

**65. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund:
Zur Kenntnis der Aldoxane (XII. Mitteil. über Derivate des Aldols
und des Crotonaldehyds).**

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 1. April 1944.)

Wie wir in unseren letzten Arbeiten gezeigt haben, spielen Verbindungen von Aldoxanstruktur auf dem Gebiet der Aldole eine Rolle. So besitzen die dimeren Formen der Aldole aldolanartigen Bau, der zum erstenmal von E. Späth und H. Schmid¹⁾ am Paralldol erkannt und eindeutig bewiesen worden ist. Die bei der Aldol-Kondensation nach den üblichen Methoden erhaltenen „Aldole“ stellen in der Regel nicht die reinen Aldole vor, sondern enthalten in wechselnder Menge aldolanartig aufgebaute Anlagerungsprodukte der Ausgangsaldehyde an die gebildeten Aldole²⁾. Dieser Befund schaffte Klarheit in den Ausbeuteverhältnissen bei der Darstellung der Aldole und machte die z. T. stark von einander abweichenden Angaben der verschiedenen Autoren über die physikalischen Konstanten der Aldole verständlich. Ferner konnten noch zwei lange bekannte Verbindungen, das von A. Wurtz durch weitergehende Kondensation des Acetaldehyds gewonnene (dimere) Dialdan³⁾ und das von J. Stritar aufgefundene Kondensationsprodukt⁴⁾ von 2 Mol. Isobutyraldehyd mit 1 Mol. Benzaldehyd als Stoffe von Aldoxanstruktur erkannt werden.

Die Aldoxane können durch thermische Zersetzung in ihre Komponenten gespalten werden, ein Vorgang, der durch Katalysatoren, so durch Adipinsäure, günstig beeinflusst wird. Eine zweite Spaltungsmöglichkeit der Aldoxane bietet die Tatsache, daß sich in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Aldoxan und seinen Komponenten einstellt. Ist der eine Bestandteil, z. B. der einfache Aldehyd, leicht flüchtig, so kann er durch einen inerten Gasstrom ausgetrieben werden. Dieses Verfahrens bedienen wir uns bei der Beurteilung der Zusammensetzung der Aldoxane.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit Aldoxanen, die aus einfachen Aldehyden und Aldolen aufgebaut sind und die allgemeine Formel I besitzen. Vertreter dieser Körperklasse haben wir bereits früher erhalten, z. B. im Additionsprodukt von Acetaldehyd an Acetalldol (II) das auch bei der Darstellung des Acetalldols zumeist auftritt. Wenn einfache Aldehyde mit monomeren Aldolen reagieren, so kann man zunächst zwei Reaktionsvorgänge erwarten: Einerseits addiert sich der einfache Aldehyd an das monomere Aldol unter Bildung einer aldolanartigen Verbindung von der Formel I, andererseits treten zwei Molekel des monomeren Aldols unter Bildung dimerer Formen von aldolanartigem Aufbau zusammen, wie es im Falle des Auftretens des Paralldols zu beobachten ist. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt von der Geschwindigkeit der beiden Vorgänge ab. Für die Bildung der im vorliegenden Falle interessierenden Verbindungen ist es wichtig, daß die Addition der einfachen Aldehyde an die monomeren Aldole mit wesentlich größerer Geschwindigkeit abläuft als die Dimerisierung der verwendeten monomeren Aldole. Ist die letztere Reaktion die vorherrschende,

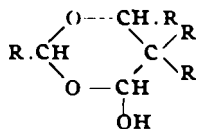
¹⁾ B. **74**, 859 [1941].

²⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. **76**, 1196 [1943].

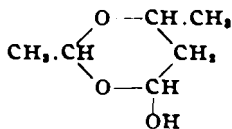
³⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. **76**, 722 [1943].

⁴⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Altmann, B. **76**, 513 [1943].

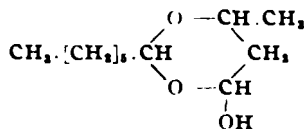
so wird es zu einer merklichen Bildung der Aldoxane der allgemeinen Formel I kaum kommen.



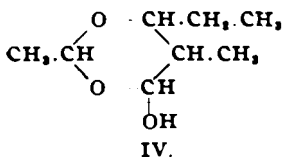
I. R = H oder Alkyl.



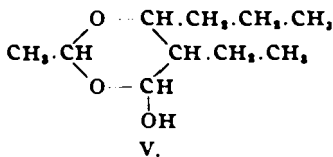
II.



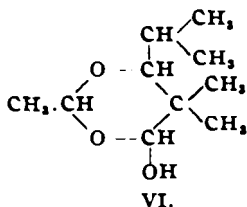
III.



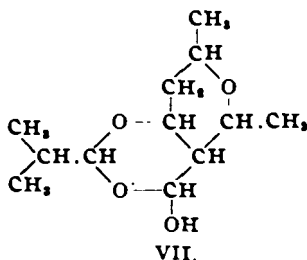
IV.



V.



VI.



VII.

Die Reindarstellung der Aldoxane von der Formel I ist, wenn sie nicht kristallisiert erhalten werden, zumeist eine schwierige, in vielen Fällen sogar unlösliche Aufgabe. Manchmal ist die Gewinnung eines teilweise reinen Produktes durch Destillation im 1-Torr-Vakuum möglich. Besser kommt man zum Ziele, wenn man diese Aldoxane in unreiner Form der Acetylierung oder Benzoylierung unterzieht. Die Acylverbindungen sind thermisch weitaus stabiler und können durch Destillation in den meisten Fällen von Begleitstoffen abgetrennt werden. Die Überführung in die Acetylprodukte ist dann von besonderer Bedeutung, wenn die Isolierung der einigermaßen reinen Aldoxane nicht gelingt und wenn diese Stoffe nur in kleinerer Menge im Reaktionsgemisch vorhanden sind.

Der zur Darstellung dieser Aldoxane verwendete Arbeitsgang war der folgende: Einfache Aldehyde wurden mit monomeren Aldolen vermischt und einige Stunden oder Tage stehen gelassen, um die Addition der Komponenten herbeizuführen. Die einfachen Aldehyde wurden häufig im Überschuß angewendet. Bisweilen haben wir auch die Anlagerungsreaktion durch Erhitzen der dimeren Aldole mit den einfachen Aldehyden im Bombenrohr bei 100° vorgenommen. Lag der Siedepunkt des zu erwartenden Aldoxans genügend tief, so konnte man versuchen, das gebildete Reaktionsprodukt im 1-Torr-Vakuum überzutreiben. Das erhaltene Destillat war in der Regel nicht völlig rein, sondern enthielt durch teilweise Abspaltung des einfachen Aldehyds kleinere oder größere Mengen von Fremdstoffen beigemischt. Die Zusammensetzung dieser Destillate wurde durch die Bestimmung des einfachen Aldehyds,

die entsprechend unseren Angaben⁵⁾ durchgeführt wurde, ermittelt. In den meisten Fällen mußte aber zur Acetylierung geschritten werden, um das gebildete Aldoxan in Form eines definierten Derivates rein abzuscheiden oder um das Entstehen dieses Stoffes überhaupt festzustellen.

In dieser Untersuchung haben wir Propion-, *n*-Butyr-, Isobutyryl-, Isovaler- und *n*-Heptyl-Aldehyd (III) an monomeres Acetaldol angelagert, ferner Acetaldehyd an Propionaldol, *n*-Butyraldol und Isobutyraldol (IV—VI) addiert und schließlich Propionaldehyd, *n*-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd (VII) mit Dialdan vereinigt.

Eine besondere Stellung nimmt das Aldoxan aus Formaldehyd und Acetaldol, das 6-Oxy-4-methyl-1.3-dioxan, ein, das den Grundkörper der aus einfachen Aldehyden und Acetaldol erhältlichen Aldoxane vorstellt. Bei seiner Darstellung waren allerdings Schwierigkeiten zu befürchten, da dem Formaldehyd bekanntlich eine sehr große Kondensationsfähigkeit zukommt. Es war daher zunächst fraglich, ob die Neigung zur Aldoxanbildung nicht gegen andersartig verlaufende Reaktionen zurückstehen würde. Wir ließen eine ätherische Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt, die wir durch Ausschütteln einer mit Kochsalz gesättigten, frisch destillierten, wäßrigen Formaldehydlösung erhalten hatten, auf monomeres Acetaldol einwirken. Nach 1-tägigem Stehenlassen wurde im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht und die Analyse der Komponenten vorgenommen. Hierfür wurde in der von uns beschriebenen Weise das erhaltene Produkt in 2-proz. Salzsäure auf 50° erhitzt. Während der aus dem Aldol entstandene Crotonaldehyd durch einen N₂-Strom übergetrieben und als Crotonaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon bestimmt wurde, blieb der meiste Formaldehyd in den wäßrigen Lösungen zurück und wurde gleichfalls als *p*-Nitro-phenylhydrazon identifiziert. Beide *p*-Nitro-phenylhydrazone waren zunächst nicht rein, konnten aber durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum gereinigt und durch Mischschmelzpunkt erkannt werden. Zur besseren Charakterisierung dieses Aldoxans acetylierten wir das Rohprodukt mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Durch fraktionierte Destillation erhielten wir das bei 59—60°/0.8 Torr siedende 6-Acetoxy-4-methyl-1.3-dioxan in reiner Form. Auch bei dieser Verbindung konnten durch Spaltung mit 2-proz. Salzsäure die *p*-Nitro-phenylhydrazone des Form- und Crotonaldehyds gewonnen werden. Die Mol.-Gew.-Bestimmung und die Analysenzahlen stellten das Vorhandensein des erwarteten Stoffes sicher. Übrigens haben wir die Darstellung etwas vereinfacht: Paralдол und Paraformaldehyd wurden durch Erhitzen auf 100° zur Reaktion gebracht. Durch Acetylieren des Rohproduktes erhielten wir gleichfalls das beschriebene 6-Acetoxy-4-methyl-1.3-dioxan.

Schließlich haben wir auch das Verhalten des von uns in seiner Struktur aufgeklärten Dialdans gegenüber einigen Aldehyden untersucht. Das Dialdan verhält sich in seinen Eigenschaften wie ein dimeres Aldol. Demnach war zu erwarten, daß es mit Aldehyden unter Bildung von Verbindungen von Aldoxanstruktur reagieren werde. In unserer Arbeit über das Dialdan haben wir bereits das Additionsprodukt des Acetaldehyds an das monomere Dialdan dargestellt. In der vorliegenden Untersuchung haben wir auch andere Aldehyde und zwar Propionaldehyd, *n*-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd an Dialdan addiert. In allen Fällen erhielten wir kristallisierte Aldoxane, von denen das

⁵⁾ E. Späth, R. Lorenz u. E. Freund, B. 76, 58 [1943].

Anlagerungsprodukt des Isobutyraldehyds an das monomere Dialdan durch die Formel VII wiedergegeben ist.

Die Acetylprodukte der dargestellten Aldoxane sind farblose, charakteristisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die weitaus beständiger sind als die Aldoxane selbst. Einige Benzoylprodukte konnten sogar kristallisiert erhalten werden. So schmolz das Benzoat des Aldoxans aus Propionaldehyd und Acetaldol bei 46.5—47.5°, das Benzoylderivat des 6-Oxy-4-methyl-2-isopropyl-1.3-dioxans wurde bei 66.5—67.5° flüssig.

Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung der Siedepunkte und der Brechungsexponenten der dargestellten Aldoxanacetate.

Aldoxanacetate	Siedepunkte	n_D^{20}
6-Acetoxy-4-methyl-1.3-dioxan	Sdp. _{0.8} = 59—60°	1.4306
6-Acetoxy-4-methyl-2-äthyl-1.3-dioxan	Sdp. _{1.3} = 67—68°	1.4320
6-Acetoxy-4-methyl-2- <i>n</i> -propyl-1.3-dioxan	Sdp. _{1.2} = 81.5—82.5°	1.4330
6-Acetoxy-4-methyl-2-isopropyl-1.3-dioxan	Sdp. _{0.9} = 64.5—65.5°	1.4305
6-Acetoxy-4-methyl-2- <i>n</i> -hexyl-1.3-dioxan	Sdp. _{1.2} = 114—115°	1.4400
6-Acetoxy-2.5-dimethyl-4-äthyl-1.3-dioxan	Sdp. ₁ = 69—70°	1.4350
6-Acetoxy-2-methyl-5-äthyl-4- <i>n</i> -propyl-1.3-dioxan	Sdp. _{0.4} = 77—78°	1.4388
6-Acetoxy-2-methyl-5.5-dimethyl-4-isopropyl-1.3-dioxan	Sdp. _{0.3} = 62—63°	1.4389

Beim Versuch, aromatische Aldehyde z. B. Benzaldehyd, an monomeres Acetaldol anzulagern, wurde wohl nach erfolgter Acetylierung eine sehr kleine Menge eines Reaktionsproduktes erhalten, in welchem nach dem Siedepunkt das Acetylderivat des erwarteten Aldoxans vorliegen konnte. Da aber die Verbindung nicht kristallisiert erhalten wurde und die Analysen nicht genau stimmten, konnte keine verlässliche Aussage gemacht werden. Jedenfalls scheinen die aromatischen Aldehyde zur Bildung von Aldoxanen nicht besonders geeignet zu sein.

Dagegen dürfte die Addition von aliphatischen Aldehyden an aromatisch-aliphatische Aldole, z. B. an die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ ziemlich glatt verlaufen, wie wir an der leichten Bildung der Stritarschen Verbindung beobachtet haben.

Übrigens haben wir den Eindruck, daß es auch aliphatische Aldehyde gibt, welche sich nur in untergeordneter Weise an monomere aliphatische Aldole addieren. So haben wir bei der Einwirkung von Crotonaldehyd auf monomeres Acetaldol kein Entstehen eines Aldoxans feststellen können.

Beschreibung der Versuche.

6-Acetoxy-4-methyl-1.3-dioxan, Aldoxan aus Formaldehyd und Acetaldol.

Zunächst haben wir eine äther. Lösung von Formaldehyd in der Weise bereitet, daß wir käufliches Formalin unter 743 Torr destillierten, die Fraktion vom Siedepunkt 98—100° gesondert auffingen, mit Äther übergossen, die wäbr. Lösung mit NaCl sättigten und sodann längere Zeit mit dem Äther schüttelten. Diese äther. Lösung wurde mit NaCl getrocknet, klar filtriert und durch Titration ein Gehalt von 3.8% CH_2O festgestellt.

Zur Darstellung des Aldoxans wurden 5.06 g monomeres Acetaldol mit 200 ccm 3.8-proz. äther. Formaldehyd-Lösung versetzt und 24 Stdn. bei 18° stehen gelassen. Nun wurden der Äther und sonstige leicht flüchtige Bestandteile bei 10 Torr und 30—40° Badtemperatur vertrieben. Hierauf wurde bei 1 Torr auf 30—40° erwärmt, bis im wesentlichen Gewichtskonstanz erreicht war. Dieses Rohprodukt wurde mit 6 ccm absol. Pyridin und 6 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Das isolierte Acetat destillierte nach wiederholter Fraktionierung bei 1.1 Torr und 61—62°. n_D^{20} 1.4306.

Bei einem zweiten Versuch wurden 20 g Paraldol mit 15 g Paraformaldehyd im Bombenrohr 20 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Sodann wurde mit Äther aufgenommen, klar filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand zur Gewichtskonstanz gebracht. 10 g des erhaltenen Rohproduktes wurden mit 18 ccm Essigsäureanhydrid und 18 ccm wasserfreiem Pyridin acetyliert. Bei der fraktionierten Destillation mit dem Vigreuxschen Siedeaufsatz wurden 2.6 g des bei 0.8 Torr und 59—60° siedenden Acetates erhalten. n_D^{20} 1.4306.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.49, H 7.55. Gef. C 52.16, H 7.54.
0.3358 g Subst. in 20.68 g Dioxan: $\Delta = 0.493^\circ$ (kryoskop.).
Ber. Mol.-Gew. 160. Gef. Mol.-Gew. 159.

Zur Bestimmung der Komponenten des Aldoxans wurden 0.0312 g des zur Gewichtskonstanz gebrachten Rohaldoxans im Stritarschen Methoxylbestimmungsapparat mit 10 ccm 2-proz. Salzsäure bei 50° zersetzt. Der aus dem Aldol gebildete Crotonaldehyd wurde durch einen N_2 -Strom nach Passieren des mit Wasser beschickten Wäschers in die Vorlage übergetrieben und als *p*-Nitro-phenylhydrazon bestimmt. Dieser Stoff sublimierte im Hochvak. bei 0.01 Torr und 150—160° (Luftbad) und wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie Analyse identifiziert.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 58.52, H 5.40. Gef. C 58.58, H 5.31.

Der im Zersetzungskölbchen und im Wäscher im wesentlichen zurückgebliebene Formaldehyd wurde ebenfalls als *p*-Nitro-phenylhydrazon gefällt. Nach der Sublimation schmolz dieser Stoff bei 181° und gab mit Formaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$C_7H_7O_2N_3$. Ber. C 50.90, H 4.27. Gef. C 51.10, H 4.16.

6-Oxy-4-methyl-2-äthyl-1.3-dioxan, Aldoxan aus Propionaldehyd und Acetaldol.

4 ccm monomeres Acetaldol wurden mit 6.5 ccm frisch destilliertem Propionaldehyd vermischt und 24 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Kugelrohr (Luftbad 75—80°) gingen 4.34 g eines farblosen Öles über, während 0.74 g als Rückstand verblieben. In einem kleinen Siedekolben mit Vigreuxschem Aufsatz destillierte die Verbindung bei 1.3 Torr und 74°. n_D^{20} 1.4468. Diese Verbindung stellte das gesuchte Aldoxan in ziemlich reiner Form vor, wie die Propionaldehydbestimmung bewies. Auch dieser Stoff bleibt ähnlich wie das Aldoxan aus Acetaldehyd und Acetaldol bei der Destillation im 1-Torr-Vakuum in der Hauptsache unzersetzt.

Die Propionaldehydbestimmung führten wir in der gleichen Weise durch, wie wir es bei der Ermittlung des Acetaldehydgehaltes im Aldoxan aus Acetaldehyd und Acetaldol seinerzeit beschrieben haben. 0.0414 g der destillierten Verbindung lieferten 0.0489 g *p*-Nitro-phenylhydrazon des Propionaldehyds,

das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Gef. C_3H_6O 35.5%, Ber. C_3H_6O 39.7%.

6-Acetoxy-4-methyl-2-äthyl-1.3-dioxan: 10 g monomeres AcetaldoI wurden mit 11 ccm frisch destilliertem Propionaldehyd versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit 20 ccm wasserfreiem Pyridin und 20 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach 4.5 Stdn. wurde mit Äther aufgenommen, zuerst mit 2-proz. Salzsäure und dann mit 5-proz. $KHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit NaCl getrocknet, die filtrierte Flüssigkeit vom Äther im Vak. befreit und der Rückstand in einem Destillationskolben mit Vigreuxschem Siedeaufsatz fraktioniert. 11.98 g gingen bei 1.3 Torr und 67—68° über. Außerdem wurden noch 3.72 g des bei 120° und 1 Torr siedenden Diacetates des Paraldols erhalten. n_D^{20} 1.4320 (6-Acetoxy-4-methyl-2-äthyl-1.3-dioxan).

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.43, H 8.57. Gef. C 57.40, H 8.52.

6-Benzoyloxy-4-methyl-2-äthyl-1.3-dioxan: 1.623 g im Kugelrohr destilliertes Aldoxan wurden in 6 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 1.8 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 14 Stdn. wurde mit Äther aufgenommen, mit 2-proz. Salzsäure und hierauf mit 2-proz. K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers im 10-Torr-Vak. wurde bei 0.01 Torr im Kugelrohr destilliert, wobei 1.942 g bei 100—105° (Luftbad) übergangen, während 0.84 g als Rückstand verblieben. Das Destillat krystallisierte nach einigen Tagen und zeigte nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser den Schmp. 46.5—47.5°.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.18, H 7.25. Gef. C 67.27, H 7.37.

6-Acetoxy-4-methyl-2-*n*-propyl-1.3-dioxan, Acetylprodukt des Aldoxans aus *n*-Butyraldehyd und AcetaldoI.

9.47 g monomeres AcetaldoI wurden mit 11.5 g frisch destilliertem *n*-Butyraldehyd 24 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Hierauf wurde in 40 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und 40 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Nach 15 Stdn. wurde in der öfter beschriebenen Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation wurden bei 1.2 Torr und 81.5—82.5° 12.5 g 6-Acetoxy-4-methyl-2-*n*-propyl-1.3-dioxan und 5 g des höher siedenden (120—122°) Paraldoldiacetates erhalten. Die Analyse stimmte auf die erwartete Verbindung, die n_D^{20} 1.4330 aufwies.

$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.38, H 8.97. Gef. C 59.37, H 9.14.

6-Oxy-4-methyl-2-isopropyl-1.3-dioxan, Aldoxan aus Isobutyraldehyd und AcetaldoI.

8.1 g monomeres AcetaldoI wurden mit 9.6 ccm frisch destilliertem Isobutyraldehyd versetzt, wobei nach kurzer Zeit Erwärmung auf etwa 30° erfolgte. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt in einem evakuierten Silicagelexsiccator aufbewahrt, bis annähernd Gewichtskonstanz eingetreten war. Rohausb. 13.1 g. Bei der Destillation im Kugelrohr bei 1 Torr ging die Verbindung bei einer Luftbadtemperatur von 70 bis 75° über. Vom Destillat wurde im Methoxylapparat eine Isobutyraldehydbestimmung durchgeführt, wobei 0.0309 g Sbst. mit 5 ccm Wasser auf 50° erhitzt wurden. Hierbei erhielten wir 0.0319 g *p*-Nitro-phenylhydrazon des Isobutyraldehyds. Gef. C_4H_8O 35.9%, Ber. C_4H_8O 45.0%.

Dieser Befund zeigte, daß bei der Destillation ein beträchtlicher Teil des Aldoxans in seine Komponenten gespalten wurde, wobei der leicht flüchtige Isobutyraldehyd durch die Pumpe abgeführt wurde.

6-Acetoxy-4-methyl-2-isopropyl-1.3-dioxan: 10.12 g monomeres Acetaldol wurden mit 12 ccm Isobutyraldehyd vermischt und nach 31 Stdn. mit 43 ccm absol. Pyridin und 43 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach 14 Stdn. wurde in der gewohnten Weise aufgearbeitet und so 11.1 g des bei 0,9 Torr und 64.5—65.5° siedenden 6-Acetoxy-4-methyl-2-isopropyl-1.3-dioxans erhalten. n_D^{20} 1.4305. Als Nachlauf traten 7.13 g Paraldoldiacetat auf.

$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.38, H 8.97. Gef. C 59.18, H 8.95.

6-Benzoyloxy-4-methyl-2-isopropyl-1.3-dioxan: 3 g rohes Aldoxan wurden mit 12 ccm absol. Pyridin und 3.6 ccm Benzoylchlorid benzyliert. Das Benzoat wurde bei 0.01 Torr destilliert, wobei 2.89 g eines farblosen Öles von 110—120° (Luftbad) übergingen, das bald durchkrystallisierte. Nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser lag der Schmp. bei 67.5—68.5°.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.16, H 7.63. Gef. C 67.90, H 7.44.

6-Oxy-4-methyl-2-isobutyl-1.3-dioxan, Aldoxan aus Isovaleraldehyd und Acetaldol.

4.45 g monomeres Acetaldol wurden mit 4.91 g Isovaleraldehyd 48 Stdn. stehengelassen. Bei der Destillation bei 1 Torr (Luftbad 75—85°) gingen 5.5 g einer farblosen Flüssigkeit über, die unreines Aldoxan vorstellte. In reiner Form isolierten wir das Acetylprodukt.

6-Acetoxy-4-methyl-2-isobutyl-1.3-dioxan: Zur Acetylierung des Destillates wurden 0.803 g mit 2.25 ccm Essigsäureanhydrid in 2.25 ccm wasserfreiem Pyridin 3.5 Stdn. stehengelassen. Bei der Aufarbeitung gingen bei 1 Torr und 85—95° (Luftbad) im Kugelrohr 0.52 g des Acetylproduktes über.

$C_{11}H_{20}O_4$. Ber. C 61.08, H 9.32. Gef. C 60.97, H 9.30.

6-Acetoxy-4-methyl-2-*n*-hexyl-1.3-dioxan, Acetylprodukt des Aldoxans (III) aus Oenanthol und Acetaldol.

5 g monomeres Acetaldol wurden mit 8 ccm Önanthol versetzt, worauf eine nicht unbeträchtliche Erwärmung eintrat. Nach 42-stdg. Stehenlassen wurde in 7.5 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und 7.5 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach 5.5 Stdn. wurde aufgearbeitet, wobei wir 9.76 g des bei 1.2 Torr und 114—115° siedenden Acetylderivates des Aldoxans erhielten. n_D^{20} 1.4400.

$C_{18}H_{24}O_4$. Ber. C 63.90, H 9.90. Gef. C 64.32, H 9.55.

6-Acetoxy-2.5-dimethyl-4-äthyl-1.3-dioxan, Acetylprodukt des Aldoxans (IV) aus Acetaldehyd und Propionaldol.

5.15 g reines monomeres Propionaldol wurden mit 5 ccm frisch destilliertem Acetaldehyd 39 Stdn. stehengelassen. Hierauf wurde in 7 ccm absol. Pyridin mit 7 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Bei der Auf-

arbeitung nach 4.5 Stdn. wurden 7.19 g des Acetylproduktes erhalten, das bei 1 Torr und 69—70° übergang. n_D^{20} 1.4350.

$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.38, H 8.97. Gef. C 59.17, H 9.02.

6-Acetoxy-2-methyl-5-äthyl-4-*n*-propyl-1.3-dioxan, Acetylprodukt des Aldoxans (V) aus Acetaldehyd und *n*-Butyraldol.

4.7 g reines monomeres *n*-Butyraldol wurden mit 6 ccm frisch destilliertem Acetaldehyd 3 Tage stehengelassen und sodann wurde mit 7 ccm Essigsäureanhydrid in 7 ccm absol. Pyridin acetyliert. Bei der Verarbeitung wurden 6.85 g des Acetates erhalten, das in einem Destillationskölbchen mit Vigreuxschem Aufsatz bei 0.4 Torr und 77—78° übergang. n_D^{20} 1.4388.

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.58, H 9.63. Gef. C 62.55, H 9.69.

6-Acetoxy-2.5.5-trimethyl-4-isopropyl-1.3-dioxan, Acetylprodukt des Aldoxans (VI) aus Acetaldehyd und Isobutyraldol.

4.34 g reines monomeres Isobutyraldol wurden mit 5.1 ccm Acetaldehyd 21 Stdn. stehengelassen und sodann mit 8 ccm Essigsäureanhydrid in 8 ccm absol. Pyridin acetyliert. Bei der nach 5.5 Stdn. erfolgten Aufarbeitung wurden 5.07 g des Acetates erhalten, das bei 0.3 Torr und 62—63° destillierte. n_D^{20} 1.4389.

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.58, H 9.63. Gef. C 62.82, H 9.78.

Aldoxane von Propionaldehyd, *n*-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd mit Dialdan.

Propionaldehydderivat: 0.3 g dimeres Dialdan wurden in 0.6 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen sogleich mit 1.23 ccm frisch destilliertem Propionaldehyd versetzt. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank und mehrfachem Kratzen erfolgte Krystallisation, die durch mehrtägiges Stehen bei 0° beendet wurde. Aus Petroläther Krystalle vom Schmp. 101—102°.

$C_{11}H_{20}O_4$. Ber. C 61.08, H 9.32. Gef. C 60.97, H 9.37.

Zur Bestimmung des Propionaldehyds wurden 0.046 g Sbst. mit 10 ccm Wasser in einer Makro-Zeisel-Apparatur in gewohnter Weise zersetzt. Es wurden 0.0382 g *p*-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds erhalten. Gef. C_3H_6O 25.0%. Ber. C_3H_6O 26.8%

n-Butyraldehydderivat: 0.3 g dimeres Dialdan wurden in 0.6 ccm heißem Wasser gelöst und mit 0.5 ccm reinem *n*-Butyraldehyd versetzt. Sehr bald erfolgte Krystallisation. Die Verbindung schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 98—99°.

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.58, H 9.63. Gef. C 62.66, H 9.40.

Bei der *n*-Butyraldehydbestimmung ergaben 0.0270 g Sbst. 0.0220 g *p*-Nitrophenylhydrazon. Gef. C_4H_8O 28.4%. Ber. C_4H_8O 31.3%.

Isobutyraldehydderivat (VII): 0.3 g dimeres Dialdan wurden in 0.6 ccm heißem Wasser gelöst und durch Zusetzen von 0.5 ccm Isobutyraldehyd das Aldoxan zur Abscheidung gebracht. Nach dem Umlösen aus Petroläther Krystalle vom Schmp. 95—96°.

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.58, H 9.63. Gef. C 62.47, H 9.58.

Die Isobutyraldehydbestimmung wurde mit 0.0314 g Sbst. durchgeführt, wobei 0.0266 g *p*-Nitrophenylhydrazon erhalten wurden. Gef. C_4H_8O 29.5%. Ber. C_4H_8O 31.3%.