

14. Über das γ -Bromcrotonaldehyd-diacetat

von H. Schmid und E. Grob.

(9. XII. 48.)

Man sollte erwarten, dass γ -Bromcrotonaldehyd mit maskierter Carbonylgruppe, z. B. als Acetal, ein wertvolles Ausgangsmaterial für Synthesen darstellen kann. Es fehlte daher nicht an Versuchen, dieses bromierte Acetal zu gewinnen. *K. Ziegler* und Mitarbeiter¹⁾ zeigten, dass Crotonaldehyd-diäthylacetal rasch mit N-Bromsuccinimid reagiert. Die genannten Autoren unterliessen aber jegliche Angabe über Isolierung, Eigenschaften und Konstitution des Reaktionsproduktes. γ -Bromcrotonaldehyd-diäthylacetal ist inzwischen von *W. Flaig*²⁾ auf dem Umweg über das 1-Äthoxy-butadien-(1,3) dargestellt worden. Die Substanz erwies sich aber als sehr unbeständig; sie war bei Zimmertemperatur nur wenige Stunden und selbst bei -20° nur einige Tage haltbar. Auch das entsprechende Dimethylacetal, das wir aus dem unten beschriebenen bromierten Diacetat II zu gewinnen versuchten, war so empfindlich, dass seine Reindarstellung nicht gelang.

Aus den angeführten Gründen haben wir daher an Stelle des Crotonaldehyd-acetals sein stabileres Diacetat³⁾ I der Bromierungsreaktion nach *Ziegler* unterworfen. Belichtung und gleichzeitige Zugabe von Dibenzoylperoxyd förderten die Reaktion so, dass sie in siedendem Tetrachlorkohlenstoff nach 1—1½ Stunden beendet war. Das in guter Ausbeute (bis 80%) erhaltene bromierte Diacetat II stellt ein im Hochvakuum unzersetzt destillierendes Öl dar, das beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung reichlich Silberbromid ausscheidet, heisse ammoniakalische Silbernitratlösung kräftig reduziert und unter Luftausschluss mehrere Monate haltbar ist. Die angeführten Reaktionen beweisen mit den weiteren Umsetzungen, auf die im folgenden näher eingegangen wird, dass ihm die Struktur II zukommt.

1. Durch Erhitzen von II mit Kalium- oder Silberacetat in Eisessig entstand das γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (III), das ammoniakalische Silbernitratlösung stark reduzierte. Die Acetoxyverbindung oxydierten wir nach den Angaben von *N. A. Milas* und *S. Sussman*⁴⁾ mit Wasserstoffsuperoxyd-Osmiumtetroxyd in tert.

¹⁾ A. 551, 103 (1942).

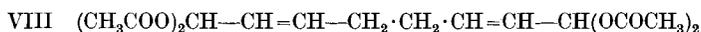
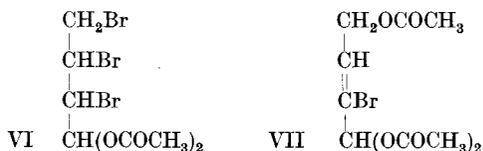
²⁾ Chem. Abstr. 41, 6189 (1947) ref. aus Reichsamt Wirtschaftsausbau, Chem. Ber. Prüf. Nr. 093 (P. B. 52 020), 1073 (1942).

³⁾ *E. Späth* und *H. Schmid*, B. 73, 248 (1940).

⁴⁾ Am. Soc. 58, 1302 (1936).

sche Silbernitrat- und *Fehling*'sche Lösung kräftig reduzierte und die Summenformel $C_{12}H_{16}O_8$ besitzt. Die Konstitution dieses, gegenüber IV um ein Mol. Essigsäure ärmeren Stoffes ist aber unbekannt.

2. Die Addition von Brom an die Doppelbindung des γ -Bromcrotonaldehyd-diacetats (II) führte zu zwei verschiedenen Reaktionsprodukten. In Tetrachlorkohlenstoff entstand aus II und 1 Mol. Br_2 bei -15 bis -20° ein Öl, das selbst bei -80° nicht zur Krystallisation zu bringen war und nach dem Umfällen aus Äther-Petroläther annähernd auf ein 2,3,4 Tribrombutanal-diacetat stimmende Analysenwerte gab. Die Verbindung spaltete schon bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff ab und verharzte sehr leicht. Nahm man die Bromanlagerung bei $35-40^\circ$ vor, so entstand neben dem erwähnten Öl in 27-proz., bei etwa $75-80^\circ$ in 11-proz. Ausbeute ein krystallisiertes, beständigeres 2,3,4-Tribrombutanal-diacetat (VI) vom Smp. 106° . VI ging beim Behandeln mit Kaliumacetat in Eisessig unter Eliminierung des β -ständigen Bromatoms als HBr in das γ -Acetoxy- α -bromcrotonaldehyd-diacetat (VII) vom Sdp. $108-110^\circ/0,005$ mm (Kugelrohr) über. Das Auftreten der zwei Bromierungsprodukte ist wohl auf die verschiedene räumliche Anlagerung des Halogens an die Doppelbindung von II zurückzuführen. Im experimentellen Teil ist noch die Darstellung des 4-Acetoxy-3-oxy-2-chlorbutanal-diacetates durch Anlagerung von unterchloriger Säure an III beschrieben.

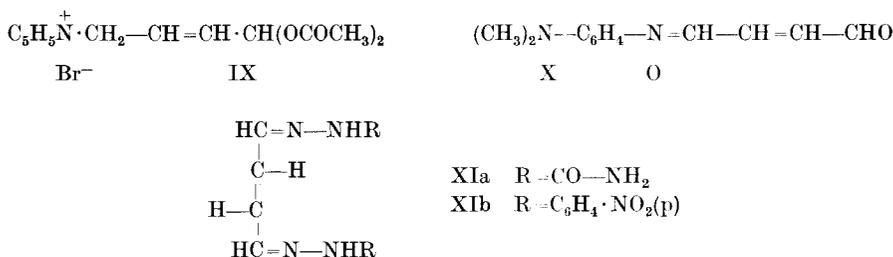


3. Durch Entzug von Brom mittels „molekularem“ Silber liess sich II in wechselnder (25–65%) Ausbeute zum Octadien-(2,6)-dial-(1,8)-tetraacetat (VIII) kondensieren. Der durch saure Verseifung erhaltene freie Dialdehyd erwies sich als sehr unbeständig, sein gelb gefärbtes Disemicarbazon schmolz bei $214-215^\circ$.

4. Ferner haben wir nach dem Verfahren von *F. Kröhnke* und *E. Börner*¹⁾ II über das Pyridiniumsalz IX (Smp. $142,5-143,5^\circ$) in das rote Nitron X vom Smp. $166-166,5^\circ$ umgewandelt (Ausbeute etwa 30%), wobei unter dem Einfluss des zur Kondensation benötigten Alkalis gleichzeitig die beiden Acetylgruppen abgespalten wurden. Wegen der zu erwartenden Unbeständigkeit des freien Fumardialdehyds haben wir durch die Umsetzung des Nitrons X mit Carbonylreagentien¹⁾ direkt Derivate dieses Dialdehyds hergestellt.

¹⁾ B. **69**, 2006 (1936); *F. Kröhnke*, B. **71**, 2583 (1938); *F. Kröhnke* und *H. Schmeiss*, B. **72**, 440 (1939).

Wir erhielten so das gut krystallisierende Disemicarbazon XIa (Smp. 257°) und das Di-p-nitrophenylhydrazon XIb (Smp. 218°). Leider konnten wir das entsprechende Bisphenylhydrazon nicht ganz analysenrein gewinnen.



Durch Nitrierung von Furan in Essigsäureanhydrid erhielt *R. Marquis*¹⁾ das Monoenolacetat des Nitrobernsteinsäure-dialdehyds, welches unmittelbar oder nach hydrolytischer Spaltung mit Phenylhydrazin ein bei 236—237° schmelzendes Bisphenylhydrazon des Buten-(2)-dials-(1,4) gab. *R. Marquis*¹⁾ teilte dem zugrunde liegenden Dialdehyd malenoide Struktur zu, während *A. Wohl* und *B. Mylo*²⁾ auf Grund ihrer Arbeiten über den Maleindialdehyd den *Marquis*'schen Körper als Fumardialdehydbisphenylhydrazon ansprachen. Der Schmelzpunkt des *Marquis*'schen Bisphenylhydrazons unterscheidet sich stark vom Schmelzpunkt (148—149°) unseres, allerdings nicht ganz reinen Diphenylhydrazons. Zur Abklärung dieser Unstimmigkeit sind aber weitere Versuche nötig.

Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass es leider nicht gelang, II nach Art der *Reformatsky*-Reaktion bei Gegenwart von Zink mit Carbonylverbindungen in Reaktion zu bringen. Unter Standardbedingungen wurde wohl das Zink zum Teil verbraucht, ohne dass aber die Carbonylverbindungen wesentlich angegriffen wurden.

Experimenteller Teil.

γ -Bromcrotonaldehyd-diacetat (II).

86,2 g Crotonaldehyd-diacetat³⁾ und 88 g fein pulverisiertes und gut getrocknetes N-Bromsuccinimid wurden in 220 cm³ absolutem Tetrachlorkohlenstoff am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss und Belichtung mit starken Glühlampen zum Sieden erhitzt. Bei Siedeeintritt setzte man eine Spatelspitze Dibenzoylperoxyd zu, worauf sofort verstärktes Aufschäumen eintrat, das etwa 15 Minuten anhält. Nach 1½-stündigem Sieden war alles Bromsuccinimid umgesetzt (Probe mit Kaliumjodid-Stärke-Papier nur noch schwach positiv). Die Reaktionsmischung wurde nun 2 Stunden lang auf 0° abgekühlt; dann filtrierte man vom ungelösten Succinimid ab, verjagte das Lösungsmittel im Vakuum und destillierte den Rückstand im Hochvakuum aus einem *Claisen*-Kolben,

¹⁾ Bl. [3] **29**, 273, 390 (1903), Ann. chim. [8] **4**, 216 (1905).

²⁾ B. **45**, 1746 (1912).

³⁾ *E. Späth* und *H. Schmid*, B. **73**, 248 (1940).

der mit einem kurzen *Vigreux*-Aufsatz versehen war. Bis 85°/0,02 mm wurde ein Vorlauf von unverändertem Crotonaldehyd-diacetat abgetrennt, dann destillierte die Hauptmenge des γ -Bromcrotonaldehyd-diacetats bei 90–94°/0,02 mm über. Ausbeute 100 g (79,5% der Theorie) schwach gelblich gefärbtes Öl, das heisse ammoniakalische Silberlösung kräftig reduziert; beim Erhitzen mit verdünnter Silbernitratlösung starke Silberbromidabscheidung; zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich unter Braunfärbung, in evakuierten Ampullen jedoch mehrere Monate unverändert haltbar.

$C_8H_{11}O_4Br$	Ber. C 38,25	H 4,42	Br 31,84%
(251,01)	Gef. „ 38,24	„ 4,61	„ 32,77%

γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (III).

25 g γ -Bromcrotonaldehyd-diacetat und 14,7 g wasserfreies, frisch geschmolzenes Kaliumacetat erhitzte man in 25 cm³ reinem Eisessig unter gelegentlichem Umschütteln im Ölbad auf 120–125°. Die Ausscheidung von Kaliumbromid setzte schon nach wenigen Minuten ein und die ursprünglich farblose Lösung wurde allmählich braunrot. Nach 45 Minuten war die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0° abgekühlt, mit 125 cm³ Eiswasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte schüttelte man zur Entfernung der Essigsäure dreimal mit je 50 cm³ eiskalter, 8-proz. Sodalösung und zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung aus und trocknete sie über Natriumsulfat. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende braune Öl wurde im Hochvakuum aus einem mit einer kurzen *Vigreux*-Kolonnen versehenen *Claisen*-Kolben destilliert. Siedepunkt des γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetats 102–104°/0,01 mm, Ausbeute 15,5 g (67,7% der Theorie) schwach gelblich gefärbtes Öl. Nochmalige Destillation lieferte das reine, farblose Produkt.

$C_{10}H_{14}O_6$ (230,11)	Ber. C 52,15	H 6,13%	Gef. C 51,88	H 5,96%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Das γ -Acetoxyderivat wurde auch durch 10-stündiges Verkothen des γ -Bromcrotonaldehyd-diacetats mit einem grossen Überschuss an Silberacetat in absolutem Benzol erhalten. Silberbromid und unverbrauchtes Silberacetat wurden nach der Reaktion abgenutscht, das Benzol im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Ausbeute an γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat 61% der Theorie.

D L-Threose-pentaacetat (IV).

a) Oxydation mit Osmiumtetroxyd-Wasserstoffperoxyd.

7 g γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat, 30 cm³ einer 5,2-proz. Lösung von Wasserstoffperoxyd in tertiärem Butylalkohol¹⁾ und 2 cm³ einer 0,5-proz. Lösung von Osmiumtetroxyd in tertiärem Butylalkohol wurden bei 0° gemischt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Unmittelbar nach der Zugabe der Osmiumtetroxydlösung färbte sich das Gemisch orangerot; nach einigen Tagen schlug die Farbe nach Hellgelb und schliesslich nach Braungelb um. Nach einer Woche war der durch Titration einer Probe des Reaktionsgemisches mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung ermittelte Gehalt an Wasserstoffperoxyd auf weniger als 5% der eingesetzten Menge zurückgegangen, während er in einem gleichzeitig angesetzten Blindversuch noch immer 100% betrug. Nun destillierte man das Butanol im Vakuum bei 35° ab und entfernte Spuren von Wasser aus dem öligen Rückstand durch zweimalige Vakuumdestillation mit je 10 cm³ absolutem Benzol.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt (7,5 g) wurde mit 15 cm³ Essigsäureanhydrid und 15 cm³ trockenem Pyridin 24 Stunden bei Raumtemperatur und dann noch 18 Stunden bei 35° acetyliert. Hierauf destillierte man den Pyridin- und Essigsäureanhydrid-Überschuss soweit als möglich im Vakuum bei 30–35° ab, kühlte den Rückstand auf 0°, verdünnte mit Äther und versetzte mit 100 cm³ Eiswasser. Nach mehrmaligem Ausschüteln der wässrigen Schicht mit Äther wurden die vereinigten Ätherauszüge je zweimal mit 30 cm³ eiskalter, verdünnter Salzsäure, 30 cm³ eiskalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über geglühtem Natrium-

¹⁾ N. A. Milas, S. Sussman, Am. Soc. 58, 1302 (1936).

sulfat getrocknet und eingedampft. Den öligen, viskosen Rückstand destillierte man im Hochvakuum bei 0,01 mm in einer Kugelhöhre. Bis 110° wurden 1,5 g des eingesetzten γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetats zurückerhalten, dann destillierte man bei langsam auf 140° ansteigender Luftbadtemperatur die Pentaacetylverbindung aus den harzigen Begleitstoffen heraus. Ausbeute 3,9 g (47% der Theorie, bezogen auf verbrauchtes γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat), hellgelbes, hochviskoses Öl. Bei nochmaliger Destillation im Hochvakuum destillierte das DL-Threose-pentaacetat bei 115–122°/0,005 mm (Luftbadtemperatur) als schwach gelblich gefärbtes Öl über.

$C_{14}H_{20}O_{10}$ (348,16) Ber. C 48,25 H 5,79% Gef. C 48,46 H 5,82%

Versetzte man bei –15° eine konzentrierte ätherische Lösung des öligen Pentaacetats mit Petroläther bis zur eben beginnenden Trübung, so schied sich nach kurzer Zeit eine Spur farbloser, nadelförmiger Krystalle ab, die abfiltriert und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Smp. 146,5° unkor., wenig löslich in kaltem Äther und kaltem Alkohol. *Fehling'sche* Lösung und ammoniakalische Silbersalzlösung werden beim Anwärmen kräftig reduziert. Die Analysenwerte stimmen für eine gegenüber der DL-Pentaacetylthreose um ein Mol Essigsäure ärmere Verbindung.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288,13) Ber. C 49,98 H 5,60% Gef. C 50,07 H 5,26%

Das ölige DL-Threose-pentaacetat erhielten wir, trotzdem es über drei Monate in Äther-Petroläther bei –15° aufbewahrt wurde, nicht in krystallisierter Form.

b) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3,5 g γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat suspendierten wir durch kräftiges Turbieren in 35 cm³ Eiswasser und tropften innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 2,0 g Kaliumpermanganat in 50 cm³ Wasser unter ständiger Kühlung mit Eis so zu, daß die Temperatur nie über 5° stieg. Durch kurzes Einstellen des Reaktionsgefäßes in ein Wasserbad von 35° fällten wir hierauf das bei der Oxydation entstandene, kolloidal verteilte Mangandioxyd aus und nutschten ab. Der Filtrierrückstand wurde nacheinander mit Wasser, wenig Methanol und Äther gewaschen, das Filtrat mit wenig verdünnter Salzsäure auf pH 6 gebracht, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Den Ätherextrakt trocknete man über geglühtem Natriumsulfat, destillierte den Äther ab und entfernte Spuren von Feuchtigkeit aus dem öligen Rückstand durch dreimalige Vakuumdestillation mit wenig absolutem Benzol.

Das hellgelbe, viskose Reaktionsprodukt (3,0 g) wurde zur Acetylierung mit 9 cm³ Essigsäureanhydrid und 9 cm³ trockenem Pyridin 24 Stunden bei Raumtemperatur und 18 Stunden bei 35° stehen gelassen. Für die Aufarbeitung des Acetylierungsgemisches verfuhr man, wie unter a) beschrieben worden ist. Das braune Rohprodukt fraktionierten wir im Hochvakuum bei 0,01 mm in einer Kugelhöhre. Bis 110° wurden als Vorlauf 0,9 g γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat zurückerhalten; das Tetrose-pentaacetat wurde dann bei langsam auf 145° gesteigerter Luftbadtemperatur aus den harzigen Nebenprodukten herausdestilliert. Ausbeute 1,3 g (33% der Theorie, bezogen auf verbrauchtes γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat), schwach gelbes, sehr zähflüssiges Öl. Durch eine zweite Destillation erhielten wir das DL-Threose-pentaacetat als fast farbloses Öl vom Siedepunkt 114–120°/0,01 mm (Luftbadtemperatur).

$C_{14}H_{20}O_{10}$ (348,16) Ber. C 48,25 H 5,79% Gef. C 48,08 H 6,07%

Beim Versuch, die Pentaacetyl-Verbindung aus Äther-Petroläther zur Krystallisation zu bringen, erhielten wir wieder die schon unter a) beschriebenen Nadeln vom Smp. 146,5° (unkorr.) in sehr geringer Menge. Auch in diesem Fall gelang die Krystallisation der DL-Pentaacetylthreose nicht.

DL-Threose (V).

Eine auf –20° gekühlte Lösung von DL-Threose-pentaacetat in 15 cm³ absolutem Methanol versetzten wir mit 15 cm³ einer etwa 2-proz. Lösung von Natriummethylat in absolutem Methanol, die ebenfalls auf –20° gekühlt war, und liessen das Gemisch

20 Stunden im Kühlraum bei -15° stehen. Dann wurde das durch vorangehende Titration der Natriummethylatlösung ermittelte Äquivalent an etwa 0,3-n. Schwefelsäure zugesetzt, und die Lösung im Vakuum bei $20-25^{\circ}$ zur Trockene eingedampft. Den Rückstand nahm man in 15 cm^3 abs. Methanol auf, filtrierte vom ungelösten Natriumsulfat ab, dampfte das Filtrat wieder im Vakuum bei $20-25^{\circ}$ ein und wiederholte diese Operation mit 10 cm^3 Methanol noch einmal, um die Tetrose möglichst vollständig von Natriumsulfat zu befreien. Den hellgelben Tetrosesirup trocknete man im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz. Ausbeute $0,770\text{ g}$ DL-Threose. *Fehling'sche* Lösung und ammoniakalische Silbersalzlösung werden reduziert.

Dibenzal-DL-erythrit.

200 mg DL-Threose in 20 cm^3 Alkohol-Wasser 3:1 wurden nach Zusatz von $0,1\text{ g}$ Kaliumcarbonat mit *Raney-Nickel* als Katalysator bei $100-110^{\circ}$ und 30 Atm. Druck während einer Stunde im Schüttelautoklaven hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum reduzierte eine Probe des Rückstandes ammoniakalische Silbersalzlösung nicht mehr.

Der so erhaltene rohe DL-Erythrit wurde nun ohne weitere Reinigung nach dem von *E. Fischer*¹⁾ für den Dibenzalmesoerythrit angegebenen Verfahren in den Dibenzal-DL-erythrit übergeführt. Ausbeute 98 mg Dibenzal-DL-erythrit. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol $220,5^{\circ}$ korr. (Lit. Smp. 220° korr.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (298,14) Ber. C 72,45 H 6,08% Gef. C 72,52 H 6,14%

Das in vollkommen analoger Weise zur DL-Threose verseifte DL-Threose-pentaacetat aus der Kaliumpermanganatoxydation des γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetats ergab nach der Hydrierung dieselbe Dibenzalverbindung vom Smp. $220,5^{\circ}$ korr. Die Mischprobe der beiden Dibenzalverbindungen gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

4-Acetoxy-3-oxy-2-chlor-butanal-(1)-diacetat.

Zu $7,5\text{ g}$ γ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat in 50 cm Methanol wurden unter kräftigem Turbinieren bei -5 bis 0° $35,5\text{ cm}^3$ einer 4,82-proz. wässrigen Lösung von unterchloriger Säure innerhalb 10 Minuten tropfenweise zugegeben. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Verühren bei 0° war die Addition der unterchlorigen Säure beendet. Kaliumjodid-Stärke-Papier wurde durch einen Tropfen der Reaktionslösung nicht mehr angefärbt. Nun verdünnte man mit 150 cm^3 eiskalter, gesättigter Natriumchloridlösung, nahm das sich abscheidende, farblose Öl in Äther auf und schüttelte die wässrige Schicht noch fünfmal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte wuschen wir bei 0° nacheinander mit Natriumthiosulfat-, Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung und trockneten über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das schwach gelb gefärbte Rohprodukt im Hochvakuum in einer Kugelhöhre destilliert. Bis $110^{\circ}/0,005\text{ mm}$ ging eine beträchtliche Menge stark chlorhaltigen Vorlaufs über, die Hauptmenge des 4-Acetoxy-3-oxy-2-chlor-butanal-(1)-diacetats destillierte zwischen 120 und $125^{\circ}/0,005\text{ mm}$ (Luftbadtemperatur) über. Ausbeute $3,9\text{ g}$ (42,5% der Theorie), farbloses, hochviskoses Öl, das in heisser wässriger Silbernitratlösung eine schwache, in heisser salpetersaurer Silbernitratlösung eine starke Fällung von Silberchlorid gab.

Zur Analyse wurde eine Probe nochmals im Hochvakuum destilliert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Cl}$ (282,58) Ber. C 42,47 H 5,35% Gef. C 41,88 H 5,62%

Durch weitere Destillationen konnte kein besserer Reinheitsgrad erzielt werden, da hierbei zunehmend Wasser abgespalten wurde.

2, 3, 4-Tribrombutanal-(1)-diacetat (krystallisiert) (VI).

Zu 15 g γ -Bromcrotonaldehyd-diacetat in 40 cm^3 absolutem Tetrachlorkohlenstoff wurden unter öfterem Umschütteln $9,6\text{ g}$ trockenes Brom in 20 cm^3 absolutem Tetrachlorkohlenstoff bei $35-40^{\circ}$ innerhalb einer Stunde langsam zugetropft. Die anfänglich sehr

¹⁾ B. 27, 1535 (1894).

rasche Entfärbung verlangsamte sich bald. Nach der Zugabe des Broms überliess man die braunrote Lösung bei 35—40° sich selbst, bis sie völlig entfärbt war (1 Stunde), und destillierte dann den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum bei 25° ab. Der Rückstand wurde mit etwa 15 cm³ absolutem Äther versetzt und zur Krystallisation über Nacht in den Kühlraum (–15°) gestellt. Hierauf saugte man von den ausgeschiedenen Krystallen ab und wusch mit kaltem Äther nach. Ausbeute 5,5 g. Die Waschlösungen wurden auf etwa 20 cm³ eingedampft und bei –15° mit so viel niedrig siedendem Petroläther versetzt, dass eben eine Spur Trübung eintrat. Mit einigen Tropfen Äther machte man die Trübung rückgängig, hielt die Lösung noch mehrere Tage im Kühlraum auf –15° und arbeitete dann die von neuem ausgeschiedenen Krystalle wie oben auf. Gesamtausbeute 6,6 g 2,3,4-Tribrombutanal-(1)-diacetat (krystallisiert) (27% der Theorie), Smp. 102°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther und Aceton-Wasser schmolzen die farblosen Krystalle bei 106° unkor.

$C_8H_{11}O_4Br_3$	Ber. C 23,37	H 2,70	Br 58,36%
(410,83)	Gef. „ 23,68	„ 2,92	„ 57,22%

Die Krystalle färbten sich nach mehrmonatigem Stehen unter Abgabe von Bromwasserstoff gelb bis braun und verschmierten schliesslich.

Ausschliesslich flüssiges 2,3,4-Tribrombutanal-(1)-diacetat entstand, wenn die Bromaddition bei –15 bis –20° durchgeführt wurde. Nach 20-stündigem Stehen bei dieser Temperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand mehrmals bei 0° in Äther gelöst und mit Petroläther wieder abgeschieden und schliesslich im Hochvakuum bei –15° von Lösungsmittelresten befreit. Hellgelbes, viskoses Öl, auch bei –80° aus Äther-Petroläther nicht krystallisierend; bei Raumtemperatur an der Luft Bromwasserstoffabspaltung und allmähliche Zersetzung unter Braunfärbung.

$C_8H_{11}O_4Br_3$ (410,83)	Ber. C 23,37	H 2,70%	Gef. C 22,80	H 2,74%
-----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

γ -Acetoxy- α -bromcrotonaldehyd-diacetat (VII).

5 g 2,3,4-Tribrombutanal-(1)-diacetat (kryst.). 6 g frisch geschmolzenes, wasserfreies Kaliumacetat und 20 cm³ reinen Eisessig erhitzen wir im Ölbad unter Wasserausschluss auf 125—130°. Schon nach wenigen Minuten begann sich Kaliumbromid abzuschcheiden, und die Lösung färbte sich dunkler. Nach 2½ Stunden destillierten wir den Eisessig soweit als möglich im Vakuum bei 45° ab, verdünnten mit 50 cm³ Eiswasser und ätherten aus. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit eisgekühlter, 8-proz. Natriumcarbonatlösung, dann zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

Man erhielt nach der Destillation 2,5 g eines Öles, das noch etwas zu viel Brom enthielt. Die Behandlung mit Kaliumacetat-Eisessig wurde daher nochmals wiederholt und das Produkt wie oben aufgearbeitet. Der Siedepunkt des reinen γ -Acetoxy- α -bromcrotonaldehyd-diacetats lag bei 108—110°/0,005 mm (Luftbadtemperatur).

$C_{10}H_{13}O_6Br$	Ber. C 38,83	H 4,24	Br 25,86%
(309,02)	Gef. „ 39,11	„ 4,45	„ 26,31%

$\Delta^{2,6}$ -Octadien-dial-(1,8)-tetracetat (VIII).

10 g frisch destilliertes γ -Bromcrotonaldehyd-diacetat erwärmen wir mit 4,5 g „molekularem“ Silber unter Feuchtigkeitsausschluss und kräftigem Rühren auf 60°. Nach fünf Stunden setzen wir 15 cm³ thiophenfreies, absolutes Benzol und nochmals 4,5 g „molekulares“ Silber zu und steigerten die Badtemperatur auf 95—100°. Der Zusatz von 4,5 g „molekularem“ Silber wurde nach weiteren fünf Stunden wiederholt, worauf bei gleicher Badtemperatur noch zehn Stunden weitergerührt wurde. Nach insgesamt 20-stündiger Reaktionsdauer gab eine filtrierte Probe des Reaktionsproduktes beim Kochen mit Silbernitratlösung keine Fällung von Silberbromid mehr. Silberbromid und unverbrauchtes Silber wurden nun abgenutzt, das Filtrat im Vakuum eingedampft

und der dickflüssige Rückstand im Hochvakuum im Kugelhörchen destilliert. Die Hauptmenge des $\Delta^{2,6}$ -Octadien-dial-(1,8)-tetraacetats wurde bei 120–140°/0,02 mm aus den in beträchtlicher Menge entstandenen harzigen Nebenprodukten herausdestilliert. Ausbeute 2,7 g (40% der Theorie), hellgelbes, viskoses Öl. Zur Analyse fraktionierten wir das Destillat nochmals im Hochvakuum, Sdp. 117–122°/0,004 mm (Luftbadtemperatur).

$C_{16}H_{22}O_8$ (342,17) Ber. C 56,11 H 6,48% Gef. C 56,14 H 6,35%

In zwei weiteren Versuchen war die wie oben mit Silbernitratlösung durchgeführte Reaktion auf aktives Brom im einen Fall erst nach 35 Stunden (Ausbeute 23% der Theorie), im andern Fall schon nach 15 Stunden negativ (Ausbeute 65% der Theorie).

$\Delta^{2,6}$ -Octadien-dial-(1,8)-disemicarbazon.

Da ein direkter Umsatz des recht schwer verseifbaren Dialdehyd-tetraacetats mit Semicarbazidhydrochlorid kein Disemicarbazon gab, verseiften wir zunächst 0,8 g $\Delta^{2,6}$ -Octadien-dial-(1,8)-tetraacetat mit einer Mischung von 5 cm³ 2-proz. Schwefelsäure und 5 cm³ Eisessig auf dem Dampfbad unter Durchleiten von Stickstoff. Nach 1 ½-stündigem Erwärmen neutralisierte man mit 4,7 g Natriumcarbonat, schüttelte mit Äther aus, wusch die Ätherextrakte mit Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 115 und 125°/12 mm gingen einige Tropfen eines gelben, aromatisch riechenden Öles über, das wohl das $\Delta^{2,6}$ -Octadien-dial-(1,8) darstellt. Es färbte sich an der Luft sehr rasch braun. Die Hauptmenge des Verseifungsproduktes verharzte schon während der Destillation.

90 mg des noch unverharzten Destillates wurden mit einer Lösung von 150 mg Semicarbazidhydrochlorid und 150 mg wasserfreiem Kaliumacetat in 5 cm³ 50-proz. Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Man erhielt so 40 mg $\Delta^{2,6}$ -Octadien-dial-(1,8)-di-semicarbazon, die aus absolutem Alkohol umgelöst wurden. Smp. 214–215° unter Zersetzung (unkorr.), gelbe Krystalle, in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{10}H_{16}O_2N_6$ (252,18) Ber. C 47,59 H 6,39% Gef. C 47,61 H 6,18%

Pyridinium-(γ -crotonaldehyd-diacetat)-bromid (IX).

6,4 g γ -Bromcrotonaldehyd-diacetat versetzten wir bei 5° mit 15 cm³ absolutem Pyridin. Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur begannen sich unter leichter Erwärmung farblose Krystalle des Pyridiniumsalzes abzuschneiden, die sich bei längerer Reaktionsdauer allmählich braun färbten. Nach 3 ½ Stunden verdünnten wir mit absolutem Äther, gossen das Äther-Pyridingemisch vom festen Pyridiniumsalz ab, wuschen die Krystalle noch zweimal mit absolutem Äther und trockneten sie im Vakuum bei 35°. Ausbeute 6,1 g Crotonaldehyd-diacetat- γ -pyridiniumbromid (72,5% der Theorie).

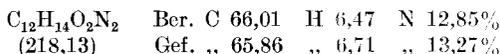
Zur Analyse krystallisierten wir eine Probe des Pyridiniumsalzes zweimal aus absolutem Alkohol, dem wenig Petroläther zugesetzt war, um. Smp. 142,5–143,5°, farblose, hygroskopische Krystalle.

$C_{13}H_{16}O_4NBr$ (330,06) Ber. N 4,24 Br 24,22% Gef. N 4,43 Br 24,99%

(Propen-(1)-al-(3)-yl)-N-(p-dimethylamino-phenyl)-nitron (X).

Die Lösungen von 6,1 g rohem Crotonaldehyd-diacetat- γ -pyridiniumbromid und 2,75 g frisch hergestelltem p-Nitroso-dimethylanilin in je 50 cm³ 95-proz. Alkohol wurden bei Raumtemperatur zusammengossen und in einer Kältemischung rasch auf –5 bis –10° abgekühlt. Dann gab man 18,5 cm³ n. Natronlauge in kleinen Portionen so zu, dass die Temperatur nie über –5° stieg, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches von Grün über Orange nach Braunrot umschlug. Unmittelbar nach der Zugabe der Natronlauge setzte die Krystallisation des Nitrons ein. Nach 20-stündigem Stehen bei 0° verdünnte man nach und nach mit 150 cm³ Eiswasser, nutschte nach weiteren vier Stunden ab, wusch mit

Wasser gut nach und trocknete die rotbraunen, blättrigen Krystalle im Vakuum. Rohausbeute an (Propen-(1)-al-(3)-yl)-N-(p-Dimethylamino-phenyl)-nitron 0,9 g, Smp. 156,5–157,5° (Zersetzung; unkorrr.). Die Ausbeuten aus mehreren Versuchen lagen zwischen 22 und 29% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden rote Krystalle vom Smp. 166–166,5° unter Zersetzung (unkorr.) erhalten.



Buten-(2)-dial-(1,4)-disemicarbazon (XIa).

200 mg aus absolutem Alkohol umkrystallisiertes und in einer Reibschale fein zerriebenes Nitron suspendierte man in 5 cm³ Wasser und kochte mit einer filtrierten Lösung von 220 mg Semicarbazidhydrochlorid in 5 cm³ Wasser kurz auf. Nach 20-stündigem Stehen im Eisschrank saugte man den gelbbraunen Niederschlag ab und kochte ihn dreimal mit absolutem Alkohol aus. Das gelbe, feinkrystalline Rohprodukt schmolz bei 240–241° unter Zersetzung. Ausbeute 130 mg (71,5% der Theorie). Durch Umlösen aus 50-proz. Ameisensäure erhielten wir schwach gelbe Krystalle des Buten-(2)-dial-(1,4)-disemicarbazons, Smp. 257° unter Zersetzung (korrr.).



Buten-(2)-dial-(1,4)-bis-p-nitrophenylhydrazon (XIb).

200 mg umkrystallisiertes und fein zerriebenes Nitron wurden in 10 cm³ Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 380 mg p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid in 15 cm³ Wasser kurz aufgeköcht. Nach 1-stündigem Stehen bei Raumtemperatur nutschte man ab. Ausbeute 305 mg Buten-(2)-dial-(1,4)-bis-p-nitrophenylhydrazon (93,5% der Theorie), Smp. 200–201° unter Zersetzung, in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe löslich.

Zum Umkrystallisieren lösten wir 100 mg des rohen Bis-p-nitrophenylhydrazons bei 50° in 5 cm³ absolutem Pyridin und setzten dann nach Massgabe der Krystallisationsgeschwindigkeit tropfenweise 10 cm³ absoluten Petroläther zu. Nach 20-stündigem Stehen bei –15° erhielt man braunviolette Krystalle, die im Hochvakuum bei 110–120° getrocknet wurden. Smp. 218° unter Zersetzung (korrr.), falls das Schmelzpunktsröhrchen 10° unterhalb des Zersetzungspunktes eingesetzt wurde, und die Anheizgeschwindigkeit etwa 2° pro Minute betrug. Der Schmelzpunkt blieb nach weiterem Umlösen aus Pyridin-Alkohol und Pyridin-Wasser konstant.



In gleicher Weise wurde das Buten-(2)-dial-(1,4)-bis-phenylhydrazon hergestellt. Trotz konstant bleibenden Schmelzpunktes war das Präparat nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Pyridin-Petroläther noch nicht ganz analysenrein. Smp. 148–149,5° unter Zersetzung (korrr.), zinnoberrote Krystalle.

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf Crotonaldehyddiacetat entstand das γ -Bromcrotonaldehyddiacetat. Diese Substanz liess sich in DL-Erythrit, in die stereoisomeren 2,3,4-Tribrombutanaldiacetate, in Octadien-(2,6)-dial (1,8)-tetraacetat und in das Disemicarbazon- und Di-p-nitrophenylhydrazon des Fumardialdehyds überführen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.