

durch Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid in Xylol entmethoxyliert, mit verd. Salzsäure versetzt, das Xylol mit Wasserdampf abgeblasen und das Hydrochlorid zur Krystallisation gebracht. Beim Versetzen der Hydrochloride mit Natriumacetat scheiden sich die freien Basen ab. In der Tafel 2 sind die Eigenschaften der isomeren Oxyacridine zusammengestellt.

Von diesen Verbindungen sind bisher noch nicht dargestellt das 1-Oxyacridin und sämtliche Hydrochloride der beschriebenen Verbindungen.

$C_{13}H_9ON$ (211.1). Ber. C 73.92, H 4.30. Gef. C 73.9, H 4.30.

$C_{13}H_9ON.HCl + H_2O$ (249.7). Ber. C 62.51, H 4.85, N 5.61, Cl 14.20.
 Gef. „ 61.03, „ 4.79, „ 5.58, „ 14.10 1-Verb.
 „ „ 62.62, „ 4.79, „ 5.71, „ 14.36 2-Verb.
 „ „ 62.77, „ 4.62, „ 5.85, „ 14.27 3-Verb.

$C_{13}H_9ON.HCl + 3H_2O$ (285.7). Ber. C 55.64, H 5.65, N 4.90, Cl 12.41.
 Gef. „ 55.0, „ 5.82, „ 5.09, „ 12.5 4-Verb.

194. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Zur Kenntnis der wichtigeren aliphatischen Aldole (XI. Mittel. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).*)

(Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien).

(Eingegangen am 9. November 1943.)

Durch die 1872 erfolgte Entdeckung des Acetaldots legte A. Wurtz¹⁾ den Grundstein zur Erforschung der interessanten und wichtigen Körperklasse der Aldole. 1896 bis etwa 1906 hat sich namentlich ein Arbeitskreis am II. Chem. Universitäts-Laborat. in Wien, an dem Adolf Franke wesentlichen Anteil hatte, um die Untersuchung der Aldole besondere Verdienste erworben. Hier wurden auch die meisten der bekannten Aldole dargestellt. Zur Kondensation gelangten z. Tl. einheitliche Aldehyde, z. Tl. Aldehydgemische, wobei einfache oder gemischte Aldole gebildet wurden. Die Gesetzmäßigkeiten, nach denen diese Aldolkondensationen verlaufen, wurden zuerst von A. Lieben²⁾ erkannt und ausgesprochen. In neuerer Zeit haben sich V. Grignard³⁾ und seine Schüler, sowie M. Backès⁴⁾ mit diesem Arbeitsgebiet näher befaßt und es durch synthetische Arbeiten und kritische Betrachtungen weiter gefördert.

Wir haben in jüngster Zeit eine Anzahl von Beiträgen zur Kenntnis der Aldole veröffentlicht, von denen sich vor allem die Aufklärung der Konstitution des Paraldots⁵⁾ für die Bearbeitung weiterer Probleme fruchtbar erwiesen hat. Sie führte zur Auffindung der neuen Körperklasse der Aldoxane, die durch Anlagerung von Aldehyden an Aldole dargestellt werden können.

*) Hrn. Univ.-Prof. Dr. Adolf Franke, Wien, zum 70. Geburtstag zugeeignet.

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

²⁾ Monatsh. Chem. **22**, 289 [1901].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 114 [1907], [4] **7**, 638 [1910], [4] **37**, 425 [1925]; Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 556 [1930].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 277 [1933]; Bull. Soc. chim. France [5] **9**, 60, 69 [1942].

⁵⁾ E. Späth u. H. Schmid, B. **74**, 859 [1941].

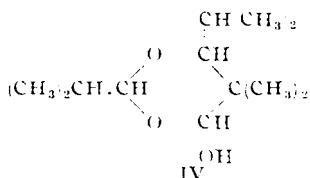
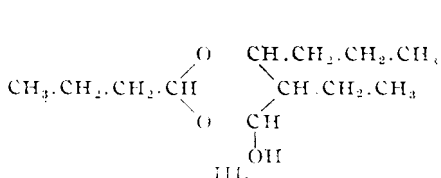
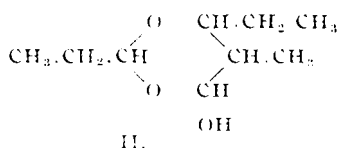
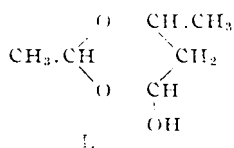
Wir⁶⁾ haben zunächst das einfachste und praktisch wichtigste Aldoxan, das aus Acetaldehyd und Acetaldol gebildete 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxan (I), einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Hierbei wurde beobachtet, daß bei den von uns überprüften Darstellungsmethoden des Acetaldols dasselbe zunächst nicht als reine Verbindung auftritt, sondern stets das Additionsprodukt von Acetaldehyd an Acetaldol gebildet wird, das in dem durch Destillation gereinigten Aldol in wechselnder Menge vorhanden ist. So gelangten wir bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Pottasche-Lösung zu einem Produkt, das sich nach der Destillation bei 2 Torr als fast reines Aldoxan erwies. Bei der Destillation des Aldoxans im Wasserstrahlvakuum spaltet diese Verbindung allmählich Acetaldehyd ab und geht so in Acetaldol über. Auch beim längeren Stehenlassen des Aldoxans an trockener Luft bei 20° tritt langsame Abspaltung des Acetaldehyds ein und man kann nach einigen Monaten die Bildung des kristallisierten Paraldots beobachten. Unsere Befunde erklären auch die wiederholt besprochenen Unterschiede in der Ausbeute bei der Acetaldol-Darstellung und machen die z. Tl. beträchtlich voneinander abweichenden Angaben über die physikalischen Konstanten des Acetaldols verständlich.

Die gleichen Unstimmigkeiten finden sich auch bei der Durchsicht der Untersuchungen über andere einfache aliphatische Aldole. Wir haben in der vorliegenden Veröffentlichung einige dieser vielfach bearbeiteten Verbindungen neuerlich dargestellt, um festzustellen, ob auch in diesen Fällen die Bildung von aldoxanartigen Stoffen für die Inkonstanz der ermittelten physikalischen Eigenschaften verantwortlich gemacht werden muß. Im einzelnen haben wir Propion-, *n*-Butyr- und Isobutyraldol einer genaueren Bearbeitung unterzogen.

Wir wählten zur Darstellung dieser Aldole die Kondensation der entsprechenden Aldehyde durch Schütteln mit gesättigter Pottaschelösung. Die Einwirkungsdauer des Kondensationsmittels war verschieden und richtete sich nach der Art des gewählten Aldehyds. Die Kondensation des Propionaldehyds verlief ziemlich rasch und war nach etwa 4 Stdn. beendet. Erfolgte die Kondensation bei 6–8°, so erhielt man zunächst kein Aldol, sondern im Gegensatz zu den bisherigen Angaben im wesentlichen das reine Aldoxan von der Formel II, das 6-Oxy-5-methyl-2.4-diäthyl-1.3-dioxan. Die Destillation dieser Verbindung verlief bei Verwendung kleinerer Mengen bei 1 Torr ohne weitergehende Spaltung. Beim Einsatz größerer Mengen Aldoxan trat bei schlechteren Drucken eine mehr oder minder starke Zersetzung in Propionaldehyd und Propionaldol ein. Gleichzeitig entstand auch ein wenig höher siedender Produkte, die ihre Bildung einer weiteren Kondensation des Propionaldols zu verdanken haben. Die Kondensation des *n*-Butyraldehyds, die bei 10° eine Reaktionsdauer von etwa 12 Stdn. erforderte, führte gleichfalls zunächst nicht zum Aldol, wie bisher beschrieben wurde, sondern zum Aldoxan III, dem 6-Oxy-5-äthyl-2.4-di-*n*-propyl-1.3-dioxan. Diese Verbindung war ohne Zersetzung nicht mehr destillierbar. Selbst bei der Destillation bei 0.1 Torr traten nur aldoxanärmere Produkte auf. Das bei der Kondensation des Isobutyraldehyds anfallende Aldoxan besaß hingegen eine viel größere Beständigkeit. Die Bildungsgeschwindigkeit dieses Stoffes war am geringsten und die Einwirkungsdauer des Kondensationsmittels mußte bei

⁶⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. 76, 57 [1943].

20° etwa 70 Stdn betragen, um eine gute Ausbeute zu erzielen. Die Destillation bei 1 Torr ging ohne Zersetzung vor sich. Destillierte man das Aldoxan bei 10 Torr, so trat nur ein allmähliches Absinken des Aldoxangehaltes ein. Das erhaltene Aldoxan, das 5-Dimethyl-2.4-diisopropyl-6-oxy-1.3-dioxan, besitzt die Formel IV.



Zur Bestimmung des Aldoxangehaltes der erhaltenen Verbindungen haben wir 3 Verfahren zur Anwendung gebracht. Beim Aldoxan aus Acetaldehyd und Acetaldehyd haben wir aus der wäßrigen Lösung, in der bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes Zerfall in die Bestandteile erfolgt, den leicht flüchtigen Acetaldehyd durch Einleiten von N₂ ausgetrieben und als *p*-Nitro-phenylhydrazon quantitativ ermittelt. Dieses Verfahren ist bei Einhaltung bestimmter Bedingungen auch zur annähernden Bestimmung des Propionaldehyds aus dem entsprechenden Aldoxan verwendbar. Schließlich haben wir ein allgemeiner brauchbares Verfahren ausgearbeitet. Läßt man Phenylhydrazin auf die Aldoxane in ätherischer Lösung einwirken, so entstehen die Phenylhydrazone der Komponenten, nämlich des einfachen Aldehyds und des Aldols, die durch Destillation im Kugelhörnchen im Hochvakuum mit hinreichender Genauigkeit voneinander getrennt und so annähernd bestimmt werden können. Die Phenylhydrazone des Propion- und des Isobutyraldehyds wurden durch Überführung in die entsprechenden Indolderivate identifiziert. Schließlich kann man die bei der Destillation im Vakuum durch thermische Spaltung auftretenden einfachen Aldehyde in einer mit festem CO₂ oder flüssiger Luft gekühlten Vorlage auffangen und so quantitativ bestimmen.

Da, wie oben erwähnt, der Aldoxangehalt durch Destillation u. U. erniedrigt wird, empfiehlt es sich, zur Gewinnung von reineren Aldoxanen auf die Destillation zu verzichten und die bei der Kondensation erhaltenen Produkte bei sehr gutem Vakuum (1—0.1 Torr) auf 30—40° zu erwärmen, um so die leichter flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Erreicht man schließlich einigermaßen Gewichtskonstanz, so erhält man Produkte von fast theoretischem Aldoxangehalt.

Zur Charakterisierung der Aldoxane eignen sich vor allem die Acetylprodukte, die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Pyridin erhalten werden. Es sind farblose Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillieren und sich durch sorgfältiges Fraktionieren gut reinigen lassen. Die besten Ausbeuten an diesen Acetylverbindungen erhält man durch Acetylierung der

nicht destillierten Aldoxane. Stoffgemische mit geringerem Aldoxangehalt, wie sie bei der Destillation einiger Aldoxane gewonnen werden, liefern bei der Acetylierung neben dem Aldoxanacetat zumeist auch höher siedende Produkte, die wohl die Diacetate der dimeren Aldole vorstellen.

Das Propionaldol und das *n*-Butyraldol können aus ihren Aldoxanen durch mehrmalige Destillation bei Wasserstrahlvakuum unter Verwendung eines gut wirkenden Siedeaufsatzes gewonnen werden. Dabei empfiehlt es sich, zur Überprüfung der Aldehydabspaltung und zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes eine wirksame Kältefalle einzuschalten, in welcher der abgespaltene Aldehyd zur Verflüssigung gebracht wird. Der Siedepunkt der Aldole liegt wesentlich tiefer als der der entsprechenden Aldoxane, so daß man auch dadurch den Vorgang der Aldehydabspaltung aus den Aldoxanen kontrollieren kann. Versucht man, das Isobutyraldol aus seinem Aldoxan durch Destillation bei 10—12 Torr zu gewinnen, so geht in der Hauptsache das Aldoxan unzersetzt über und in der Kältefalle tritt nur wenig Isobutyraldehyd auf. Man kann die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöhen, wenn man den Druck verschlechtert. Bei 40—50 Torr wird weit mehr Isobutyraldehyd abgespalten und es erfolgt Bildung von Isobutyraldol. Doch treten hierbei dadurch empfindliche Verluste auf, daß ein Teil des gebildeten Aldols sich in höher siedende Produkte umwandelt. Schließlich erreichten wir eine sehr glatte Spaltung des Aldoxans des Isobutyraldols, indem wir 1% des Aldoxangewichtes Adipinsäure zusetzten und nunmehr bei 10—12 Torr destillierten. Durch Anwesenheit dieser Säure wird die Spaltung katalytisch beschleunigt, und es tritt in der Kältefalle eine reichliche Menge von Isobutyraldehyd auf. Durch 2—3-maliges Destillieren in der genannten Weise erhält man in sehr guter Ausbeute Isobutyraldol. Beim Acetaldoaldoxan (I) haben wir durch Zusatz von 1% Adipinsäure die Spaltung gleichfalls sehr glatt vollziehen können. Bei der Darstellung des Propionaldols haben wir noch einen anderen, etwas mühsameren Weg eingeschlagen. Wir leiteten durch die wäßrig-methylalkoholische Lösung des Aldoxans bei 40° so lange langsam N₂, bis in einer vorgelegten Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid keine Fällung des Propionaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons mehr auftrat. Sodann konnte aus dem Rückstand aldoxanfreies Propionaldol gewonnen werden.

Über kristallisierte Derivate der untersuchten Aldole, ja sogar der Aldole im allgemeinen, liegen in der Literatur nur spärliche und z. Tl. widersprechende Angaben vor. Zur Identifizierung der hier bearbeiteten Aldole eignen sich die *p*-Nitro-phenylhydrazone; doch ist wegen der Möglichkeit der Wasserabspaltung unter milden Bedingungen zu arbeiten, um das Auftreten schwer abtrennbarer Nebenprodukte zu vermeiden. Beim Isobutyraldol gewannen wir auch das gut kristallisierende 2,4-Dinitro-phenylhydrazon.

Propion- und *n*-Butyraldol gehen ähnlich wie Acetaldol leicht in dickflüssige dimere Formen über, die bei der Acetylierung Diacetate liefern. Das Isobutyraldol bleibt hingegen lange Zeit dünnflüssig und monomer. Erst bei sehr langem Stehenlassen wird es viscos und zeigt schließlich Ansätze zur Krystallisation. Die Dimerisation der Aldole wird durch Spuren von HCl-Gas sehr beschleunigt. Diese dimeren Aldole haben einen analogen Aufbau wie das Paraldol.

Infolge seiner größeren Beständigkeit gibt das monomere Isobutyraldol im Gegensatz zum monomeren Acetaldol und anderen leicht dimerisierbaren

Aldolen ein Monoacetylprodukt, das noch die freie Aldehydgruppe besitzt. Es konnten das *p*-Nitro-phenylhydrazon und das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon dargestellt werden.

Ein gutes Kriterium für den molekularen Zustand eines Aldolpräparates, der nach unseren früheren Arbeiten und der vorliegenden Untersuchung sehr verwickelt sein kann, lieferte uns die Messung des Brechungsindex. Dieser liegt bei den monomeren Aldolen am tiefsten und steigt bei fortschreitender Dimerisierung an. Der schließlich erreichte Wert kommt in der Regel nicht einer reinen Verbindung zu, sondern dem Gemisch der Dimeren, wie es bei der Dimerisation der monomeren Aldole auftritt. Übrigens könnte dieser Endwert noch etwas höher liegen, als beobachtet wurde, da durch die Erhöhung der Viscosität die Dimerisationsgeschwindigkeit voraussichtlich abnimmt. Die Brechungsindices der Aldoxane liegen bei den untersuchten Fällen stets zwischen den Werten des reinen Aldols und des Gemisches der dimeren Formen. Die Brechungskoeffizienten der Aldoxane bleiben im Gegensatz zu denen der monomeren Aldole einige Zeit konstant. Erst beim längeren Stehenlassen dieser Verbindungen erfolgt allmählich Abspaltung von Aldehyd und die Brechungsindices steigen durch Dimerisation der gebildeten Aldole an. Der genaue Brechungsindex der monomeren Aldole ist etwas schwierig zu bestimmen, wenn die Dimerisation sehr rasch erfolgt. Es ist daher erforderlich, reines, mehrfach destilliertes monomeres Aldol neuerlich zu destillieren, das Destillat zur Vermeidung der Dimerisation auf -80° zu kühlen und mit dem auf Zimmertemperatur gebrachten Produkt sogleich die Messung vorzunehmen.

Für das monomere Propionaldol bestimmten wir n_D^{20} 1.4373 und n_D^{25} 1.4363, für das Aldoxan II n_D^{20} 1.4463. Der von V. Grignard und P. Abelmann⁷⁾ gemessene Refraktionswert des Propionaldols n_D^{25} 1.45017 dürfte nicht sofort nach der Destillation des Aldols ermittelt worden sein. Das Dimerisationsprodukt des Propionaldols zeigte nach 48 Stdn. n_D^{20} 1.4632. Für das *n*-Butyraldol erhielten wir n_D^{20} 1.4409, für das Aldoxan III n_D^{20} 1.4495 und für das Dimerisationsprodukt nach 148 Stdn. n_D^{20} 1.4608. Die von den französischen Autoren⁸⁾ für das *n*-Butyraldol gemessenen Brechungskoeffizienten n_D^{15} 1.4449 und $n_D^{10,3}$ 1.44536 sind gleichfalls etwas zu hoch. Nicht erklärlich ist ein von V. Grignard und M. Dubien⁹⁾ stammender Wert n_D^{15} 1.4368, während der von W. S. Batalin und S. E. Slawina¹⁰⁾ bestimmte Refraktionswert n_D^{20} 1.4480 von einem aldoxanhaltigen bzw. bereits teilweise dimerisiertem *n*-Butyraldol stammen könnte. Für das Isobutyraldol fanden wir n_D^{20} 1.4460 und für das Aldoxan IV n_D^{20} 1.4487. Der von V. Grignard und Th. N. Iliesco¹¹⁾ erhaltene Brechungsexponent dieses Aldols n_D^{20} 1.44717 stimmt mit dem von uns ermittelten Wert ziemlich gut überein. Der von W. Krestinski und F. Ssolodki¹²⁾ angegebene Refraktionswert n_D^{20} 1.4501 liegt entschieden zu hoch. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch den Brechungsindex des reinsten monomeren Acetalaldols n_D^{20} 1.4238 gemessen. Er stieg sehr rasch an und

7) Bull. Soc. chim. France [4] 7, 639 [1910].

8) V. Grignard u. M. Dubien, Compt. rend. Acad. Sciences 177, 300 [1923]; V. Grignard u. A. Vesterman, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 425 [1925].

9) Ann. Chim. [10] 2, 282 [1924].

10) C. 1937 I, 4773.

11) Compt. rend. Acad. Sciences 190, 556 [1930].

12) B. 60, 1872 [1927].

erreichte nach 14 Stdn. n_D^{20} 1.4642. Für das Aldoxan I wurde n_D^{20} 1.4407 gefunden.

Über die Siedepunkte der untersuchten Aldole liegen in der Literatur meist widersprechende Angaben vor. Diese Unterschiede können dadurch erklärt werden, daß die betreffenden Autoren nicht reine Aldole, sondern aldoxanhaltige Produkte in den Händen hatten, die höhere Siedepunkte aufweisen. Ferner muß bemerkt werden, daß die richtigen Kochpunkte der leicht dimerisierbaren monomeren Aldole nur dann einwandfrei erhalten werden können, wenn die frisch destillierten monomeren Aldole sofort einer neuerlichen Destillation und Siedepunktsbestimmung unterzogen werden. Andernfalls findet man häufig zu hohe Siedepunkte, da zur Entpolymerisation teilweise dimerisierter Aldole höhere Badtemperaturen erforderlich sind und so die überdestillierenden überhitzten monomeren Aldole einen etwas höheren Siedepunkt vortäuschen. Im Hinblick auf diese Ausführungen ist es verständlich, daß das sehr leicht dimerisierbare monomere AcetaldoI bei der Siedepunktsbestimmung besondere Schwierigkeiten bieten wird. Wenn man das aus Paraldol durch Entpolymerisation überdestillierende monomere Aldol auf -80° kühlt und so die Dimerisation ausschließt, dieses Produkt in einem vorbereiteten Destillationskolben sogleich wieder destilliert, so erhält man einen Siedepunkt von Sdp_{10} 59—60°. Nach diesem Befund sind alle bisher bestimmten Siedepunkte des AcetaldoIs zu hoch.

Während unsere Siedepunktangaben über Propion-, *n*-Butyr- und Isobutyraldol im wesentlichen mit denen, die V. Grignard und Schüler ermittelten, übereinstimmen, liegen die Werte der meisten anderen Autoren zu hoch. Besonders schlimm ist dies beim Isobutyraldol, wo Zahlen erhalten wurden, die bis zu 30° über dem richtigen Siedepunkt liegen. Die Ursache ist darin zu suchen, daß diese Autoren aldoxanhaltige Produkte vor sich hatten und als Aldole ansahen. So ist das von M. Brauchbar¹³⁾ gewonnene „Acetyl-derivat des monomeren IsobutyraldoIs“ in Wirklichkeit nicht diese Verbindung, sondern das Acetylprodukt des Aldoxans dieses Aldols (IV).

Bemerkenswert ist schließlich die Eigenschaft der von uns untersuchten Aldole, bei der thermischen Zersetzung in mehr oder weniger großem Maße sich in den Ausgangsaldehyd zu spalten. So zersetzt sich das Isobutyraldol durch Destillation bei 750 Torr nach M. Brauchbar quantitativ in Isobutyraldehyd, während das *n*-Butyraldol bei der gleichen Behandlung nach W. S. Batalin und S. E. Slawina¹⁰⁾ zu 50% *n*-Butyraldehyd gibt. Auch das Propionaldol liefert beim Erhitzen bei gewöhnlichem Druck neben β -Äthyl- α -methyl-acrolein Propionaldehyd, wie bereits A. Thalberg¹⁴⁾ festgestellt hat. Wir konnten diese Befunde zum größten Teil bestätigen. Die Beobachtungen einiger Autoren, daß sich die genannten Aldole auch bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum z. Tl. zersetzen, haben wir beim Propion- und Isobutyraldol nachgeprüft, fanden jedoch keinen wesentlichen Gewichtsverlust. Daher erscheinen uns diese Angaben unzutreffend. Wir sind vielmehr der Ansicht, daß es sich in den beobachteten Fällen nicht um das reine Aldol, sondern um ein aldoxanhaltiges Produkt gehandelt hat, das bei der Vakuumdestillation unter Abspaltung von Aldehyd in aldoxanärmere Aldole überging.

¹³⁾ Monatsh. Chem. 17, 64 [1896].

¹⁴⁾ Monatsh. Chem. 19, 154 1898.

In der folgenden Tafel sind die untersuchten Verbindungen mit ihren Siedepunkten, Schmelzpunkten und Brechungsindices zusammengestellt.

Ausgangsaldehyd	Aldoxan		Aldoxanacetat		Aldol		Aldol- <i>p</i> : itrophenylhydrazon Schmp.
	Sdp.	n_D^{20}	Sdp.	n_D^{20}	Sdp.	n_D^{20}	
Acetaldehyd	68—70° 2 Torr	1.4407	86° 10 Torr	1.4301	59—60° 10 Torr	1.4238	115.5—116°
Propionaldehyd	89—90° 1.2 Torr	1.4463	85—85.5° 1.4 Torr	1.4355	80—81° 12 Torr	1.4373	131—132°
<i>n</i> -Butyraldehyd	unter Zers.	1.4495	105—106° 1 Torr	1.4405	100—101° 10.5 Torr	1.4409	143°
Isobutyraldehyd	95° 0.8 Torr	1.4487	93—93.5° 0.9 Torr	1.4381	87.5—88.5° 10 Torr	1.4460	115—115.5°

Es ist zu erwarten, daß bei den Versuchen zur Darstellung anderer aliphatischer Aldole bei Einhaltung bestimmter Bedingungen in vielen Fällen nicht diese Verbindungen selber, sondern ihre Aldoxane auftreten werden. Durch Stehenlassen der Rohprodukte im Vakuum bei mäßiger Temperatur wird es möglich sein, diese Stoffe in einigermaßen reiner Form zu erhalten und ihre Zusammensetzung durch die von uns angegebenen Verfahren zu bestimmen. Die Acetylprodukte dieser Aldoxane werden sich zur Gewinnung von destillierbaren Verbindungen eignen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 6-Oxy-5-methyl-2.4-diäthyl-1.3-dioxans (II) und des Propionaldols [2-Methyl-pentanol-(3)-al-(1)].

Das Aldoxan des Propionaldols (II) wurde in der folgenden Weise gewonnen: 100 ccm einer gesättigten wäbr. Kaliumcarbonatlösung ließen wir zu 100 ccm frisch destilliertem Propionaldehyd unter Kühlung auf —10° und ständigem Rühren zutropfen. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 4Stdn. bei 8° gerührt. Hierauf wurde nach Zusatz von etwas Eis 3-mal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden mit NaCl getrocknet und der Äther im Wasserstrahlvak. vertrieben. Zur völligen Befreiung von Äther und nicht umgesetztem Aldehyd wurde bei 35° im 1-Torr-Vak. belassen, bis die Gewichtsabnahme nach 15 Min. nur mehr etwa 0.02 g betrug. Ausb. an Aldoxan 74 g, d. s. 93 % d. Th.; n_D^{20} 1.4463.

Das Rohprodukt wurde mit eingeschlifftem Siedeaufsatz bei 1.2 Torr und 89—90° ohne wesentliche Zersetzung destilliert. In der eingeschalteten Kältefalle (—80°) befand sich nur eine geringe Menge Propionaldehyd. Der Brechungsexponent hatte sich durch die Destillation nur wenig geändert und betrug n_D^{20} 1.4460.

$C_9H_{18}O_3$. Ber. C 62.04, H 10.41. Gef. C 61.85, H 10.24.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das erhaltene Aldoxan wurden annähernd äquimolekulare Mengen von Propionaldehyd-phenylhydrazon und Propionaldol-phenylhydrazon gewonnen. 1.0 g des nicht destillierten Aldoxans wurde in äther. Lösung mit 1.241 g reinstem Phenylhydrazin versetzt. Nach 4-stdg. Stehenlassen im Exsiccator wurde mit Äther aufgenommen und 1-mal mit 20 ccm 0.5-proz. wäbr. HCl aus-

geschüttelt; nach dem Trocknen der äther. Lösung mit NaCl wurde im Vak. von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand bei 0.03 Torr fraktioniert. Von 80–90° (Luftbad) gingen 0.789 g Propionaldehyd-phenylhydrazon über, während 1.170 g Propionaldol-phenylhydrazon bei 130–140° (Luftbad) destillierten (93 bzw. 99% d. Th. der erwarteten Verbindungen). Die Aldoxanbestimmung des destillierten Produktes gab 90% des Propionaldehyd-phenylhydrazons und 101% des Hydrazons des Aldols. Das letztere lieferte die folgenden Analysenzahlen:

$C_{12}H_{18}ON_2$. Ber. C 69.87, H 8.80. Gef. C 70.07, H 8.89.

Das Propionaldehyd-phenylhydrazon wurde zur Identifizierung in 3-Methyl-indol übergeführt und als solches erkannt.

6-Acetoxy-5-methyl-2,4-diäthyl-1,3-dioxan: Zur Acetylierung des Aldoxans wurden 8 g des nicht destillierten Produktes mit 16 ccm wasserfreiem Pyridin und 16 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stdn. stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung wurden 9 g des bei 1.4 Torr und 85–85.5° siedenden Acetylproduktes erhalten; n_D^{20} 1.4355.

$C_{11}H_{20}O_4$. Ber. C 61.08, H 9.32, Mol.-Gew. 216.

Gef. „ 61.05, „ 9.32, „ 207 (Gefriermethode in Benzol).

Überführung des Aldoxans in Propionaldol: 1) 50 g Rohaldoxan wurden mit 0.5 g Adipinsäure unter Verwendung eines Siedeaufsatzes bei 12 Torr mehrmals destilliert. Unter Zersetzungserscheinungen entwich reichlich Propionaldehyd. Das reine Propionaldol siedete bei 12 Torr und 80–81°, wenn man das monomere Propionaldol sogleich nach der Destillation einer neuerlichen Fraktionierung unterzieht. Destilliert man aber ein schon etwas dimerisiertes Propionaldol, so erhält man Siedepunkte von 83–86° und noch höher. Ausb. 93%; n_D^{20} 1.4373. Der Brechungsindex steigt beim Stehenlassen der Verbindung ziemlich rasch an. Die Werte betragen nach 5 Min. 1.4382, 25 Min. 1.4409, 1 Stde. 1.4430, 15 Stdn. 1.4614, 48 Stdn. 1.4632. Dieses durch Dimerisation bedingte Steigen der Refraktion läßt sich nicht gut zahlenmäßig reproduzieren, da die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Katalysatoren stark beeinflußt wird.

2) Ein zweites Verfahren zur Überführung des Aldoxans in das Aldol war das folgende: 5 g Rohaldoxan wurden mit 15 ccm Wasser versetzt und Methylalkohol bis zur völligen Lösung des Aldoxans zugefügt. Hierauf wurde so lange N_2 durch die Flüssigkeit geleitet, bis in einer vorgelegten Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid keine merkliche Fällung mehr auftrat. Sodann wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach Entfernung des Äthers bei 12 Torr destilliert. Die Destillation verlief wie die von reinem Propionaldol.

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 62.04, H 10.41. Gef. C 62.13, H 10.22.

1.0 g reines Propionaldol gab bei der Einwirkung von Phenylhydrazin 1.709 g Propionaldol-phenylhydrazon, das bei 0.03 Torr und 135° (Luftbad) überging. Ausb. 96% d. Theorie.

p-Nitro-phenylhydrazon des Propionaldols: 0.10 g des Propionaldols wurden in wenig Methanol mit 0.14 g *p*-Nitro-phenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Nach dem Versetzen mit etwas Wasser krystallisierte das *p*-Nitro-phenylhydrazon in gelben Nadeln, die nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 131–132° schmolzen.

$C_{12}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 57.35, H 6.82. Gef. C 57.28, H 6.75.

Destillation des Propionaldols bei 750 Torr: 3.25 g Propionaldol wurden in einem Fraktionierkölbchen bei 750 Torr in einem Bad auf 215° erhitzt. Hierbei gingen bei Verwendung eines Siedeaufsatzes 0.81 g Propionaldehyd über, der durch seinen Siedepunkt als solcher erkannt wurde.

Das Propionaldol wurde zuerst von A. Thalberg¹⁴⁾, ferner von L. Kohn¹⁵⁾, J. Munk¹⁶⁾, V. Grignard und P. Abelmann⁷⁾ und schließlich von M. Backès⁴⁾ gewonnen. Die von diesen Autoren ermittelten Siedepunkte sind der Reihe nach Sdp.₂₈ 94—96°, Sdp.₁₆ 94°, Sdp.₁₄ 84°, Sdp.₁₄ 84—86°, Sdp.₂₂ 80—90°. Zumeist liegen die erhaltenen Siedepunkte zu hoch. Die Mehrzahl dieser Autoren hatte im nicht destillierten Reaktionsprodukt das Aldoxan in Händen, das bei der Destillation zum Teil gespalten wurde.

6-Oxy-5-äthyl-2.4-di-*n*-propyl-1.3-dioxan (III) und *n*-Butyraldol
[2-Äthyl-hexanol-(3)-al-(1)].

Zur Darstellung dieses Aldoxans wurden unter ständigem Rühren und gutem Kühlen zu 100 ccm frisch destilliertem *n*-Butyraldehyd 100 ccm einer gesättigten K₂CO₃-Lösung zutropfen gelassen. Hierauf wurde 12 Stdn. gerührt und eine Reaktionstemperatur von 10° aufrechterhalten. Nach beendeter Kondensation wurde das Reaktionsprodukt auf 100 g gepulvertes Eis gegossen und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Die mit NaCl getrocknete äther. Lösung wurde bei 40° im 10-Torr-Vak. von Äther und sonstigen leicht flüchtigen Stoffen befreit. Zur weiteren Entfernung von Verunreinigungen wurde 1 Stde. bei 1 Torr und ½ Stde. bei 0.1 Torr auf 40° erwärmt. Beim weiteren Belassen auf 40° bei 0.1 Torr während 20 Min. betrug die Gewichtsabnahme nur mehr 0.02 g, was bei der erhaltenen Ausbeute von 73 g eine weitgehende Gewichtskonstanz vorstellt. Übrigens ist zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen eine langsame Zersetzung des Aldoxans, die Gewichtsverlust bedingen muß, eintreten wird. n_D^{20} 1.4495.

C₁₂H₂₄O₃. Ber. C 66.63, H 11.18. Gef. C 66.49, H 11.18.

Bestimmung des Aldoxangehaltes: 1.0 g des Aldoxans wurde ähnlich wie beim Aldoxan des Propionaldols mit Phenylhydrazin umgesetzt und auch in gleicher Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde im Dreikugelrohr bei 0.03 Torr fraktioniert. Die Temp. des Luftbades war zunächst 100—110° und wurde zuletzt auf 120° gesteigert, um das *n*-Butyraldehyd-phenylhydrazon vollkommen überzutreiben. Dann wurde dieses Destillat bei 90—100° zur Reinigung fraktioniert. Der Rückstand ging bei 130—140° als *n*-Butyraldol-phenylhydrazon über. Hierbei erhielten wir 0.682 g des gelben öligen *n*-Butyraldehyd-phenylhydrazons, d. s. 90% d. Th., und 0.970 g des zähflüssigen *n*-Butyraldol-phenylhydrazons, d. s. 90% d. Theorie.

C₁₀H₁₄N₂. Ber. C 74.03, H 8.70. Gef. C 73.96, H 8.87.

C₁₄H₂₂ON₂. Ber. C 71.75, H 9.46. Gef. C 71.76, H 9.29.

Destillation des Aldoxans bei 0.1 Torr: 10 g des Aldoxans III wurden bei 1 Torr destilliert. Als 5 g bei 89—91° übergegangen waren, wurde unterbrochen. In einer Kältefalle (—80°) hatten sich 1.1 g abgespaltener

¹⁵⁾ Monatsb. Chem. **21**, 93 [1900].

¹⁶⁾ Monatsb. Chem. **26**, 664 [1905].

n-Butyraldehyd kondensiert. Bei der Umsetzung von 1 g des Destillates mit Phenylhydrazin wurden 0.299 g *n*-Butyraldehyd-phenylhydrazon und 1.336 g *n*-Butyraldol-phenylhydrazon gewonnen, ber. 0.750 g bzw. 1.083 g. Dieser Befund zeigt, daß bei der Destillation eine ziemlich weitgehende Zersetzung des Aldoxans erfolgt war. Der Brechungsexponent betrug 1.4443, war also niedriger als der des Aldoxans. Beim Stehenlassen stieg er wieder an und war nach 12 Stdn. n_D^{20} 1.4535. Beim Aldoxan selber bleibt der Wert recht konstant. Der im Destillationskolben verbliebene, nicht übergetriebene Anteil zeigte n_D^{20} 1.4499, wich also vom Brechungsindex des Aldoxans nicht wesentlich ab. Bei der Phenylhydrazinspaltung wurden aus 1 g Substanz 0.634 g *n*-Butyraldehyd-phenylhydrazon und 1.067 g *n*-Butyraldol-phenylhydrazon erhalten; ber. 0.750 g bzw. 1.083 g. Das nicht übergegangene Produkt stellt demnach in der Hauptsache das Aldoxan vor.

Überführung des Aldoxans III in das *n*-Butyraldol: 50 g Aldoxan wurden im Wasserstrahlvak. unter Verwendung eines wirksamen Siedeaufsatzes destilliert. Unter starken Zersetzungserscheinungen gingen 30 g *n*-Butyraldol bei 105—110° und 13 Torr über. In der Kältefalle wurde die entsprechende Menge *n*-Butyraldehyd aufgefunden. Das erhaltene Produkt wurde noch 2-mal destilliert und ging schließlich bei 100—101° und 10.5 Torr über. Wenn man zähflüssiges *n*-Butyraldol durch Destillation im Wasserstrahlvak. entpolymerisiert, findet man den Siedepunkt bei 105 bis 110°/13 Torr. Erst bei sogleich wiederholten Destillationen erhält man den richtigen Siedepunkt. Die Refraktion des *n*-Butyraldols unmittelbar nach der Destillation beträgt n_D^{20} 1.4409. Der Brechungsindex steigt infolge Dimerisation des Aldols. Es wurden gefunden nach 55 Min. n_D^{20} 1.4419, 2 Stdn. 1.4434, 12 Stdn. 1.4543, 100 Stdn. 1.4598 und nach 148 Stdn. 1.4608.

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.63, H 11.18. Gef. C 66.31, H 11.21.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf *n*-Butyraldol: 1.0 g *n*-Butyraldol gab bei der Einwirkung von Phenylhydrazin 1.571 g *n*-Butyraldol-phenylhydrazon, d. s. 97% d. Theorie. Das Auftreten des niedriger siedenden *n*-Butyraldehyd-phenylhydrazons konnte nicht beobachtet werden.

6-Acetoxy-5-äthyl-2.4-di-*n*-propyl-1.3-dioxan: Zur Acetylierung des Aldoxans wurden 7 g mit einem Gemisch von 14 ccm wasserfreiem Pyridin und 14 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 4 Stdn. wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Acetat des *n*-Butyraldolaloxans ging bei 105—106°/1 Torr als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 7.9 g. n_D^{20} 1.4405.

$C_{14}H_{26}O_4$. Ber. C 65.08, H 10.14, Mol.-Gew. 258.

Gef. .. 65.20, .. 10.04, .. 249 (Gefriermethode in Benzol).

Destillation des *n*-Butyraldols bei 750 Torr: 3 g *n*-Butyraldol wurden in einem kleinen Fraktionierkolben im Ölbad auf 200° erhitzt. Das in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangene Destillat wurde fraktioniert, wobei eine beträchtliche Menge *n*-Butyraldehyd erhalten wurde.

Das *n*-Butyraldol wurde zuerst von V. Grignard und M. Dubien^{8) 9)}, ferner von V. Grignard und A. Vesterman⁸⁾ dargestellt. Sie beschrieben

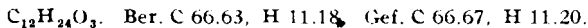
Sdp.₆ 85—87° bzw. Sdp.₁₂ 100—102°, als Brechungsindices fanden sie n_D^{20} 1.4368 bzw. n_D^{20} 1.44536. Die letztgenannten Autoren betonen ausdrücklich, daß sich die Ausbeute bei der Destillation im Wasserstrahlvak. gegenüber der Menge der nicht destillierten Verbindung beträchtlich verringert, was sie durch Zersetzung des Aldols erklären. Wir nehmen an, daß diese Autoren zunächst das Aldoxan in den Händen hatten, das bei der Destillation bei 12 Torr der Zersetzung in Aldol und Aldehyd unterlag. Vor einigen Jahren haben W. S. Batalin und S. E. Slawina¹⁰⁾ ebenfalls das *n*-Butyraldol dargestellt und Sdp.₆ 95—96° bzw. Sdp.₂ 82—82.5° beobachtet. Als Brechungs-exponent bestimmten sie n_D^{20} 1.4480.

p-Nitro-phenylhydrazon des *n*-Butyraldols: 0.50 g frisch destilliertes *n*-Butyraldol und 0.53 g *p*-Nitro-phenylhydrazin wurden mit 50 ccm Äther zum Sieden erhitzt, bis alles *p*-Nitro-phenylhydrazin in Lösung gegangen war. Dann wurde von einer geringen Menge eines flockigen Produktes filtriert und die äther. Lösung auf ein kleines Vol. eingengt. Nach Kratzen und längerem Stehenlassen schieden sich Krystalle ab, die aus wenig Äther umgelöst wurden. Schmp. 143°.

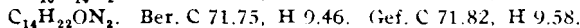
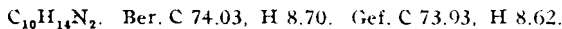


6-Oxy-5-dimethyl-2.4-diisopropyl-1.3-dioxan und Isobutyraldol
[2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-al-(1)].

50 ccm Isobutyraldehyd wurden mit 50 ccm einer gesättigten wäßr. K_2CO_3 -Lösung unter Kühlung versetzt. Das Gemisch wurde 70 Stdn. bei 20° geschüttelt. Hierauf wurde 3-mal mit Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherextrakte mit Kochsalz getrocknet, der Äther im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand bei 0.8 Torr mit Siedeaufsatz destilliert. Bei 95° gingen 36 g einer dicklichen Flüssigkeit über, die das Aldoxan aus Isobutyraldehyd und Isobutyraldol (IV) vorstellte. n_D^{20} 1.4487.



Die Spaltung dieses Aldoxans wurde ähnlich wie bei den früheren Versuchen durchgeführt. Aus 1 g Aldoxan wurden 0.632 g des gelben öligen Isobutyraldehyd-phenylhydrazons, das bei 0.03 Torr und 80—90° (Luftbad) überging, und 1.051 g des zähen, dunkelgelben Phenylhydrazons des Isobutyraldols, das bei 130—140° (Luftbad) destillierte, erhalten. Ausb. 84 bzw. 97% d. Theorie.



Das Isobutyraldehyd-phenylhydrazon wurde durch Verschmelzen mit wasserfreiem Zinkchlorid in das bei 109° schmelzende 2.3-Dimethyl-indol übergeführt.

6-Acetoxy-5-dimethyl-2.4-diisopropyl-1.3-dioxan: 5 g des Aldoxans IV wurden in 10 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 4 Stdn. wurde in der gewohnten Weise aufgearbeitet. Bei 0.9 Torr und 93—93.5° ging das Acetylderivat des Aldoxans als farblose, charakteristisch riechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit über. Ausb. 5.2 g; n_D^{20} 1.4381. Bei 19 Torr destillierte die Verbindung bei 133—134°.

$C_{14}H_{24}O_4$. Ber. C 65.08, H 10.14, Mol.-Gew. 258.
Gef. „ 64.87, „ 10.14, „ 253 (Gefriermethode in Benzol).

Destillation des Aldoxans bei 750 Torr: 3.3 g der Verbindung IV wurden in einem Fraktionierkölbchen bei 750 Torr auf 160—170° erhitzt, wobei 2.7 g einer leicht beweglichen Flüssigkeit vom Sdp.₇₅₀ 61° übergingen, die Isobutyraldehyd vorstellte.

Überführung des Isobutyraldoxans in das Isobutyraldol: 10.08 g des Aldoxans IV wurden mit 0.1 g Adipinsäure versetzt und bei 13 Torr unter Verwendung eines Vigreuxschen Siedeaufsatzes bei einer Badtemp. von 160—180° mit einer solchen Geschwindigkeit destilliert, daß die Siedetemp. 100° nicht überstieg. In der Kältefalle waren 2.36 g abgespaltener Isobutyraldehyd. Das leicht bewegliche Destillat (6.95 g) stellte schon ziemlich reines Isobutyraldol vor. Es wurde nochmals bei 150—160° Badtemp. destilliert, wobei in der Kältefalle 0.40 g Isobutyraldehyd auftraten. Bei einer dritten Destillation wurden nur mehr 0.04 g Isobutyraldehyd abgespalten. Das Isobutyraldol destillierte bei 10 Torr und 87.5—88.5°. Das monomere Isobutyraldol stellt eine nicht unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vor, die den Brechungsindex 1.4460 aufweist.

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.63, H 11.18. Gef. C 66.44, H 11.08.

Das Isobutyraldol ist im Gegensatz zu den meisten Aldolen ziemlich beständig. Es wird erst nach sehr langem Stehenlassen dickflüssig, der Brechungsexponent steigt nur ganz langsam an. Durch Spuren von HCl wird indes die Dimerisation wesentlich beschleunigt. Die Flüssigkeit wird viscos und scheidet allmählich krystallisiertes dimeres Isobutyraldol aus, das bei 107—110° unscharf schmilzt. Durch Destillation des Aldoxans IV bei 12 Torr ohne Zusatz von Adipinsäure wird nur wenig Isobutyraldehyd abgespalten und man muß sehr oft übertreiben, um ein einigermaßen reines Aldol zu erhalten.

p-Nitro-phenylhydrazon des Isobutyraldols: 0.05 g Isobutyraldol wurden in methylalkohol. Lösung mit 0.053 g *p*-Nitro-phenylhydrazin umgesetzt. Nach dem Zufügen von Wasser krystallisierte das Hydrazon in orangegelben Krystallen aus, die bei 115—115.5° schmolzen.

$C_{14}H_{21}O_3N_3$. Ber. C 60.19, H 7.58. Gef. C 60.33, H 7.60.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Isobutyraldols: 0.31 g Isobutyraldol in wenig Methylalkohol wurden zu einer methylalkohol. Lösung von 0.52 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid hinzugefügt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad trat ein Farbumschlag ein. Die Lösung wurde abgekühlt und mit wenig Wasser versetzt. Nach kurzem Kratzen schieden sich reichlich goldgelbe Krystalle des Dinitrophenylhydrazons aus. Nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser schmolz die Verbindung bei 108—109°.

$C_{14}H_{20}O_3N_4$. Ber. C 51.84, H 6.22. Gef. C 52.03, H 6.57.

Acetylprodukt des monomeren Isobutyraldols: 5 g monomeres Isobutyraldol in 10 ccm Pyridin wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 6 Stdn. wurde in der gewohnten Weise aufgearbeitet. Bei 1 Torr und 69—72° ging die Verbindung als leicht be-

wegliche, farblose Flüssigkeit über. Ausb. 5.8 g. Das Acetylprodukt des Aldoxans siedet höher (93—93.5°/0.9 Torr).

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.49, H 9.74, Mol.-Gew. 186.
Gef. „ 64.22, „ 9.81, „ 184 (Gefriermethode in Benzol).

p-Nitro-phenylhydrazon des Acetylisobutyraldols: 0.25 g Acetylisobutyraldol wurden mit einer 1-proz. salzsauren Lösung von 0.23 g *p*-Nitro-phenylhydrazin umgesetzt. Das ausgefallene *p*-Nitro-phenylhydrazon krystallisierte bald und schmolz nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 145°.

$C_{16}H_{23}O_4N_3$. Ber. C 59.79, H 7.21, Gef. C 59.89, H 7.35.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetylisobutyraldols: 0.2 g Acetylisobutyraldol wurden mit einer methyalkohol. Lösung von 0.29 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid umgesetzt. Durch Umlösen aus Methanol-Wasser hellgelbe Krystalle vom Schmp. 151°.

$C_{16}H_{22}O_6N_4$. Ber. C 52.45, H 6.05, Gef. C 52.69, H 6.33.

Die meisten Bearbeiter des Isobutyraldols haben zunächst nicht diesen Stoff in den Händen gehabt, sondern das Aldoxan erhalten. Dafür sprechen vor allem die viel zu hohen Siedepunkte, welche sie für das Isobutyraldol angegeben haben. M. Brauchbar¹³⁾ findet für dieses Aldol als Siedepunkt im „guten Vakuum“ 90—120°, L. Kohn¹⁷⁾ 96° bei 16 Torr, P. Herrmann¹⁸⁾ bestimmt Sdp.₁₀ 116.5—117.5°, F. M. A. Kriechbaum¹⁹⁾ Sdp.₁₅ 122—124°, W. Krestinski und F. Ssolodki¹²⁾ Sdp.₁₄ 118—120° und V. Grignard und Th. N. Iliesco¹¹⁾ Sdp.₁₄ 95—96° bzw. Sdp.₆ 79°. Die Angaben der letztgenannten Autoren stimmen mit unseren Ergebnissen ziemlich gut überein. Es ist aber sicher, daß mehrere der Autoren ziemlich reines Aldoxan oder ein Gemisch von Isobutyraldol und Aldoxan IV in ihren Destillaten hatten.

Überführung des 6-Oxy-2,4-dimethyl-1,3-dioxans (I) in Acetaldol: Zunächst wurde in der von uns⁶⁾ beschriebenen Weise das oben genannte Aldoxan erhalten und im 2-Torr-Vak. destilliert; n_D^{20} 1.4407.

Die Abspaltung von Acetaldehyd wird durch Zugabe von Adipinsäure wesentlich erleichtert. 20.1 g des Aldoxans I wurden unter Zugabe von 0.2 g Adipinsäure bei Wasserstrahlvak. und einer Badtemp. von 150° langsam destilliert. Das erreichte Vak. verschlechterte sich in dem Maße, als Acetaldehyd-Abspaltung erfolgte. Zuletzt destillierte das Aldol bei 61—64°/11 Torr über. Ausb. 12.26 g, d. s. 92% d. Theorie. Bei der Wiederholung der Destillation ging das Acetaldol bei 61—62°/11 Torr über.

Wenn man Acetaldol durch Destillation von reinem Paraldol im Wasserstrahlvak. gewinnt, das übergehende Produkt sogleich auf —80° abkühlt und hierauf sofort wieder unter Verwendung eines Vigreuxschen Siedeaufsatzes destilliert, so geht es bei 59—60°/10 Torr über. Als Brechungs-exponent für Acetaldol wurde gefunden n_D^{20} 1.4238. Die Dimerisation setzte sehr rasch ein, die Refraktion stieg schnell an, und nach 14 Stdn. wurde n_D^{20} 1.4642 erhalten.

¹⁷⁾ Monatsh. Chem. **21**, 95 [1900].

¹⁸⁾ Monatsh. Chem. **25**, 188 [1904].

¹⁹⁾ Monatsh. Chem. **25**, 261 [1904].