

Fällen ist es störend, daß das Nicotinsäureamid spontan meist nur in instabilen Modifikationen krystallisiert. In solchen Fällen wird die stabile Modifikation dadurch erzeugt, daß man nach vollständigem Schmelzen des Präparates den Deckglasrand an der Seite des Nicotinsäureamids mit einer Nadel kratzt; dies muß aber geschehen, solange das Präparat noch heiß ist, am besten hält man dabei das Präparat in der Hand und wartet nach dem Kratzen, bis die Krystallisation in der Nicotinsäureamidschmelze vollendet ist. In Verbindung mit höher schmelzenden Komponenten ist diese Impfung meist nicht nötig, da über 100° die Umwandlung der instabilen Form in die stabile die Regel ist. In anderen Fällen ist es günstiger, wenn nicht die stabile Modifikation des Nicotinsäureamids vorhanden ist oder wenn überhaupt noch keine Krystallisation in der Nicotinsäureamidschmelze erfolgt ist. Für das Durchschmelzen des Präparates vor der Krystallisation verwendet man nicht den Heiztisch, auf dem man arbeitet, sondern eine andere heiße, irgendwie erwärmte Metallplatte. Das Schmelzen der Eutektika erfolgt meist nicht scharf (infolge mangelnder Reinheit oder Zersetzung); es wird nicht der erste Beginn des Schmelzens, sondern die Temperatur abgelesen, bei der sich eben eine zusammenhängende Schmelzzone zu bilden beginnt.

Die für die Untersuchung verwendeten Dinitrophenole und die Dicarbonsäuren mit Ausnahme der Sebacinsäure waren Präparate von Schering-Kahlbaum, die Sebacinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, das Brenzcatechin und das Nicotinsäureamid von F. Merck. Die Diallylbarbitursäure wurde in Form des im Handel erhältlichen (Schlafmittels) Dial, der *p*-Oxy-benzoesäureäthylester in Form des (Konversierungsmittels) Nipagin A verwendet.

Die genauere Beschreibung der Krystallisations- und Schmelzvorgänge bei den einzelnen Systemen unterbleibt aus Gründen der Raumerparnis. Sie wird Interessenten auf Wunsch gern zur Verfügung gestellt.

III. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Über das Dialdan (IX. Mitteil. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

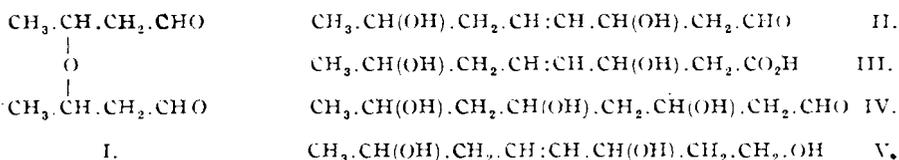
[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 9. Juni 1943.)

Im Jahre 1872 entdeckte A. Wurtz¹⁾ bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd oder Paraldehyd das Acetaldol, erkannte aber bereits, daß diese Verbindung nicht das einzige Kondensationsprodukt des Acetaldehyds unter den gewählten Bedingungen vorstellte. Während er bei einer Reaktionsdauer von 3 Tagen Acetaldol als Hauptprodukt erhielt, bekam er bei längerem Stehenlassen nur wenig Aldol, dafür aber größere Mengen eines harzig-ölgigen Produktes, das nach einiger Zeit Ansätze zum Krystallisieren aufwies. Durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser konnte Wurtz eine krystallisierte Verbindung isolieren, die er Dialdan nannte.

Das Dialdan bildet nach dieser Untersuchung farblose Krystalle, die in Äther und kaltem Wasser schwer löslich sind, in siedendem Wasser aber eine gute Löslichkeit zeigen. Dialdan ist nach Wurtz im Vakuum destillierbar

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 74, 1361 [1872].

und geht bei 137° und 20 Torr als farblose Flüssigkeit über, die durch Abkühlen sehr dickflüssig wird, ohne zunächst zu krystallisieren. Erhitzt²⁾ man sie indes einige Zeit auf 100°, so entsteht allmählich wieder krystallisiertes Dialdan. Für den Schmelzpunkt des Daldans gibt Wurtz in verschiedenen Arbeiten voneinander abweichende Werte an, die sich zwischen 139° und 155° bewegen. Wurtz²⁾ versuchte in einer seiner Arbeiten diese Unstimmigkeiten im Schmelzpunkt aufzuklären und fand, daß derselbe von der Erhitzungsgeschwindigkeit und von der Rohrweite des Schmelzpunktsröhrchens abhängt, ohne jedoch diese Erscheinung deuten zu können. Auf Grund seiner Analysenergebnisse schrieb Wurtz dem Daldan die Bruttoformel $C_8H_{14}O_3$ zu und versuchte nunmehr die Konstitution dieses Stoffes aufzuklären. Anfangs¹⁾ faßte er das Daldan, das stark reduzierende Eigenschaften aufwies, als Äther des Acetaldols auf und stellte die Formel I, die 2 Aldehydgruppen enthält, zur Diskussion. Da Wurtz²⁾ bei der Oxydation

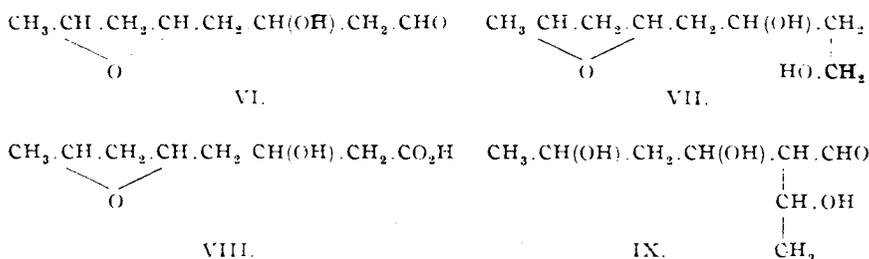


des Daldans mit Silberoxyd oder Kaliumpermanganat die einbasische Daldansäure, $C_8H_{14}O_4$, vom Schmelzpunkt 80° erhielt, konnte das Daldan nur eine Aldehydgruppe besitzen. Auf Grund dieser Tatsache schlug sodann Wurtz für das Daldan und für die Daldansäure die Formeln II bzw. III vor. Die Bildung des Daldans erklärt er durch die Annahme einer neuerlichen Aldolkondensation zwischen zwei Molekeln Aldol, die zu einem Daldol, einer Verbindung von der Formel IV, führt, welche hierauf unter Wasserabspaltung und Entstehung einer Doppelbindung in das Daldan (II) übergeht.

Bei der Reduktion des Daldans in verd. wäßriger Lösung mit 1-proz. Natriumamalgam wurde von Wurtz³⁾ der bei 53° schmelzende Daldanalkohol isoliert, der bei der Destillation bei 10 Torr und 162—163° als farblose Flüssigkeit überging. Wurtz erhielt bei der Acetylierung des Daldanalkohols ein Diacetat, während im Hinblick auf die von diesem Forscher angenommene Daldanformel II für den Daldanalkohol die Struktur V und damit die Bildung eines Triacetates zu erwarten gewesen wäre. Ferner addierten weder Daldanalkohol noch Daldan Brom. Diese beiden Befunde veranlaßten Wurtz, die Konstitutionsformeln für das Daldan und seine Abkömmlinge nochmals zu modifizieren. Er lehnte nunmehr das Vorhandensein einer Doppelbindung im Daldan ab und hielt es für wahrscheinlich, daß die Wasserabspaltung im Daldol IV zwischen 2 Hydroxylgruppen erfolgt, das Daldan selbst ein innerer Äther des Daldols ist und demnach gleichzeitig Äther-, Alkohol- und Aldehyd-Funktion besitzt. Dem Daldan, dem Daldanalkohol und der Daldansäure sollten daher die Formeln VI, VII und VIII zukommen. In einer Fußnote weist Wurtz³⁾ auf die Möglichkeit hin, daß ein Daldol auch durch Zusammentreten der Aldehydgruppe einer Aldolmolekel mit der α -ständigen CH_2 -Gruppe einer zweiten Molekel Aldol entstehen könnte. Dieses

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **83**, 1259 (1876).

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 1371 (1881).



Dialdol besäße demnach die Formel IX und das Dialdan wäre dann als ein Äther dieser Verbindung, die Wurtz als dissymmetrisches Dialdol bezeichnet, aufzufassen.

Wurtz⁴⁾ schrieb dem Dialdan eine besondere Bedeutung zu und vermutete, daß dieser Stoff im biologischen Geschehen eine Rolle spielen und an der Synthese natürlich vorkommender, sauerstoffhaltiger Basen beteiligt sein könnte. Dieser Gedanke fußte auf Versuchsergebnissen, nach denen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dialdan eine Base von bitterem Geschmack entstand, die in ihrem Verhalten den Alkaloiden nahestehen schien.

Das Dialdanproblem ist seit diesen Arbeiten von Wurtz nur selten berührt worden, obwohl es einiges Interesse beansprucht.

In einer Arbeit über Aldol- und Crotonaldehyd-Abkömmlinge haben vor mehr als 30 Jahren R. Wegscheider und E. Späth⁵⁾ bei der Acetylierung des Aldols u. a. einen Stoff erhalten, dessen Analysen auf das Vorhandensein eines Dialdandiacetates hinzudeuten schienen. Dialdan selber oder ein eindeutiges Derivat dieser Verbindung haben diese Autoren damals nicht in den Händen gehabt. Bei dieser Gelegenheit stellten sie das Dialdanproblem erneut zur Diskussion und zogen die von Wurtz aufgestellte β -oxydische Formel (VI) in Zweifel. Sie befaßten sich in den angestellten Betrachtungen auch mit einem von H. S. Raper⁶⁾ aus Aldol und Kaliumcarbonat erhaltenen Kondensationsprodukt, das die gleiche Formel, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, wie das Dialdan hatte. Dieser Stoff war vom Dialdan durchaus verschieden, er konnte nicht krystallisiert erhalten werden, zeigte gute Löslichkeit in Wasser und war nicht ohne Zersetzung destillierbar. Raper hat das Fehlen einer Doppelbindung und die Überführbarkeit dieses Stoffes in *n*-Octylsäure wahrscheinlich gemacht, woraus auf das Vorhandensein einer unverzweigten Kohlenstoffkette geschlossen werden konnte. Da sowohl das Wurtzsche Dialdan als auch der Rapersche Körper keine Doppelbindung enthalten, müssen in beiden Verbindungen Oxydringe angenommen werden. Enthielte das Dialdan gleichfalls eine gerade Kohlenstoffkette, so wie es Wurtz in seinen Dialdanformeln II und VI annimmt, könnte die Verschiedenheit des Dialdans von der Raperschen Verbindung auf dem Vorliegen verschiedener Oxydringe beruhen. Die Meinung von Wegscheider und Späth geht nun dahin, daß das Dialdan ein Anhydrid des nach der Liebenschenschen Regel durch Aldolkondensation von 2 Molekeln Aldol gebildeten 2-Äthyl-hexanal-(1)-triols-

⁴⁾ Compt. rend. Ac. d. Sciences 91, 1030 [1880].

⁵⁾ Monatsh. Chem. 31, 1002 [1910].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 91, 1831 [1907].

(2¹.3.5) bzw. 2-[α -Oxy-äthyl]-hexanal-(1)-diols-(3.5) (IX) sein könnte, eine Auffassung, die durch die folgenden Ausführungen Bedeutung erlangte. Die Frage, ob die Wasserabspaltung in dieser Verbindung unter Bildung einer Doppelbindung oder eines Oxydringes erfolgt, ließen die Autoren offen.

Wir haben nun im Rahmen unserer Aldolarbeiten das Dialdanproblem wieder aufgegriffen und einer endgültigen Lösung zugeführt.

Die zunächst nicht einfache Darstellung des Dialdans nach Wurtz haben wir erst nach der Durchführung einer Anzahl von Versuchsreihen erreichen können. Die Schwierigkeiten bei der Gewinnung des Dialdans waren wohl auch die Ursache, daß dieser Stoff seit Wurtz so gut wie gar nicht bearbeitet worden ist. Zur Gewinnung des Dialdans vermischten wir Paraldehyd mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und der doppelten Menge rauchender Salzsäure und ließen 7 Tage stehen. Sodann wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebenen Rückstand schied sich allmählich Krystalle aus, die auf Dialdan verarbeitet werden konnten.

Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen wollen wir die erzielten Ergebnisse vorausschicken: Das Wurtzsche Dialdan, das bei etwa 138—141° schmilzt, hat nicht die von diesem Chemiker angenommene Formel $C_8H_{14}O_3$, sondern die Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_6$. Diese Verbindung wird daher von uns als dimeres Dialdan bezeichnet. Durch Destillation bei 10 Torr geht das dimere Dialdan in das monomere über, das sich rasch wieder dimerisiert. Beide Stoffe stehen demnach zueinander in demselben Verhältnis wie monomeres Acetaldehyd zu dimerem. Behandelt man das monomere oder das dimere Dialdan mit Carbonylreagenzien, so entstehen die Derivate des monomeren Dialdans, weil jedenfalls in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen besteht und die monomere durch Umsetzung mit den Carbonylreagenzien immer wieder abgefangen wird. Eine größere Rolle, namentlich bei der Darstellung des Dialdans, spielt eine Additionsverbindung des monomeren Dialdans mit Acetaldehyd vom Typus der Aldoxane, welcher die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ zukommt.

Ein Roh-Dialdan, das wir einmal aus heißem Wasser umgelöst hatten und das den Schmelzpunkt 138—139° zeigte, entwickelte beim Kochen mit Wasser reichliche Mengen Acetaldehyd, den wir nach unserer Methode im Stritarschen Apparat bestimmten. Der gefundene Aldehydwert bewies, daß in dem untersuchten Produkt etwa 47% Aldoxan vorhanden waren. Der Aldoxangehalt des umgelösten Dialdans ist natürlich großen Schwankungen unterworfen, da die Additionsverbindung beim Erhitzen in wäßriger Lösung allmählich gespalten wird und es daher darauf ankommt, in welcher Weise gearbeitet wurde. Da Wurtz sein Dialdan 4-mal aus Wasser umkrystallisiert hatte, ist wohl anzunehmen, daß seine Verbindung ziemlich aldoxanfrei und rein war. Da das Aldoxan eine größere Krystallisationsneigung aufweist als das Dialdan selber und die letztere Verbindung in unreinem Zustand aus Wasser nur sehr langsam zur Ausscheidung gelangt, haben wir zur wäßrigen Lösung des möglichst gereinigten Rohproduktes Acetaldehyd zugefügt, wobei ziemlich rasch eine reichliche Krystallisation des Aldoxans erfolgte. Dimeres Dialdan und das Aldoxan des monomeren Dialdans können durch Sublimation im Öl- oder Hochvakuum voneinander getrennt werden. Das Aldoxan sublimiert bei 0.02 Torr und 80—90° (Luftbad), während das dimere Dialdan bei 150° (Luftbad) als dickes farbloses Öl

übergeht, das bald Ansätze zur Krystallisation zeigt. Die Acetaldehydbestimmung des aus Äther umgelösten Sublimates bewies das Vorliegen einer recht reinen Verbindung. Das destillierte dimere Dialdan wurde gleichfalls der Acetaldehydbestimmung unterworfen, die aber völlig negativ ausfiel. Wenn man Dialdan in Wasser löst und diese Lösung mit Acetaldehyd versetzt, so krystallisiert eine Verbindung aus, die sehr reich an Aldoxan ist, wie die Acetaldehydbestimmung und die Sublimation im Hochvakuum bewiesen.

Zur Darstellung von reinem aldoxanfreien dimeren Dialdan wurde das Rohprodukt so lange mit Wasser zum Sieden erhitzt, bis eine Probe des Destillats mit einer 1-proz. salzsauren Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin keine Fällung von Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon mehr gab. Die wäßrige Lösung, die das Dialdan enthielt, wurde mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein Rückstand, der durch Umlösen aus Äther oder wenig Wasser in weißen Krystallen erhalten wurde. Diese dimere Form des Dialdans ist ziemlich beständig und läßt sich im Hochvakuum z. Tl. ohne Zersetzung bei 0.02 Torr und 150° (Luftbad) destillieren. Der von Wurtz angegebene Siedepunkt von 137°/20 Torr ist der Siedepunkt des monomeren Dialdans, das durch Depolymerisation des krystallisierten dimeren entsteht. Wir haben das krystallisierte dimere Dialdan bei 10 Torr destilliert, wobei das monomere bei 122—123° als farblose Flüssigkeit überging. Aus dem Destillat entsteht nach einiger Zeit wieder das krystallisierte, dimere Dialdan. Wenn man eine Lösung des Dialdans, die durch Verkochen des Rohproduktes mit Wasser entstanden ist, mit Äther extrahiert, den Äther vertreibt und den Rückstand im Hochvakuum destilliert, so erhält man einen beträchtlichen Vorlauf unter 100°, der monomeres Dialdan vorstellt, während das restliche dimere bei 150° (Luftbad) übergeht. Beim längeren Stehenlassen des Vorlaufes wird er dickflüssig und läßt sich durch Destillation wieder in monomeres und dimeres Dialdan trennen. Beide Fraktionen geben mit Carbonylreagenzien identische Derivate. Diese Befunde beweisen das Vorhandensein einer monomeren und einer dimeren Form des Dialdans.

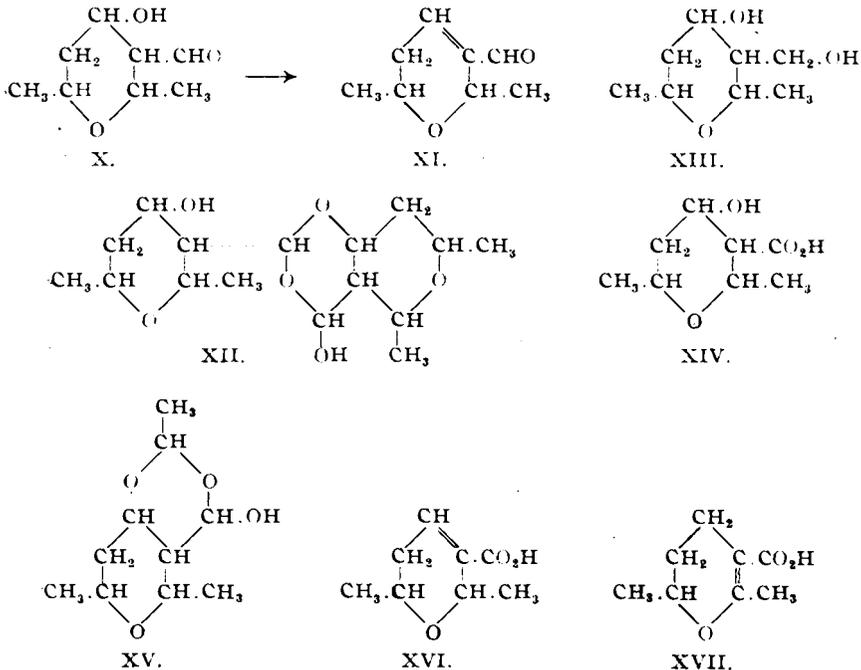
Der Vak.-Schmelzpunkt des dimeren Dialdans liegt bei etwa 138—141° (unter Bläschenbildung). Es ist aber unmöglich, einen definierten Schmelzpunkt anzugeben. Übrigens ist der Schmelzpunkt ziemlich abhängig vom Druck. Im evakuierten Röhrchen liegt er tiefer als im offenen. Es können so Schmelzpunktsunterschiede bis zu einigen Graden an ein und demselben Präparat beobachtet werden. Oft haben wir festgestellt, daß ein bei einer bestimmten Temperatur schmelzendes Dialdan durch Umlösen ein Produkt von tieferem Schmelzpunkt liefert. Auch Wurtz hat ähnliche Beobachtungen gemacht und Werte von 139—155° mitgeteilt. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Paralдол, wo beginnende Depolymerisation und andere Einflüsse unscharfe Schmelzpunkte verursachen.

Es war daher notwendig, das monomere und das dimere Dialdan durch die Darstellung unzersetzt schmelzender Derivate zu charakterisieren. Monomeres und dimeres Dialdan gaben mit Carbonylreagenzien Abkömmlinge des monomeren Dialdans. So wurden das Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 126.5—127°, das *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 203—204° und das *p*-Brom-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 185° erhalten. Mol.-Gew.-Bestimmungen bewiesen das Vorliegen von Derivaten des monomeren Dialdans.

Das dimere Dialdan gab mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ein charakteristisches, scharf und ohne Zersetzung bei 137.5° schmelzendes Diacetyl-derivat, das im Hochvakuum glatt destillierbar ist. Die Mol.-Gew.-Bestimmungen in Dioxan bewiesen, daß das Diacetat des dimeren Dialdans vorlag. Diese Verbindung hat demnach die Formel $C_{20}H_{32}O_8$.

Das Additionsprodukt des monomeren Dialdans an Acetaldehyd stellt farblose, im Hochvakuum leicht sublimierende Krystalle vor, die unscharf und unter Bläschenbildung bei 128—129° schmelzen. Öfter wurden tiefere oder höhere Schmelzpunkte beobachtet.

Damit waren die etwas verwickelten Verhältnisse bei der Isolierung des Dialdans und seiner Abkömmlinge so weit geklärt, daß an die Ermittlung der Konstitution geschritten werden konnte. Die bisherigen Versuche zeigten das Vorhandensein einer Aldehydgruppe im monomeren Dialdan. Damit im Einklang stand die Einwirkung von Ag_2O , wobei unter Silberabscheidung die einbasische Dialdansäure erhalten wurde. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinow am dimeren Dialdan erwies die Anwesenheit von 2 OH-Resten in der Verbindung $C_{16}H_{28}O_6$. Im *p*-Brom-phenylhydrazon des monomeren Dialdans wurden erwartungsgemäß 2 aktive H-Atome festgestellt, wobei das eine vom Phenylhydrazonrest, das zweite von der Hydroxylgruppe des monomeren Dialdans stammte. Das 3. Sauerstoffatom des monomeren Dialdans mußte in einer ätherartigen Gruppierung vorhanden sein, da es die Reaktionsfähigkeit der übrigen möglichen Sauerstoffbindungen nicht zeigte. Ausgehend von der von R. Wegscheider und E. Späth⁵⁾ ausgesprochenen Vermutung faßten wir das monomere Dialdan als Wasserabspaltungsprodukt des 2-Äthyl-hexanal-(1)-triols-(2¹.3.5) (IX) auf. Da uns die Bildung eines β -Oxyds aus diesem Triol unwahr-



scheinlich vorkam, hielten wir das monomere Dialdan für ein δ -Oxyd, also für ein Pyranderivat von der Formel X.

War diese Annahme richtig, so mußte es gelingen, das Dialdan, das nach dieser Auffassung eine aldolartige Verbindung vorstellt, durch Wasserabspaltung in den von M. Delépine⁷⁾ aufgefundenen sogenannten dimeren Crotonaldehyd zu überführen. Für diesen Stoff hat dieser Autor⁸⁾ die Formel XI angenommen und ihn daher als 2.6-Dimethyl-3-formyl-5.6-dihydro-[1.2-pyran] aufgefaßt. Monomeres Dialdan und dimerer Crotonaldehyd konnten daher in demselben Verhältnis wie Acetaldol und Crotonaldehyd zueinander stehen. Da die Wasserabspaltung aus Aldol durch Erhitzen mit verd. Salzsäure gut durchführbar ist, kochten wir Dialdan mit überschüssiger 7-proz. Salzsäure und trieben das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über. Aus dem Destillat isolierten wir eine Flüssigkeit, die im Geruch mit dem dimeren Crotonaldehyd übereinstimmte und durch Darstellung einer Reihe von Derivaten damit eindeutig identifiziert werden konnte. Gewonnen wurden das Oxim (Schmp. 106—107°), das Phenylhydrazon (Schmp. 105—106°), das *p*-Brom-phenylhydrazon (Schmp. 101—102°), das *p*-Nitro-phenylhydrazon (Schmp. 174—175°), das Semicarbazon (Schmp. 203—204°) und das Azin (Schmp. 180—181°). Damit war bewiesen, daß aus Dialdan durch Abspaltung von Wasser dimerer Crotonaldehyd gebildet wird. Die Konstitutionsformel des dimeren Crotonaldehyds (XI) hat M. Delépine⁹⁾ im wesentlichen auf Grund der Bildung von 2 Mol. Essigsäure bei der Oxydation der diesem Aldehyd entsprechenden 2.6-Dimethyl-5.6-dihydro-[1.2-pyran]-carbonsäure-(3) (XVI) aufgestellt. Aus diesem Ergebnis konnte auf das Vorhandensein von 2 Methylgruppen im dimeren Crotonaldehyd geschlossen und eine lineare Formel für diesen Stoff abgelehnt werden. Außerdem waren sämtliche Versuche, eine OH-Gruppe nachzuweisen, erfolglos. Ferner stimmte auch die Mol.-Refraktion mit der Annahme einer cyclischen Formel überein. In einer späteren Arbeit führten M. Delépine und A. Horeau¹⁰⁾ die Hydrierung der Säure XVI mit Raney-Nickel durch, wobei neben der durch die Hydrierung zu erwartenden Säure unter Wanderung der Doppelbindung die isomere Säure XVII erhalten wurde, die unter diesen Bedingungen keine Wasserstoffaufnahme zeigte. Sie erwies sich mit einer von R. G. Fargher und W. H. Perkin jun.¹¹⁾ auf durchsichtigem Weg hergestellten Säure von der gesicherten Formel XVII identisch. Damit war die Konstitution des dimeren Crotonaldehyds, auf den wir vielleicht noch einmal zurückkommen werden, ausreichend bewiesen. Für das monomere Dialdan ergibt sich damit die Formel X, da sie den Übergang dieses Stoffes in den dimeren Crotonaldehyd in bester Weise erklärt. Nach dieser Konstitution ist das monomere Dialdan ein typisches Aldol und zeigt wie die meisten dieser Verbindungen eine ausgeprägte Neigung zur Dimerisation. Für das Paralдол und für einige andere dimere Aldole haben wir eine aldoxanartige Formulierung bewiesen, und wir nehmen daher auch für das dimere Dialdan eine analoge Struktur, nämlich die Formel XII, an. In Übereinstimmung damit gibt diese Verbindung ein Diacetat, von dem der acetalartige gebundene Acetylrest durch Verseifen

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 1317 [1908].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 395 [1910].

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 535 [1910].

¹⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 27 [1938].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **105**, 1353 [1914].

mit HCl wesentlich rascher abgespalten wird als die zweite Acetylgruppe, die an der Stelle des alkoholischen Hydroxyls sitzt. Das dimere Daldan wird ebenso wie Paralдол durch Destillation bei 12 Torr entpolymerisiert und gibt mit Carbonylreagenzien in gleicher Weise Derivate des monomeren Aldehyds. Das Additionsprodukt des Acetaldehyds an das monomere Daldan hat aus ähnlichen Gründen die Formel XV. Auch dieser Stoff gibt ein charakteristisches, stabiles Acetylderivat. Für den Wurtz'schen Daldanalkohol nehmen wir die Formel XIII und für die Daldansäure, die wir in der vorliegenden Arbeit dargestellt haben, die Konstitution XIV an.

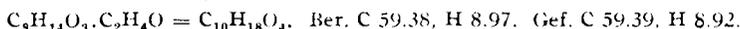
Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Daldans und des Additionsproduktes von Acetaldehyd an Daldan.

500 g Paraldehyd wurden mit 500 g Wasser und 1000 g Salzsäure (d 1.19) versetzt und umgeschüttelt, bis eine völlig klare Lösung gebildet wurde. Das Gemisch wurde 7 Tage bei 15° stengelassen. Nun wurde die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Na_2CO_3 neutralisiert, wobei ein dunkles, harzig-öliges Produkt zur Abscheidung gelangte. Hierauf wurde das Ganze 3-mal mit reichlich Äther ausgeschüttelt und zuletzt noch in einem in raschem Tempo laufenden Extraktor mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit NaCl getrocknet und der Äther zum größten Teil abdestilliert. Aus dem dicklichen Rückstand, der in einem Becherglas aufbewahrt wurde, schied sich allmählich eine Krystallmasse aus, deren Menge bei mehrtägigem Stehenlassen noch zunahm. Das Reaktionsprodukt wurde auf eine größere Glassinternutsche gebracht und an der Wasserstrahlpumpe durch mehrstündiges Saugen von dem begleitenden Sirup soweit als möglich befreit. Zur weiteren Reinigung wurde der Krystallbrei mit Wasser ausgekocht und diese Behandlung so oft wiederholt, bis die krystallinen Anteile völlig verschwunden waren. Die wäßr. Auszüge wurden nach dem Erkalten filtriert und bei 15 Torr auf etwa 200 ccm abdestilliert. Nach abermaliger Filtration versetzten wir die etwas dickliche Flüssigkeit mit 50 ccm Acetaldehyd und stellten in den Eisschrank. Nach kürzerer Zeit, namentlich beim Kratzen oder Impfen mit dem Aldoxan, erfolgte Krystallisation, die durch mehrtägiges Stehenlassen im Eisschrank beendet wurde. Ausb. 36 g. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen im Vak. und neuerliches Versetzen mit Acetaldehyd eine weitere Ausscheidung von Krystallen erreicht werden. Schließlich wurde auch noch die abgesaugte sirupöse Flüssigkeit mehrmals mit siedendem Wasser behandelt. Die vereinigten, im Vak. eingengten Auszüge lieferten bei der gleichen Behandlung mit Acetaldehyd eine weitere Menge Aldoxan, dessen Gesamtausbeute fast 54 g betrug. Zur Reinigung kann man die Verbindung in der notwendigen Menge siedenden Wassers lösen und die abgekühlte Flüssigkeit mit Acetaldehyd versetzen, wobei das Aldoxan rasch zur Abscheidung gelangt.

Die erhaltenen Krystalle stellen im wesentlichen die Additionsverbindung von Acetaldehyd an monomeres Daldan vor. Das ersieht man leicht aus dem Ergebnis der Hochvakuumsublimation. 0.20 g des erhaltenen Produktes wurden bei 0.03 Torr auf 80—90° (Luftbad) erhitzt, wobei 0.19 g des einheitlichen Aldoxans sublimierten. Der Schmelzpunkt des Aldoxans ist ein schwankender und die hierbei auftretende Bläschenbildung

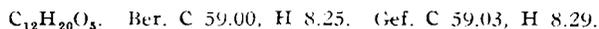
läßt ihn als Zersetzungspunkt erkennen. Er liegt häufig bei 122—125°, kann aber auch etwas höher steigen. Zur Analyse wurde die durch Sublimation gewonnene Verbindung 2-mal aus absol. Äther umgelöst, die erhaltenen Krystalle wurden 3 Stdn. bei 40° im Hochvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt dieser Probe lag bei 128—129°.



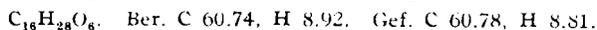
Bei der Acetaldehydbestimmung gaben 0.0523 g Aldoxan 0.0473 g *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetaldehyds. Gef. C_2H_4O 22.2%, ber. 21.8%. Bei der Durchführung der Bestimmung wurde mit 10 ccm Wasser 1 Stde. zum Sieden erhitzt und die zurückgebliebene wäßr. Flüssigkeit mit *p*-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid versetzt, wobei sogleich reines *p*-Nitro-phenylhydrazon des Dialdans ausfiel (Schmp. 203°).

Wenn man das Rohdialdan ohne Hinzufügen von Acetaldehyd krystallisieren läßt, was übrigens sehr langsam erfolgt, so erhält man ein Produkt, das ein Gemisch von dimerem Dialdan und der Additionsverbindung von monomerem Dialdan an Acetaldehyd vorstellt. Dies bewiesen wir durch die Acetaldehydbestimmung, Sublimation im Hochvak. und Isolierung der beiden Acetylderivate.

Zur Darstellung des Acetylproduktes des Aldoxans wurden 0.2 g in 0.6 ccm Pyridin gelöst und mit 0.4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach 16 Stdn. mit Äther aufgenommen, dann mit 2-proz. Salzsäure und hierauf mit 2-proz. wäßr. Lösung von K_2CO_3 ausgeschüttelt und der durch Eindampfen der getrockneten äther. Lösung gewonnene Rückstand bei 0.02 Torr sublimiert. Bei 80—90° (Luftbad) wurden Krystalle erhalten, die nach dem Umlösen aus Petroläther und abermaliger Sublimation bei 121—122° schmolzen. Das Acetylprodukt zeigt also im Gegensatz zum Aldoxan einen scharfen Schmelzpunkt ohne Zersetzung.



Zur Gewinnung von aldoxanfreiem dimerem Dialdan wurden 5 g des Aldoxans mit 300 ccm siedendem Wasser versetzt und so lange am absteigenden Kühler abdestilliert, bis eine gesondert aufgefangene Probe mit einer 1-proz. Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid keine Fällung des bei 128° schmelzenden Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazons mehr gab. Das auf diese Weise vom Acetaldehyd befreite Produkt wurde aus der wäßr. Lösung nach der Sättigung mit NaCl mit Äther extrahiert. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und längere Zeit bei 15° krystallisieren gelassen. Das hierbei erhaltene dimere Dialdan schmolz im Röhrchen, das vorher auf 10 Torr evakuiert worden war, bei 137—138°. Nach neuerlichem Umlösen aus Wasser lag der Schmelzpunkt im 10-Torr-Vak. bei 138°, im offenen Röhrchen bei 139—140°. Der Schmelzvorgang erfolgte immer unter mehr oder weniger starker Bläschenbildung. Wie schon einleitend mitgeteilt worden ist, liegt hier ein inkonstanter Schmelzpunkt vor, der von mehreren Einflüssen abhängig ist. Übrigens wurden auch Schmelzpunkte bis 150° beobachtet.



0.2057, 0.1481 g dimeres Dialdan gaben bei der Bestimmung nach Zerewitinow bei 19°/750 Torr 36.6, 26.1 ccm Methan = 2.28, 2.24 aktive H-Atome.

0.3 g dimeres Dialdan nahmen bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von 0.1 g Pd-Mohr bei 18° keine merkliche Menge H_2 auf.

Diacetylderivat des dimeren Dialdans: 0.2 g dimeres Dialdan wurden in 1 ccm Pyridin gelöst und mit 0.5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und das erhaltene Acetylprodukt bei 0.05 Torr und 140—150° (Luftbad) destilliert, wobei 0.235 g eines dicken, farblosen Öles übergingen. Dieses krystallisierte ziemlich rasch und die erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 137.5°. Der Schmelzpunkt war im Gegensatz zu dem des Ausgangsmaterials scharf und ohne Zersetzung.

$C_{20}H_{32}O_8$. Ber. C 59.98, H 8.05. Gef. C 59.86, H 7.97.

Das Mol.-Gew. des dimeren Dialdans haben wir nicht bestimmt, weil zu erwarten war, daß die Verbindung in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Form geben werde. Hingegen war zur Beurteilung des Mol.-Gew. der stabilen Form des Dialdans das Diacetat geeignet.

0.2810 g Sbst. in 15.51 g Dioxan: $\Delta = 0.219^{\circ}$.

$C_{20}H_{32}O_8$. Ber. Mol.-Gew. 400.5. Gef. Mol.-Gew. 399.5 (kryoskop.).

Phenylhydrazon des monomeren Dialdans: 0.2 g dimeres Dialdan wurden in wenig heißem Wasser gelöst und mit einer filtrierten wäbr. Lösung von 0.2 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0.189 g Natriumacetat versetzt. Das zunächst ausgefallene ölige Produkt krystallisierte allmählich und schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 126.5—127°. An der Luft nicht lange haltbar.

$C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 67.71, H 8.12. Gef. C 67.60, H 8.09.

0.1316 g Sbst. in 20.66 g Dioxan: $\Delta = 0.123^{\circ}$.

$C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. Mol.-Gew. 248. Gef. Mol.-Gew. 250.

p-Nitro-phenylhydrazon des monomeren Dialdans: 0.079 g dimeres Dialdan wurden mit 10 ccm einer 1-proz. salzsauren Lösung von 0.1 g *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt, wobei sogleich gelbe Krystalle des *p*-Nitro-phenylhydrazons des monomeren Dialdans zur Abscheidung gelangten. Der Schmelzpunkt des aus Methylalkohol-Wasser umgelösten Stoffes lag im Vak.-Röhrchen bei 203—204°.

$C_{14}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 57.32, H 6.53. Gef. C 57.40, H 6.53.

0.3374 g Sbst. in 20.65 g Dioxan: $\Delta = 0.263^{\circ}$.

$C_{14}H_{19}O_4N_3$. Ber. Mol.-Gew. 293. Gef. Mol.-Gew. 300.

p-Brom-phenylhydrazon des monomeren Dialdans: 0.1 g dimeres Dialdan wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.13 g *p*-Brom-phenylhydrazin in 1-proz. Salzsäure versetzt. Das ausgefallene Produkt krystallisierte sogleich und schmolz nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 185°.

$C_{14}H_{19}O_2N_2Br$. Ber. C 51.38, H 5.85. Gef. C 51.40, H 5.87.

0.1982 g Sbst. gaben bei 229/746 Torr 30.3 ccm Methan = 2.0 aktive H-Atome.

Das dimere Dialdan ging bei 0.03 Torr und 150° (Luftbad) z. Tl. ohne Zersetzung als Öl über, das bald krystallisierte. Besonders leicht erhielt man Krystalle, als man das Destillat mit Äther übergießt. Häufig kann man auch die direkte Sublimation des Dialdans beobachten. Bei der Destillation bei 10 Torr wird aber das dimere Dialdan entpolymerisiert. Bei einer Badtemperatur von 180—190° trat die Destillation ein und das monomere Dialdan ging bei 122—123° über, während A. Wurtz den Sdp. 137°/20 Torr angab. Das Destillat war eine dickliche Flüssigkeit, die bald wieder in das krystallisierte dimere Dialdan übergang.

Wenn man aus dem Aldoxan durch Verkochen mit Wasser eine Lösung des Dialdans bereitet und dieselbe mit Äther extrahiert, so erhält man ein Produkt, das durch sofortige Destillation bei 1 Torr in 2 Fraktionen zerlegt werden kann. Die eine geht unter 100° als farbloses Öl über, während die zweite erst bei 145—150° (Luftbad) als zähes, bald krystallinisch erstarrendes Öl destilliert, das sich als dimeres Dialdan erweist. Beide Fraktionen geben in wäbr. Lösung mit *p*-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid das bei 203—204° schmelzende *p*-Nitro-phenylhydrazon des monomeren Dialdans, was den Vorlauf als monomeres Dialdan kennzeichnet. Übrigens wird die tiefer siedende Fraktion nach einiger Zeit zähe und gibt bei der neuerlichen Destillation bei 1 Torr neben dem Vorlauf beträchtliche Mengen des dimeren Dialdans. Die abgetrennte tiefer siedende Flüssigkeit geht im Laufe der Zeit in krystallisiertes Dialdan über.

Überführung des Dialdans in den dimeren Crotonaldehyd.

5 g Dialdan wurden mit einer Mischung von 100 g Salzsäure (d 1.19) und 500 ccm Wasser 30 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde überdestilliert, wobei das weggehende Wasser ständig ergänzt wurde. Das Destillat wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Rückstand, der beim Abdampfen der äther. Lösung erhalten wurde, ging im Röhrchen bei 10 Torr und 75—85° Luftbadtemperatur über. Ausb. 1.49 g. Zur Identifizierung des erhaltenen öligen Stoffes wurden die folgenden Derivate hergestellt:

Phenylhydrazon des dimeren Crotonaldehyds: Zu 0.05 g des Stoffes wurde eine wäbr. Lösung von 0.059 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0.055 g Natriumacetat hinzugefügt. Das anfangs ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisierte nach längerem Kratzen und schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 105—106°.

$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. C 73.01, H 7.88. Gef. C 73.11, H 7.86.

p-Brom-phenylhydrazon des dimeren Crotonaldehyds: 0.03 g des Destillates wurden mit einer Lösung von 0.044 g *p*-Brom-phenylhydrazin in wenig Methanol versetzt, einige Stdn. bei 20° stengelassen und sodann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die ausgefallenen Krystalle schmolzen nach öfterem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 101—102°.

$C_{14}H_{17}ON_2Br$. Ber. C 54.38, H 5.54. Gef. C 54.23, H 5.52.

p-Nitro-phenylhydrazon: 0.052 g des Destillates wurden mit einer Lösung von 0.06 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in 1-proz. Salzsäure versetzt. Die erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 174—175°.

$C_{14}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 61.07, H 6.22. Gef. C 61.09, H 6.26.

Semicarbazon: 0.04 g des Destillates wurden mit einer wäbr. Lösung von 0.031 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.038 g Natriumacetat versetzt, wobei sogleich oder beim Einengen im Vak. Ausscheidung von Krystallen erfolgte, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 203—204° schmolzen. Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängig.

$C_9H_{16}O_2N_3$. Ber. C 54.80, H 7.67. Gef. C 54.92, H 7.72.

Azin: 0.03 g wurden mit 0.012 g Hydrazin-hydrochlorid und 0.012 g Na_2CO_3 in wäbr. Lösung umgesetzt. Die erhaltenen Krystalle wurden mehrfach aus Äther umgelöst und schmolzen schließlich bei 180—181°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 69.53, H 8.75. Gef. C 69.61, H 8.71.

Oxim: 0.03 g wurden mit 0.018 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0.014 g Na_2CO_3 in wäbr. Lösung versetzt. Die gewonnenen Krystalle zeigten nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser den Schmelzpunkt 106—107°.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 61.91, H 8.44. Gef. C 61.90, H 8.45.

Zum Vergleich der Derivate des Wasserabspaltungsproduktes des Dialdans mit den entsprechenden Abkömmlingen des dimeren Crotonaldehyds haben wir den letztgenannten Stoff nach den Angaben von M. Delépine dargestellt. Nach unseren Erfahrungen ist aber die von diesem Forscher erhaltene Flüssigkeit keine ganz reine Verbindung. Es gelang uns, das Delépine-Produkt vollkommen rein zu gewinnen, worüber wir bei Gelegenheit berichten werden. Nun haben wir alle oben beschriebenen Abkömmlinge des dimeren Crotonaldehyds hergestellt. Sie waren im Schmelz- und Mischschmelzpunkt den entsprechenden Abkömmlingen des Wasserabspaltungsproduktes des Dialdans vollkommen gleich, so daß man mit Recht ihre Identität annehmen darf. Das Oxim, das Azin und das Semicarbazon waren bereits von Delépine gewonnen. Während wir beim Oxim den gleichen Schmelzpunkt erhielten, fanden wir ihn beim Azin und beim Semicarbazon etwas höher.

Dialdansäure und ihr Methylester.

0.5 g Dialdan wurden in 20 ccm Wasser gelöst, 2.4 g frisch gefälltes Ag_2O hinzugefügt und 4 Stdn. auf 70° erwärmt, wobei die Bildung eines Silberspiegels erfolgte. Das Filtrat wurde nach dem Versetzen mit verd. Kalilauge mit Äther extrahiert und so das nicht umgesetzte Dialdan entfernt. Die wäbr. Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und diese Lösung mit Äther ausgezogen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 0.01 Torr und 125—130° (Luftbad) destilliert, wobei 0.167 g eines zähen farblosen Öles übergingen. Durch Lösen in absol. Äther und Versetzen mit Petroläther schieden sich weiße Krystalle aus, die bei 111—112° schmolzen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Hochvak. destilliert.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55.16, H 8.10. Gef. C 55.38, H 8.22.

An der Luft nimmt die Verbindung allmählich 1 Mol. Wasser auf und gibt ein bei 80—81° schmelzendes Hydrat, das man auch erhält, wenn man die wasserfreie Säure in wenig Wasser löst und die Lösung eindunsten läßt. Wurtz hat bei seinen Arbeiten über die Dialdansäure jedenfalls das Hydrat in den Händen gehabt.

Methylester der Dialdansäure: 0.029 g Dialdansäure wurden mit einer äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach 17 Stdn. wurde mit 2-proz. K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt und nach Entfernung des Äthers bei 18 Torr destilliert. Bei 120° (Luftbad) ging der Methylester der Dialdansäure als farblose Flüssigkeit über.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. CH_3O 16.49. Gef. CH_3O 16.60.