

$[\alpha]_D^{20} -41.4^{\circ}$  (3.628 g in 100ccm  $\text{CHCl}_3$ ). Das  $\Delta^{3-5-7}$ -Cholestatrien nach Eckhardt:  $[\alpha]_D^{20}$ :  $\pm 0^{\circ}$ . Die U.V.-Aufnahme wurde in  $1/10000$  mol. Lösung in absol. Äther aufgenommen.

Cholestan (IX): Hydriert man Cholestatrien in Eisessig-Äther-Gemisch mit Pt und Wasserstoff bei 2 atü, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute Cholestan. Aus Alkohol-Äther farblose Krystalle vom Schmp.  $80-80.5^{\circ}$ . Keine Färbung mit Tetranitromethan.

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$ . Ber. C 87.10, H 12.90. Gef. C 87.23, 87.07, H 13.06, 13.15.

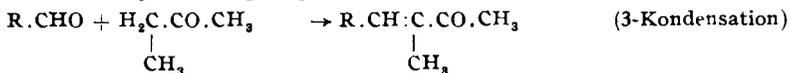
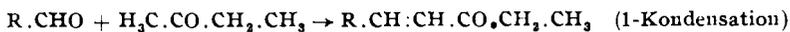
$[\alpha]_D^{20}$ :  $+28.18^{\circ}$  (1.8732 g in 100 ccm Chloroform). Nach Angaben von Charles Dorée und Vladimir A. Petrow<sup>16)</sup> schmilzt Cholestan bei  $80^{\circ}$  und zeigt eine opt. Drehung zwischen  $+24^{\circ}$  und  $+43^{\circ}$ . Die genannten Verfasser gaben eine opt. Drehung von  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+30.2^{\circ}$  an. Es dürfte somit unser Cholestan identisch mit dem schon bekannten Stoff sein.

### 31. Herbert Haeußler und Carl Brugger: Über die Kondensation von Butanon mit Aldehyden\*).

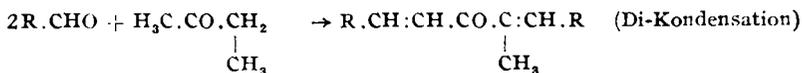
[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Technischen Hochschule Hannover.]  
(Eingegangen am 3. Januar 1944.)

Butanon wurde mit *p*-Methoxy-zimtaldehyd in alkalischer Lösung und mittels Chlorwasserstoffs kondensiert, um das Ausgangsmaterial für das *p*-Oxy-phenyl-heptanol-(3) oder das *p*-Oxy-phenyl-3-methyl-hexanol-(2) zu erhalten; diese Stoffe schienen uns wert, auf östrogene Wirksamkeit untersucht zu werden, da sie die knappste Zusammenstellung der funktionellen Gruppen des Oestradiols darstellen: Sie enthalten ein phenolisches Hydroxyl und eine sekundäre Alkoholgruppe, die durch 5 Kohlenstoffatome vom aromatischen Kern getrennt ist. Die Darstellung der Ausgangsstoffe verwies uns auf einige sowohl vom präparativen als auch vom theoretischen Standpunkt aus wichtige Fragen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Butanon vermag sich mit Aldehyden an seiner Methylgruppe oder seiner Methylengruppe zu kondensieren:



Man faßt in einigen Fällen die Vorstufen dieser Kondensate, die Ketole, in andern nur Stoffe, die durch Kondensation von zwei Molekülen Aldehyd mit einem Molekül Butanon entstanden sind:



Die Verknüpfungsart wird sowohl durch den zur Verwendung kommenden Aldehyd als auch durch das Kondensationsmittel bestimmt, wie die Tafel zeigt.

<sup>16)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 1129.

\*) C. Brugger, Diplom-Arbeit, Hannover 1943; vergl. Chemie 56, 249 [1943].

Tafel.

Mit Butanon kondensierter Aldehyd	Kondensationsmittel			
	Alkali		Chlorwasserstoff	
	Angriff des Butanons an			
	C	Schrift-tum	C	Schrift-tum
a) Benzaldehyd .....	1	1)	3	1) 2)
2-Oxy-benzaldehyd .....	1	2) 3)	3	2) 3) 11) 12)
4-Oxy-benzaldehyd .....	1	10)	3	3)
2-Methoxy-benzaldehyd .....			3	3) 12)
4-Methoxy-benzaldehyd .....	1	3) 10)	3	3) 12)
2.4-Dioxy-benzaldehyd .....			3	11)
2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd .....	1	10)		
3-Oxy-benzaldehyd .....			Di	2)
3-Methoxy-benzaldehyd .....			Di	2) 12)
3.4-Dioxy-benzaldehyd .....			Di	2)
3.4-Dimethoxy-benzaldehyd .....			Di	2)
2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd .....	1	10)		
4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd .....	1	9) 14)	Di	14)
2-Nitro-benzaldehyd .....			3	23)
3-Nitro-benzaldehyd .....			3	24)
4-Nitro-benzaldehyd .....			3	25)
2-Methyl-benzaldehyd .....	1	26)		
2-Oxy-naphthaldehyd-(1) .....			3	11)
$\beta$ -Cyclocitral .....	1	6)		
b) Dimethyl-acetaldehyd .....	1	22)		
Methyl-äthyl-acetaldehyd .....	1	21)		
Diäthyl-acetaldehyd .....	1	21)		
Äthyl-butyl-acetaldehyd .....	1	21)		
2.5-endo-Äthylen-cyclohexen-(3)-aldehyd .....	1	26)		
(1) $\alpha$ -Cyclocitral .....	1	6)		
c) Citral .....	1 + 3	4) 5) 7)		
d) Formaldehyd .....	3	14) 15) 16)		
Acetaldehyd .....	3	17) 17)	3	16)
Propionaldehyd .....	3	22)		
n-Butyraldehyd .....	3	17) 19) 20)	3	18)
n-Valeraldehyd .....	3	22)		
n-Heptylaldehyd .....	3	22)		
e) Furfurol .....	3	20)		

1) C. Harries u. G. H. Müller, B. **35**, 966 [1902].

2) M. T. Bogert u. D. Davidson, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 334 [1932].

3) K. Iwamoto, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 51 [1927] (zit. nach C. **1927** I, 2730).

4) H. Hibbert u. L. T. Cannon, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 119 [1924].

5) H. Köster, Journ. prakt. Chem. [2] **148**, 249 [1935].

6) Nach Dtsch. Reichs-Pat. 135 758 und 150 827 wäre beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclocitral ein Gemisch von 1- und 3-Kondensat zu verzeichnen. Auf eine diesbezügliche Anfrage teilte Hr. Dr. H. Köster, Holzminden, freundlicherweise mit, daß er bei der Kondensation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclocitral mit Butanon mittels Natriumalkoholats nur 1-Kondensat nachweisen konnte. Dies wurde in obiger Aufstellung bereits berücksichtigt.

7) G. W. Pope u. M. T. Bogert, Journ. org. Chemistry **2**, 276 [1937], finden nur 1-Kondensat.

Die Abhängigkeit vom Kondensationsmittel zeigte Harries, die Abhängigkeit vom Aldehyd trat insbesondere durch die Arbeiten von Iwamoto, von Powell und von Thoms zutage.

Die Tafel gibt eine Zusammenstellung desjenigen Schrifttums über die Kondensation von Butanon mit Aldehyden, dessen Angaben über den Bau der entstehenden Stoffe begründet erscheinen<sup>80)</sup>. Die Befunde sind so auffällig leicht zu ordnen, daß es scheint, als ob folgende Abhängigkeitsverhältnisse in dem System Butanon—Aldehyd—Kondensationsmittel angenommen werden dürften:

1) Bei der Kondensation mittels Alkalis hängt die Verknüpfungsort von der Gruppe ab, die in  $\alpha$ -Stellung zur Aldehydgruppe steht, und zwar liefern die Aldehyde

- a) mit einem quartären Kohlenstoffatom  $\equiv\text{C}\cdot\text{CHO}$  (wie die Benzaldehyde und das  $\beta$ -Cyclocitral) 1-Kondensate (Ausnahme: Furfurol),
- b) mit einer Methingruppe  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$  (wie die Dialkylacetaldehyde und das  $\alpha$ -Cyclocitral) ebenfalls 1-Kondensate,

- 8) H. Decker u. Th. v. Fellenberg, A. **364**, 23, 26 [1909].
- 9) A. McGookin u. D. J. Sinclair, Journ. chem. Soc. London **127**, 2539 [1925].
- 10) A. McGookin u. D. J. Sinclair, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1170.
- 11) W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 179 [1924], fassen bei üblichem Arbeiten nur Di-Kondensat.
- 12) S. Ch. De, Quarterly Journ. Indian chem. Soc. **4**, 137 [1927] (zit. nach C. **1927** II, 1701).
- 13) E. H. Woodruff u. Th. W. Conger, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 465 [1938].
- 14) Amer. Pat. 981 668.      15) Dtsch. Reichs-Pat. 223 207.
- 16) G. Morgan, H. J. L. Megson u. K. W. Pepper, Chem. and Ind. **57**, 885 [1938].
- 17) L. P. Kyrides, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3431 [1933].
- 18) L. E. Hinkel, E. E. Ayling, J. F. J. Dippy u. T. H. Angel, Journ. chem. Soc. London **1931**, 814.
- 19) S. G. Powell, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2514 [1924].
- 20) S. G. Powell, H. C. Murray u. M. M. Baldwin, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1153 [1933].
- 21) S. G. Powell u. M. M. Baldwin, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1871 [1936].
- 22) S. G. Powell u. D. A. Ballard, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1914 [1938].
- 23) H. Thoms u. H. Kahre, Arch. Pharmaz. **263**, 241 [1925].
- 24) J. Ichikawa, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univers. **14**, 127 [1925] (zit. nach C. **1925** II, 1744).
- 25) J. Harvey, I. M. Heilbronn u. D. G. Wilkinson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 423.      26) Dtsch. Reichs-Pat. 545 398.
- 27) J. Salkind, Journ. russ. phys. chem. Ges. **37**, 486 [1905] (zit. nach C. **1905** II, 752).
- 28) G. Heller, H. Lauth u. A. Buchwaldt, B. **55**, 483 [1922] (mit Schwefelsäure).
- 29) I. Kasiwagi, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 310 [1927] (zit. nach C. **1928** I, 689).
- 30) Nach dem Engl. Pat. 471 483 soll 2,4-Dimethyl-pentanal 3-Kondensat und nach dem Franz. Pat. 626 729 *n*-Butyraldehyd 1-Kondensat geben, doch werden diese Formulierungen ohne Beweis gebracht. — W. W. Tschelinzew u. G. J. Kusnetzowa (Journ. Chim. gen. [russ.] **9** (71), 1858 [1939]; s. C. **1940** I, 2948) nehmen an, daß die bei der Kondensation von Crotonaldehyd und von Furylacrolein mit Butanon in alkal. Lösung entstehenden Stoffe 3-Kondensate sind.

- c) mit einer Methingruppe =CH.CHO (wie das Citral) ein Gemisch von 1- und 3-Kondensat,  
 d) mit einer Methylengruppe —CH<sub>2</sub>.CHO (wie Acetaldehyd und die Monoalkylacetaldehyde) 3-Kondensate, Formaldehyd liefert ebenfalls 3-Kondensat,

2) bei der Kondensation mittels Chlorwasserstoffs tritt 3-Kondensation ein, wobei zu bemerken ist, daß von den *m*-Oxy- und *m*-Methoxybenzaldehyden stets 2 Mol. mit 1 Mol. Butanon reagieren, also ein Dikondensat entsteht und die *o*-substituierten im allgemeinen ebenfalls Dikondensate und nur unter besonderen Arbeitsbedingungen Monokondensate liefern.

Wir beobachteten, daß die bisherigen Versuche die Annahme einer derartigen Ordnung noch nicht sicher zulassen und daß offenbar einige der Stoffpaare erneut bearbeitet werden müssen<sup>8)</sup>, ehe eine Erklärung dieser Kondensation möglich ist<sup>9)</sup>; denn wir fanden, daß sich der von uns untersuchte Zimtaldehyd und *p*-Methoxy-zimtaldehyd nicht zwanglos in die Übersicht einordnen lassen. Zimtaldehyd wäre am ehesten mit dem Citral, dem Dimethylacetaldehyd oder dem Benzaldehyd, am wenigsten mit dem Acetaldehyd zu vergleichen; zu erwarten wäre also bei Verwendung alkalischer Mittel 1-Kondensat oder ein Gemisch von 1- und 3-Kondensat. Fassen konnten wir bisher auffälligerweise nur 3-Kondensat.

Zimtaldehyd und *p*-Methoxy-zimtaldehyd bilden mit Butanon sowohl mittels Alkalis als auch mittels Chlorwasserstoffs 3-Methyl-6-phenyl-hexadienon-(2) und 3-Methyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-hexadienon-(2). Beide Stoffe wurden als fast weiße Krystalle vom Schmp. 71—72° bzw. 91—92° erhalten. Die Semicarbazone schmelzen bei 229—231° bzw. 217—219°, die Phenylhydrazone bei 167—170° bzw. 156—158°. Mischungen der mittels Alkalis und der mittels Chlorwasserstoffs gewonnenen Kondensate, ihrer Semicarbazone und ihrer Phenylhydrazone zeigen keine Schmelzpunktserniedrigung, was bereits auf das Vorliegen von 3-Kondensat hinweist, da bei allen bisher untersuchten Aldehyden mittels Chlorwasserstoffs stets 3-Kondensation eintritt. Bei der Oxydation der beiden mittels Alkalis oder Chlorwasserstoffs aus Zimtaldehyd und Butanon bereiteten Cinnamyliden-butanone mit Hypochlorit erwies sich ihre Konstitution und Identität: Es entstehen zwei Säuren der gleichen Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, beide schmelzen bei 157—159°, übereinstimmend mit den Angaben des Schrifttums für die 1-Methyl-4-phenyl-butadien-(1,3)-carbonsäure-(1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:C(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H<sup>32)</sup> <sup>33)</sup> (hochschmelzende Form) und weder ihr Gemisch untereinander noch ihr Gemisch mit  $\alpha$ -Cinnamal-propionsäure, die nach der Arbeitsweise von Reformatzki hergestellt wurde, zeigt Schmelzpunktserniedrigung. Die  $\alpha$ -Cinnamal-propionsäure ist offenbar nach der Beziehung



<sup>8)</sup> T. Voitila (Fjäder), Suomen Kemistilehti 9 B, 30 [1936] (zit. nach C. 1937 I, 4629), versucht den Unterschied zwischen der Kondensation des Butanons mittels Alkalis und mittels Chlorwasserstoffs mit Hilfe des Enolisierungsvermögens zu erklären. Dies läßt sich auf die Unterschiede innerhalb der Reihe der Aldehyde offenbar nicht widerspruchsfrei übertragen.

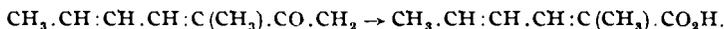
<sup>9)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. London 81, 406 [1877].

<sup>32)</sup> Vergl. McLeod, Amer. chem. Journ. 44, 341 [1910].

aus 3-Cinnamal-butanon entstanden; 1-Kondensat wäre zur Bildung dieser Säure nicht befähigt. Die untersuchten Cinnamalbutanone und *p*-Methoxycinnamal-butanone geben Jodoform.

Bei der Destillation des mittels wäßriger Natronlauge hergestellten Kondensats fällt ein Öl an, das nicht krystallisiert. Möglicherweise ist es identisch mit dem Öl, das sich bildet, wenn man die gelbe Masse destilliert, die nach M. Scholz<sup>34)</sup> bei der Kondensation von Zimtaldehyd und Butanon mittels Natriumäthylats entsteht. Diese gelbe Masse schmilzt unscharf bei 108—110° und besitzt die Summenformel C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie tatsächlich das 1-Phenylheptadien-(1.3)-on-(5), also das 1-Kondensat, darstellt, als das sie, ohne daß die Konstitution bewiesen wäre, registriert worden ist<sup>35)</sup>.

W. W. Tschelinzew und G. J. Kusnetzowa<sup>36)</sup> sprechen mit Recht das alkalisch hergestellte Kondensat aus Crotonaldehyd und Butanon als 3-Methylheptadienon-(2) an. Bei der Oxydation dieses Öles mit Hypochlorit erhielten wir  $\alpha$ -Methylsorbinsäure, die mit einer auf anderem Wege<sup>36)</sup> hergestellten keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Ihr Auftreten klärt den Bau des Ausgangsstoffes auf Grund der Beziehung



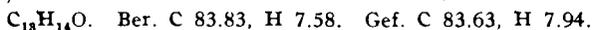
Ob man verallgemeinernd sagen kann, daß bei alkalischer Kondensation von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden mit Butanon mindestens 3-Kondensat entsteht, soll an weiteren Beispielen geprüft werden.

Der Staatlichen Kulturfondsverwaltung Hannover und der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch die Gewährung von Mitteln.

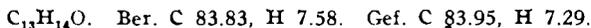
### Beschreibung der Versuche.

#### Kondensation von Butanon und Zimtaldehyd zu 3-Methyl-6-phenyl-hexadienon-(2).

a) Kondensation durch Alkali: 100 ccm Zimtaldehyd wurden in 300 ccm Butanon gelöst und innerhalb 24 Stdn. unter Rühren bei Zimmertemp. zu der Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 2700 ccm Wasser und 375 ccm Äthanol gegeben. Die entstandenen Krystalle wurden abfiltriert und das Öl im Vak. destilliert. Die Hauptmenge ging bei 188—190°/20 mm über und krystallisierte fast vollständig. Rohausb. 44%, Schmp. 71—72° (aus Äthanol).



b) Kondensation durch Chlorwasserstoff: In die ständig bei 0° gehaltene Mischung von 125 ccm Butanon und 133 ccm Zimtaldehyd wurde 4 Stdn. lebhaft trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der tiefdunkle Krystallbrei zuerst in Äther aufgenommen, dann mit Wasser gewaschen. Die Hauptmenge destillierte bei 188—190°/20 mm. Rohausb. an Krystallen 63%, Schmp. 71—72° (aus Äthanol).



<sup>34)</sup> M. Scholz, B. **29**, 614 [1896].

<sup>35)</sup> Beilsteins Handb. d. org. Chemie, Bd. VII, S. 391 [1925].

<sup>36)</sup> W. Jaworski u. S. Reformatzki, B. **35**, 3639 [1902]; K. v. Auwers u. J. Heyna, A. **434**, 157 [1924].

Mischschmp. von Cinnamalbutanon (a) und Cinnamalbutanon (b) 71—72°.

Die Semicarbazone wurden aus der 200-fachen Menge Methanol mehrfach umkrystallisiert. Semicarbazon (a) Schmp. 229—231°, Semicarbazon (b) Schmp. 228—231°, Mischschmp. 229—232°.

$C_{14}H_{17}ON_3$ . Ber. C 69.11, H 7.04, N 17.27.

Gef. Semicarbazon (a): C 69.53, H 6.99, N 17.56.

„ (b): „ 69.42, „ 7.21, „ 17.53.

Die Phenylhydrazone wurden aus der 50-fachen Menge Äthanol mehrfach umkrystallisiert. Phenylhydrazon (a) Schmp. 167—170°, Phenylhydrazon (b) Schmp. 167—170°, Mischschmp. 167—170°.

$C_{19}H_{20}N_2$ . Ber. C 82.57, H 7.30, N 10.14.

Gef. Phenylhydrazon (a): C 82.89, H 7.44, N 10.70.

„ (b): „ 82.90, „ 7.53, „ 10.21.

Jodoformprobe: Unter ständiger Kühlung auf 0° wurde die Lösung von 2 g Jod in 15 ccm Methanol mit 50 ccm 0.5-n. NaOH und dann mit 0.200 g Cinnamalbutanon in 5 ccm Methanol versetzt. Nach 24 Stdn. hatten sich aus dem Cinnamalbutanon (a) 0.23 g, aus dem Cinnamalbutanon (b) 0.21 g gelbe Krystalle gebildet. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Methanol beide bei 118—119° wie Jodoform. Im Leerversuch wurde kein Jodoform ausgeschieden.

Oxydation des Cinnamalbutanons zur 1-Methyl-4-phenylbutadien-(1.3)-carbonsäure-(1): Unter ständiger Kühlung auf 0° wurde unter Rühren die in der Kälte bereitete Lösung von 40 g Natriumhydroxyd und 10 g Chlor in 100 ccm Wasser zu der Lösung von 18.6 g Cinnamalbutanon in 200 ccm Alkohol in 15 Min. gegeben und 2 Stdn. weitergerührt. Das ausgeschiedene Salz wurde in 300 ccm Wasser heiß gelöst und in verd. Schwefelsäure filtriert. Es schied sich 10.3 g rohe Säure aus. Nach dem Umkrystallisieren aus 75-proz. Essigsäure schmolz die Säure aus dem Cinnamalbutanon (a) bei 157—159°, die aus dem Cinnamalbutanon (b) bei 158—160°, Mischschmp. 158—160°.

$C_{12}H_{14}O_2$ . Ber. C 76.57, H 6.43.

Gef. Cinnamal-propionsäure (a): C 76.48, H 6.42.

„ (b): „ 76.81, „ 6.26.

Der Mischschmelzpunkt mit  $\alpha$ -Cinnamal-propionsäure, die durch Stehenlassen ihres aus Zimtaldehyd, Brompropionsäureäthylester und Zink erhaltenen Esters in alkohol. Natronlauge hergestellt wurde und die bei 159° schmolz, liegt bei 159°.

Hydrierung des Cinnamalbutanons zum 3-Methyl-6-phenylhexanon-(2): 20.9 g Cinnamalbutanon wurde in 200 ccm Äthanol gelöst und mit 1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator bei Zimmertemp. und 3.4 atü in  $\frac{3}{4}$  Stdn. hydriert. Wasserstoffaufnahme und Ausbeute entsprachen der Theorie. Das gesättigte Keton wurde im Vak. destilliert. Sdp.<sub>6</sub> 130—131°.

$C_{13}H_{18}O$ . Ber. C 82.06, H 9.54. Gef. C 82.31, H 9.32.

Das aus wenig 75-proz. Methanol umkrystallisierte Semicarbazon schmolz bei 95—97°.

$C_{14}H_{21}ON_3$ . Ber. C 67.98, H 8.56, N 16.99. Gef. C 68.14, H 8.82, N 17.21.

Hydrierung des Cinnamalbutanons zum 3-Methyl-6-phenylhexanol-(2): 13.1 g Cinnamalbutanon wurden in 200 ccm Äthanol gelöst und mit 1 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator bei Zimmertemp. und 3.4 atü

in 5 Stdn. hydriert. Wasserstoffaufnahme und Ausbeute entsprachen der Theorie. Sdp.<sub>2</sub> 120—121°.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 81.19, H 10.49. Gef. C 81.13, H 10.75.

Kondensation von Butanon und *p*-Methoxy-zimtaldehyd  
zu 3-Methyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-hexadienon-(2).

a) Kondensation durch Alkali: 48.9 g *p*-Methoxy-zimtaldehyd wurden in 150 ccm Butanon gelöst und unter Rühren zu der Lösung von 8 g Natriumhydroxyd in 1000 ccm Wasser und 150 ccm Äthanol gegeben. Nach 24 Stdn. wurde ausgeäthert. Bei 5—6 mm wurde die Fraktion von 205—208° aufgefangen, Rohausb. an Krystallen 25%, Schmp. 91—92° (aus Äthanol).

b) Kondensation durch Chlorwasserstoff: 16.3 g *p*-Methoxy-zimtaldehyd wurden in 45 ccm Butanon gelöst und unter ständiger Kühlung auf 0° trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die tiefgefärbte Krystallmasse stand 20 Stdn., wurde zuerst in Äther aufgenommen und dann mit Wasser gewaschen. Die Hauptmenge ging bei 198—202°/5 mm über, Rohausb. an Krystallen 67%, Schmp. 91—92° (aus Äthanol).

Mischschmp. der beiden Kondensate 91—92°.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.75, H 7.46.

Gef. *p*-Methoxy-cinnamal-butanon (a): C 77.50, H 7.70.

(b): „ 77.72, „ 7.50.

Die Semicarbazone der beiden Kondensate schmolzen bei 217—219° bzw. 216—218°, Mischschmp. 216—218°.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.91, H 7.01, N 15.38.

Gef. Semicarbazon (a): C 66.09, H 7.32, N 15.36.

„ (b): „ 65.65, H 7.01, N 15.39.

Die Phenylhydrazone der beiden Kondensate schmolzen bei 156 bis 158° bzw. 156—158°, Mischschmp. 156—158°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 78.40, H 7.24, N 9.14.

Gef. Phenylhydrazone (a): C 77.92, H 7.26, N 9.30.

„ (b): „ 78.24, „ 7.28, „ 9.30.

Jodoformprobe: Bei der Oxydation des in Dioxan gelösten Ketons mit Hypojodit wurden für 0.02008 g *p*-Methoxy-cinnamal-butanon (a) 5.50 ccm statt theoret. 5.65 ccm *n*<sub>10</sub>-Jod und für 0.02056 g *p*-Methoxy-cinnamal-butanon (b) 5.75 ccm statt theoret. 5.74 ccm *n*<sub>10</sub>-Jod verbraucht.

Kondensation von Butanon mit Crotonaldehyd zu 3-Methylheptadien-(3.5)-on-(2) und dessen Oxydation mit Hypochlorit zu  $\alpha$ -Methyl-sorbinsäure.

Die Lösung von 70 g Crotonaldehyd, 100 g Butanon und 10 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser wurde nach 48-stdg. Stehenlassen ausgeäthert. Die bei 80—90°/10 mm siedende Fraktion des vom Äther befreiten Auszuges wurde in 50 ccm Äthanol gelöst und in der Kälte mit Hypochloritlösung versetzt. Am nächsten Tag wurde das Natriumchlorid abfiltriert und der Alkohol im Vak. entfernt. Der nach dem Ansäuern ausgefallene Niederschlag schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser bei 93—95°. Der Mischschmelzpunkt mit  $\alpha$ -Methyl-sorbinsäure, die aus Crotonaldehyd,  $\alpha$ -Brom-propionsäureester und Zink<sup>35)</sup> hergestellt wurde und die ebenfalls bei 93—95° schmolz, lag bei 93—95°.