolarisation des 1.4-Dioxans von der Temperatur unabhängig ist, diese Verbindung daher kein Dipolmoment besitzt und demnach nur in der *trans*-Form vorkommt. Während also die Ergebnisse über die Molekülstruktur des 1.4-Dioxans z. Tl. einander widersprechen, wurden über die 1.3-Dioxane noch keine derartigen Untersuchungen angestellt.

Weitere Isomeriemöglichkeiten des Paraldots bieten die Ring-C-Atome 2,4 und 6, an denen die Substituenten in *cis*- oder *trans*-Stellung stehen und auch Anlaß zum Auftreten von optisch aktiven Formen geben können. Ferner besitzt das Paraldol ein Asymmetriezentrum an dem die Hydroxylgruppe tragenden C-Atom der Propylseitenkette. Es läßt sich demnach am Modell eine beträchtliche Zahl stereoisomerer Formen der Verbindung III konstruieren. Eine dieser Verbindungen ist das Paraldol, während das sogenannte zähflüssige dimere Aldol eine andere Form oder ein Gemisch verschiedener Formen vorstellt, unter der Voraussetzung, daß diesem Produkt die gleiche Struktur III zukommt. Der Zusammentritt zweier Molekeln des dimeren Aldols von der Konstitution III unter Wasserbildung zum Tetraldan (VI) ist am Modell an mehreren sterischen Formeln spannungsfrei durchführbar, während andere einen spannungsfreien Ringschluß nicht zulassen. Welche von den möglichen Konfigurationen dem Tetraldan tatsächlich zukommt, ist ein überaus schwieriges und gegenwärtig kaum lösbares Problem.

Für das Methylensulfat, das nach M. Delépine⁷⁾ aus Paraformaldehyd und rauchender Schwefelsäure dargestellt werden kann und das nach diesem Autor die Formel CH_2SO_4 besitzt, ist von E. Späth und R. Posega⁸⁾ durch die Siedemethode in Aceton das dreifache und von W. Baker und F. B. Field⁹⁾ durch die Gefriermethode in Benzol das doppelte Mol.-Gew. ermittelt worden. Für die höheren Mol.-Gewichte sprach, daß wir diese Verbindung bei 1 Torr erst bei 120° (Luftbad) sublimieren konnten, während sie unter der Annahme der einfachen Formel bei diesem Druck schon bei weit tieferer Temperatur hätte flüchtig sein sollen. Diese Vielfältigkeit der Ergebnisse über das Mol.-Gew. des Methylensulfats ist nicht etwa auf bloße Meßfehler zurückzuführen, sondern dadurch begründet, daß dieser Stoff in den meisten organischen Lösungsmitteln nur in sehr geringer Menge löslich ist, daß er ferner mit vielen Verbindungen leicht reagiert und namentlich durch die meist schwer abschließbare Feuchtigkeit beim Vorliegen von Lösungen der Zersetzung unterliegt. Vor mehr als Jahresfrist haben wir versucht, geeigneterer Lösungsmittel für die Mol.-Gew.-Bestimmung des Methylensulfats ausfindig zu machen, da uns daran lag, den Unterschied zwischen den bisher erzielten Ergebnissen aufzuklären und wir gleich P. Baumgarten und T. Otto¹⁰⁾ den Eindruck hatten, daß das Methylensulfat längeres Kochen mit Aceton nicht aushält und daher die Ergebnisse der Siedemethode in Aceton nicht voll auswertbar

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 184 [1940].

⁶⁾ Philos. Mag. Journ. Sci. [7] **27**, 669 [1939].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **129**, 831 [1899]; Bull. Soc. chim. France [3] **22**, 1055 [1899].

⁸⁾ B. **62**, 1032 [1929].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 86.

¹⁰⁾ B. **75**, 1688 [1942].

sind. Wir fanden nun im Dioxan eine Flüssigkeit, die das Methylensulfat ziemlich gut löste und daher zur Mol.-Gew.-Bestimmung geeignet schien. Beim Arbeiten nach der Gefriermethode in Dioxan erhielten wir Werte, die auf die Formel $(\text{CH}_2\text{SO}_4)_2$ gut stimmten. Wir konnten aber beobachten, daß die Lösung des Methylensulfats in Dioxan nach einigen Std. Krystalle ausschied, deren Menge beträchtlich wurde, wenn man gesättigte Lösungen des Methylensulfats in Dioxan bereitete. Über die Zusammensetzung dieses Niederschlages haben wir bisher noch keine Untersuchungen angestellt. Wir werden diese Arbeit fortsetzen und hoffen demnächst darüber berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Tetraldans.

100 g rohes dimeres Aldol, wie es bei der Destillation des technischen Aldols und nachherigen Dimerisation erhalten wird, wurden mit 200 ccm wasserfreier Blausäure¹¹⁾ in eine Glasphiole eingeschmolzen und 2 Monate bei durchschnittlich 20° aufbewahrt. Sodann wurde der Hauptteil der Blausäure abdestilliert, wobei sich eine Krystallmasse abschied. Zur völligen Entfernung der Blausäure lösten wir den gesamten Rückstand in Äther und schüttelten die äther. Lösung mehrmals mit 2-proz. wäbr. Natronlauge durch. Der Äther wurde bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Nach dem Hinzufügen von Petroläther erfolgte eine reichliche Ausscheidung von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt und mit einem eisgekühlten Gemisch von 1 Tl. Äther + 2 Tln. Petroläther nachgewaschen. Die Ausbeute an Roh-tetraldan betrug 50 g. Aus der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit konnten noch 10 g erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde aus Methylalkohol-Wasser umgelöst. Der Schmelzpunkt des reinen Tetraldans lag bei 118—119° (Vakuümröhrchen). Tetraldan läßt sich bei 0.01 Torr und 130—135° (Luftbad) in kleinen Nadeln sublimieren, es destilliert bei 10 Torr und 190—200° (Luftbad) und bei 50 Torr und 220—230° (Luftbad) ohne merkliche Zersetzung als farbloses Öl, das rasch durchkrystallisiert.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$. Ber. C 60.74, H 8.92. Gef. C 60.67, H 8.83.

Darstellung des Tetraldans aus reinem Paraldol: 15 g Paraldol wurden mit 30 ccm wasserfreier Blausäure in eine Phiole eingeschmolzen und bei einer Durchschnittstemperatur von 12° 2½ Monate stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei dem vorher beschriebenen Versuch. Es wurden 10 g, d. s. 74% der Theorie, an Roh-tetraldan erhalten.

Bei einer Versuchsserie, die wir in den heißen Sommermonaten durchführten, explodierte ein Ansatz bei einer Durchschnittstagesstemperatur von 28—30° nach mehr als 1-monatigem Stehenlassen mit großer Gewalt. Es empfiehlt sich daher, bei der Darstellung des Tetraldans nach diesem Verfahren, die angesetzten Phiolen im Freien aufzubewahren.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Tetraldan.

Bestimmung in Dioxan nach der Gefriermethode: 0.4957, 0.3699 g Sbst. (im Hochvak. sublim.) in 15.494, 15.494 g reinstem Dioxan (Gefrierpunkt vorher im Beckmannschen Apparat ermittelt): $\Delta = 0.490^\circ, 0.364^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 315, 317.

¹¹⁾ Hrn. Prof. J. Lange, Wien, verdanken wir größere Mengen reiner wasserfreier Blausäure.

Bestimmung des Mol.-Gew. nach Bleier-Kohn¹²⁾ durch Ermittlung der Dampfdichte bei vermindertem Druck: Das Mol.-Gew. wird nach der Formel $M = q/p \cdot c$ berechnet; q = Substanzgewicht in mg, p = die durch die Vergasung der Substanz erfolgte Druckerhöhung in mm Paraffinöl und c die Konstante des Apparates für die gewählte Versuchstemp.

Unsere Apparatekonstante für Naphthalin als Heizdampf: 1144, 8.47, 17.29 mg Tetraldan ergaben eine Druckerhöhung von 31.0, 62.4 mm Paraffinöl.

Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 313, 317.

Prüfung des Tetraldans auf Carbonylgruppen, Doppelbindungen und Hydroxylreste.

0.10 g Tetraldan wurden in Äther gelöst und mit einer äther. Lösung von 0.06 g *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde 3-mal mit 1-proz. wäbr. Salzsäure ausgeschüttelt und dann mit 1-proz. K_2CO_3 -Lösung gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 0.01 Torr und 120° (Luftbad) sublimiert, wobei 0.094 g übergingen. Schmelz- und Mischschmelzpunkt stimmten mit dem Schmelzpunkt des Tetraldans überein.

0.30 g Tetraldan wurden in 6 ccm Eisessig gelöst und zu 0.03 g aushydrirtem Pd-Mohr in 3 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach 1-stdg. Schütteln war keine Wasserstoffaufnahme eingetreten. Nun wurde vom Pd-Mohr abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und durch Behandeln mit Natriumbicarbonatlösung die Essigsäure entfernt. Der nach dem Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand wurde im Hochvak. destilliert, wobei bei 120° (Badtemp.) und 0.05 Torr 0.280 g eines farblosen Sublimates übergingen, die durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert werden konnten.

Prüfung auf Anwesenheit von OH-Gruppen durch Bestimmung nach Zerewitinoff in der Makroapparatur: 0.1436 g Tetraldan wurden in 10 ccm absol. Pyridin gelöst und 5 ccm CH_3MgJ -Reagens zugesetzt. Unter Berücksichtigung des Blindwertes wurden bei 18° und 750 Torr 1.5 ccm Methan entwickelt, während bei Anwesenheit von einer Hydroxylgruppe im Tetraldan 10.99 ccm Methan zu erwarten waren.

Crotonaldehyd aus Tetraldan: In den Zersetzungskolben einer Makromethoxylapparatur nach Stritar wurde eine gewogene Menge Tetraldan eingetragen und mit 10 ccm 2-proz. Salzsäure versetzt. Der Zersetzungskolben befand sich in einem Wasserbad, das durch ein Kontaktthermometer ständig auf 70° gehalten wurde. Die Vorlagen wurden mit insgesamt 15 ccm einer 1-proz. salzsauren gesättigten Lösung von Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon beschickt, in der 1% *p*-Nitro-phenylhydrazin enthalten war. Durch die Apparatur wurde ein langsamer Stickstoffstrom geleitet. Versuchsdauer 6 Stdn. Der in den Vorlagen ausgefallene Niederschlag wurde in einem Glassinteriegel abgesaugt, mit einer gesättigten wäbr. Lösung von Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon gewaschen und 1 Stde. im Ölvak. getrocknet.

0.0187, 0.0175 g Sbst.: 0.0470, 0.0435 g Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, d. s. 97, 96% d. ber. Menge.

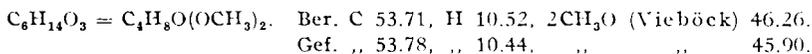
Das in den Vorlagen ausgefallene Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert.

Paraldol, das in der gleichen Weise wie das Tetraldan der Zersetzung unterworfen wurde, gab ähnliche Ergebnisse.

0.0108, 0.0108 g Sbst.: 0.248, 0.0246 g Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, d. s. 99, 98% d. Theorie.

¹²⁾ Monatsh. Chem. 20, 505 [1899].

Dimethylacetal des Acetalaldols aus Tetraldan: 4.8 g Tetraldan wurden in 40 ccm absol. Methylalkohol, der 1% HCl enthielt, gelöst und 60 Stdn. bei 20° stehengelassen. Sodann wurde zur Entfernung der HCl mit frisch gefälltem, trockenem Silbercarbonat geschüttelt. Der Methylalkohol wurde hierauf im Vak. entfernt und der Rückstand in einem Mikrodestillationskolben fraktioniert. Bei 14 Torr gingen 5.2 g einer Flüssigkeit über, die das Dimethylacetal des Acetalaldols vorstellte.



Auch Paraldol konnten wir in der gleichen Weise in das Dimethylacetal des Acetalaldols überführen, das schon B. Helferich¹³⁾ aus gewöhnlichem Aldol mit methylalkohol. Salzsäure dargestellt hat. Dieser Autor fand den Sdp.₉ 71—76°.

0.115 g des aus dem Tetraldan erhaltenen Dimethylacetals des Aldols wurden mit einer Lösung von 0.17 g *p*-Brom-phenylhydrazin in 1-proz. Salzsäure versetzt, worauf sehr bald eine Fällung des *p*-Brom-phenylhydrazons des Aldols auftrat. Schmelz- und Mischschmelzpunkt 126°.

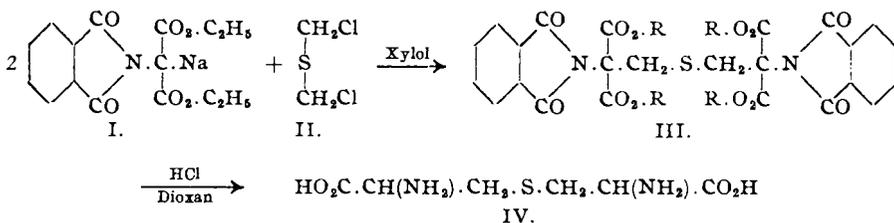
In der gleichen Weise wurde das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Aldols erhalten, so daß das Vorliegen des Dimethylacetals des Aldols bewiesen ist.

78. Richard Kuhn und Günter Quadbeck: Synthetische Darstellung von Lanthionin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 3. April 1943.)

Das von M. J. Horn, D. B. Jones und S. J. Ringel¹⁾ entdeckte Lanthionin (IV) ist bereits von V. du Vigneaud und G. B. Brown synthetisch dargestellt²⁾ und als *meso*-Verbindung erkannt worden³⁾. Aus Cystein, das als Natriumsalz mit α -Amino- β -chlor-propionsäureester (aus Serin) umgesetzt wurde, waren allerdings nur 3—4% d. Th. an Lanthionin zu gewinnen²⁾.

Aus viel billigerem Material und in erheblich besserer Ausbeute läßt sich *meso*-Lanthionin darstellen, wenn man Natrium-phthalimidomalonester (I) mit *symm.* Dichlordimethylsulfid (II) in trockenem Xylol



¹³⁾ B. 52, 1807 [1919].

¹⁾ Journ. biol. Chem. 138, 141 [1941]; 144, 87, 93 [1942].

²⁾ Journ. biol. Chem. 138, 151 [1941].

³⁾ G. B. Brown u. du Vigneaud, Journ. biol. Chem. 140, 767 [1941]; bei der Isolierung aus Proteinen ist neuerdings (Journ. biol. Chem. 144, 93 [1942]) in der Mutterlauge des *meso*-Lanthionins auch *d, l*-Lanthionin aufgefunden worden.