

Banden noch nicht möglich ist. Die Spektren von strukturell so nahe verwandten Verbindungen wie z. B. *p*-Cumaralkohol, Coniferylalkohol und Sinapinalkohol (Abbild. 5) können deshalb dort erhebliche Unterschiede zeigen.

Es wird noch die systematische Untersuchung der Spektren einer großen Anzahl nahe verwandter Verbindungen nötig sein, bis man auch über die Bedeutung der Banden im mittleren Wellenbereich sichere Angaben wird machen können. Sehr hindernd wirkt sich aus, daß es für die hier untersuchten Verbindungen und auch für das Lignin kein Lösungsmittel von hinreichender Durchlässigkeit im Ultrarot gibt, was einen genauen Vergleich der Spektren auch hinsichtlich der Größe der Absorption ermöglichen würde; denn die Lage der Banden ist in vielen Fällen gleich, nur wenn außer der Lage auch die Intensitäten der Banden übereinstimmen, kann auf die Identität zweier Verbindungen geschlossen werden.

Frln. G. Wand sind wir für die Ausführung der Messungen lebhaften Dank schuldig.

#### 140. Friedrich Nerdel und Ilse Spaeth: Notiz über einige Di-*n*-alkyl-acetaldehyde

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 18. August 1951)

Es wird die Darstellung des Äthyl-*n*-amyl-, *n*-Propyl-*n*-butyl- und Di-*n*-butyl-acetaldehyds beschrieben.

Zum Zwecke des Geruchsvergleiches sollten die noch fehlenden Glieder der Di-*n*-alkyl-acetaldehyde mit 9 und 10 Kohlenstoffatomen dargestellt werden. In dieser Reihe fehlen noch der Äthyl-*n*-amyl-acetaldehyd, der *n*-Propyl-*n*-butyl-acetaldehyd, der *n*-Propyl-*n*-amyl-acetaldehyd und der Di-*n*-butyl-acetaldehyd. Bei dem *n*-Propyl-*n*-amyl-acetaldehyd war es nicht möglich, das geeignete Ausgangsmaterial zu beschaffen, so daß auf seine Darstellung verzichtet werden mußte.

Die drei anderen Aldehyde wurden durch Kondensation der entsprechenden Ketone mit Chloressigester nach Darzens über die Glycidsäureester hergestellt. Die Darstellung der an sich bekannten Ketone erfolgte durch Umsetzung der Nitrile mit den entsprechenden Alkylmagnesiumbromiden, wobei die Beobachtung von J. W. H. Oldham und A. R. Ubbelohde<sup>1)</sup> bestätigt wurde, daß die Umsetzung der längerkettigen Nitrile mit den kürzerkettigen Grignard-Verbindungen günstiger ist als das umgekehrte Vorgehen.

Bei der Darzensschen Kondensation war bei sämtlichen Verbindungen die Verwendung von trockenem Natriumäthylat als Kondensationsmittel am günstigsten.

Die neu dargestellten Aldehyde weisen geruchlich sehr große Unterschiede auf, auf die in einer im Druck befindlichen Arbeit „Geruch und Konstitution“ in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ näher eingegangen wird.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1937, 201.

## Beschreibung der Versuche

**Di-n-butyl-acetaldehyd:** Zu einem Gemisch von 58 g Di-n-butyl-keton und 67 g Chloressigsäureäthylester wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung unter ständigem Rühren in kleinen Anteilen 30 g fein gepulvertes, frisch dargestelltes, alkoholfreies Natriumäthylat im Verlaufe von 2 Stdn. eingetragen. Dann wurde 2 Stdn. bei der Temperatur der Eis-Kochsalz-Mischung weiter gerührt und das Reaktions-Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde es 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung siedete der Di-n-butyl-acetaldehyd bei 174–175°;  $d_4^{20}$  0.8313,  $n_D^{20}$  1.4272, Mol.-Refr. 48.28 (ber. 48.39). Ein festes Oxim oder Semicarbazon konnte nach den üblichen Verfahren nicht erhalten werden.

**Phenyl-semicarbazon:** Feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 77–78° (aus wäbr. Alkohol).

**2.4-Dinitro-phenylhydrazon:** Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 128–129° (aus Alkohol).

**[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazon:** Aus der in der Wärme klaren Lösung von 7.7 g 4-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazid in 300 ccm Alkohol, die 3 Tropfen konz. Salzsäure enthielt, und 5 g Di-n-butyl-acetaldehyd schied sich das Semicarbazon beim Abkühlen in gelben Nadeln aus. Es wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 145°. Zur Analyse wurde über Diphosphorpentoxyd i. Vak. getrocknet.

$C_{17}H_{25}O_5N_5$  (379.4) Ber. C 53.81 H 6.64 N 18.46 Gef. C 53.85 H 6.81 N 18.6

Analogs wurden dargestellt:

**Äthyl-n-amyl-acetaldehyd:** Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 176–177°;  $d_4^{20}$  0.8202,  $n_D^{20}$  1.4191, Mol.-Refr. 43.79 (ber. 43.77).

$C_{19}H_{30}O$  (142.2) Ber. C 76.00 H 12.75 Gef. C 75.60 H 12.52

**2.4-Dinitro-phenylhydrazon:** Schmp. 105–106° (aus Alkohol).

$C_{15}H_{22}O_4N_4$  (322.4) Ber. C 55.88 H 6.88 N 17.38 Gef. C 56.09 H 7.27 N 17.23

**[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazon:** Schmp. 140–141° (aus Alkohol).

**n-Propyl-n-butyl-acetaldehyd:** Sdp. 163–164°,  $d_4^{20}$  0.8246,  $n_D^{20}$  1.4223, Mol.-Refr. 43.85 (ber. 43.77).

**Phenyl-semicarbazon:** Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 90–91° (aus wäbr. Alkohol).

**2.4-Dinitro-phenylhydrazon:** Feine, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 136 bis 137° (aus Alkohol).

**[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazon:** Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 133–134° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{22}O_5N_5$  (365.4) Ber. C 52.30 H 6.86 N 19.06 Gef. C 52.64 H 6.79 N 19.12