

Über Abkömmlinge des Aldols und Crotonaldehyds

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Ernst Späth.

Aus dem ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Gelegentlich der vor kurzem mitgeteilten Versuche über die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde¹ wurde auch die Acetylierung des Aldols untersucht. Da die Versuche zunächst kein eindeutiges Ergebnis lieferten, wurden sie vorerst nicht veröffentlicht. Schon Wurtz² hat Aldol acetyliert, aber, wie sich aus dem folgenden ergeben wird, seine Versuche nicht richtig gedeutet.

Es hat sich herausgestellt, daß die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid sehr verwickelt verläuft, indem neben der Acetylierung auch Aufspaltung des Aldols (zu Äthylidendiacetat), Wasserabspaltung und Kondensationen eintreten.

¹ Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 825 (1909). Die dort gegebenen Literaturnachweise sind durch folgendes zu ergänzen:

Delacre hat gezeigt (Bull. Ac. roy. de Belgique [3], 20, 294 (1894), daß einige Anlagerungsprodukte von Acetylchlorid an Aldehyde mit Eisessig Diacetate geben.

Ein Enolester eines Aldehyds, und zwar der Benzoyl-*enol*-Ester des Önanthols, ist schon vor Semmler von Lees (Chem. Zentr. 1903, I, 71) dargestellt worden (nebst verschiedenen Enolestern von Ketonen), worauf Herr Ostrogovich den einen von uns freundlich aufmerksam machte.

Nach Einreichung unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von Blankma (Chem. Weekblad, 6, 899), in der die Darstellung einiger aromatischer Aldehyddiacetate mittelst Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erwähnt wird.

² J. prakt. Chem. [2], 5, 459 (1872).

In auffallendem Gegensatz zu dem Verhalten des gewöhnlichen Aldols steht das des Acetpropionaldols, aus welchem Schmalzhofer¹ mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in ziemlich guter Ausbeute das Monoacetat erhalten hatte. Daß hier kein Triacetat gebildet wurde, steht vielleicht damit im Zusammenhang, daß die Acetylierung der Aldehydgruppe möglicherweise einer sterischen Hinderung unterliegt.² Bemerkenswert ist aber auch, daß Kondensationsreaktionen nur in geringem Umfang eingetreten zu sein scheinen.

Die **Acetylierung** des Aldols führt zum Monoacetat $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OCOCH}_3)\text{—CH}_2\text{—CHO}$ und zum Triacetat $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OCOCH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{OCOCH}_3)_2$. Ein Diacetat konnte ebensowenig erhalten werden wie beim Salicylaldehyd.³ Auch das Auftreten eines Acetylaldol-*enol*-acetats $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OCOCH}_3)\text{—CH}=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$ wurde nicht beobachtet. Doch soll nicht behauptet werden, daß es nicht in den kleineren Zwischenfraktionen enthalten gewesen sein könnte.

Das *Aldolmonoacetat* siedet unter 18 mm Druck bei 87 bis 89°. Es wurde nur bei gelinder Acetylierung, nämlich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Gegenwart eines indifferenten organischen Lösungsmittels (Benzol, Chloroform) oder mit Eisessig und Schwefelsäure, und nie in guter Ausbeute erhalten. Am besten war die Ausbeute noch beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in benzolischer Lösung; sie betrug aber auch in diesem Falle nur ungefähr 15% der theoretischen. Es ist übrigens möglich, daß beim Arbeiten in größerem Maßstab sich diese und andere im folgenden erwähnte Ausbeuten günstiger gestalten würden. Unter den Umständen, wo die Acetylierung beim Monoacetat stehen bleibt, tritt überwiegend Kondensation ein. Der von Wurtz als Aldolmonoacetat betrachtete Körper ist wahrscheinlich Crotonaldehyddiacetat gewesen.

Das *Aldoltriacetat* erhält man bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, und zwar am besten bei energischer Einwirkung (in Siedhitze). Eine 12·5% der theoretischen übersteigende Ausbeute an reinem Produkt wurde nicht erzielt. Allzu energische Acetylierung begünstigt zu sehr die Aufspaltung zu Äthylidendiacetat, gelindere Acetylierung

¹ Mon. f. Chem., 21, 677 (1900).

² Vergl. Späth, Mon. f. Chem., 31, 191 (1910).

³ Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 851 (1909).

erhöht die Ausbeute an Kondensationsprodukten. Zwar kann die Ausbeute an Triacetat dann unter Umständen bis 24% der theoretischen steigen; aber es entsteht daneben der im folgenden als Dialdandiacetat bezeichnete Körper, welcher vom Aldoltriacetat durch Destillation kaum getrennt werden kann. Solche Gemische von Aldoltriacetat und Dialdandiacetat entstehen auch bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein oder mit Natriumacetat. Sie bilden wahrscheinlich den Körper, den Wurtz als Crotonaldehyddiacetat angesehen hat.

Die **Aufspaltung** des Aldols unter gleichzeitiger Acetylierung führt zum Äthylidendiacetat. Dieses bildet sich als Nebenprodukt in wechselnden Mengen bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, am reichlichsten in der Hitze und bei großem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Unter letzteren Umständen gelang es, Äthylidendiacetat und Aldoltriacetat in gleichen Mengen zu erhalten.

Die **Wasserabspaltung** unter Bildung von Crotonaldehyddiacetat wird die Hauptreaktion bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein oder bei Gegenwart von Natriumacetat. Offenbar tritt sie infolge der wasserentziehenden Wirkung des Essigsäureanhydrids ein, wenn nicht durch einen geeigneten Katalysator bewirkt wird, daß das alkoholische Hydroxyl des Aldols rasch verestert und dadurch die Herstellung der Doppelbindung erschwert wird.

Die Einwirkung von Acetylchlorid gibt ebenfalls einen Abkömmling des Crotonaldehyds, und zwar lagert sich das Acetylchlorid in bekannter Weise an die Aldehydgruppe an.

Von **Kondensationsprodukten** wurden erhalten das Diacetat des Körpers $C_8H_{14}O_3$ (2 Mole Aldol— H_2O), eine Fraktion, welche wahrscheinlich die Monoacetate der Körper $C_8H_{14}O_3$ und $C_8H_{16}O_4$ enthielt, das Diacetat des Körpers $C_{12}H_{20}O_4$ (3 Mole Aldol— $2 H_2O$) und das Monoacetat des Körpers $C_{16}H_{28}O_6$ (4 Mole Aldol— $2 H_2O$).¹

¹ Ein Kondensationsprodukt des Aldols von der Formel $C_{16}H_{26}O_5$ ist von Raper (Journ. chem. soc., Transactions, 91, 1834 [1907]) erhalten worden. Versuche über Kondensation des Aldols, bei denen die Kondensationsprodukte nicht näher untersucht wurden, hat McLeod ausgeführt (Am. chem. J. 37, 32 [1907]).

Das Diacetat des Körpers $C_8H_{14}O_3$ wird im folgenden als *Dialdandiacetat* bezeichnet, da Wurtz den bei der Einwirkung von Säuren auf Aldol entstehenden Körper $C_8H_{14}O_3$ Dialdan genannt hat. Daß der hier als Dialdandiacetat bezeichnete Stoff das Diacetat des Wurtz'schen Dialdans ist, ist übrigens nicht durch Überführung des einen Körpers in den andern direkt bewiesen worden.

Dialdandiacetat entsteht bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig und Schwefelsäure, und zwar insbesondere, wenn die acetylierende Einwirkung nicht besonders kräftig ist, also z. B. in benzolischer Lösung oder bei Anwendung von wenig Schwefelsäure und guter Kühlung. In Chloroformlösung tritt seine Bildung gegen die des Gemisches der Monoacetate von $C_8H_{14}O_3$ und $C_8H_{16}O_4$ zurück, bei der Acetylierung mit Eisessig gegen die Bildung höherer Kondensationsprodukte.

Die Siedepunkte der Dialdandiacetate verschiedener Herkunft wurden nicht ganz gleich gefunden. Produkte, die bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ohne Verdünnungsmittel entstanden, sotten bei 152 bis 154° (12mm). Dagegen sotten Dialdandiacetate, die mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in benzolischer oder Chloroformlösung oder mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten worden waren, unter 13mm Druck bei 144 bis 147°, unter 18mm Druck bei 150 bis 153°. Ob diese Differenzen auf Verunreinigungen beruhen, oder ob zwei Dialdandiacetate existieren, soll dahingestellt bleiben.

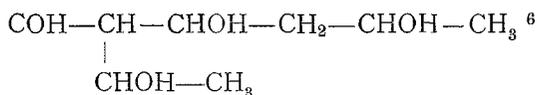
Das *Diacetat des Körpers* $C_{12}H_{20}O_4$ wurde bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure unter Kühlung beobachtet. Auch bei der Acetylierung mit Eisessig und Schwefelsäure wurde ein Stoff von ähnlichem Siedepunkt beobachtet, der aber nicht näher untersucht wurde.

Das *Monoacetat des Stoffes* $C_{16}H_{28}O_6$ endlich tritt bei der Acetylierung mit Eisessig und Schwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Menge auf.

Im ganzen kann man sagen, daß die Menge und das Molekelgewicht der Kondensationsprodukte um so größer sind, je ungünstiger die Bedingungen für die Acetylierung sind.

Über die **Konstitution der Kondensationsprodukte** kann man nur Vermutungen äußern. Wurtz¹ hat zuerst angenommen, daß bei der Dialdanbildung die Wasserabspaltung an den alkoholischen Hydroxylen unter Bildung eines ätherartigen Körpers eintrete. Später aber² ist er zu der Auffassung gekommen, daß zur Wasserabspaltung der Sauerstoff einer Aldehydgruppe und zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe der zweiten Molekel verwendet werden.³ Michael⁴ hat dann darauf hingewiesen, daß die Konstitutionsformel des Dialdans entsprechend der Regel abgeändert werden sollte, daß die α -Wasserstoffe besonders leicht angreifbar sind. Zu dieser Ansicht wird man auch geführt, wenn man annimmt, daß die Bildung des Dialdans in einer Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung besteht. Daß eine Aldolkondensation eintritt, ist wahrscheinlich, da das Dialdan sich bei Gegenwart von Säuren bildet und Säuren die Aldolkondensation hervorrufen können. Nun erfolgt die Aldolkondensation in den beststudierten Fällen durch Wechselwirkung zwischen der Aldehydgruppe der einen Molekel und einem Wasserstoffatom an dem zur Aldehydgruppe der zweiten Molekel α -ständigen Kohlenstoffatom.⁵

Das Wurtz'sche Dialdan könnte hiernach ein Anhydrid des Äthyl, 2-hexanaltriols-2¹, 3, 5 (ein Trioxy- α -äthylkapronaldehyd) sein:



¹ J. prakt. Chem. [2], 5, 463 (1872).

² Jahresb. f. Chem., 1876, 484; vergl. auch ebendort, 1880, 524; 1881, 515; 1883, 956.

³ Diese Formel wurde auch in das Handbuch von Beilstein (3. Aufl., I, 964) aufgenommen, obwohl Wurtz später dem durch Reduktion der Aldehydgruppe aus dem Dialdan entstehenden Dialdanalkohol (Jahresb. f. Chem., 1881, 515) nicht die Formel mit Doppelbindung, sondern die eines β -Oxyds zuschrieb. Über Isodialdan (Tetraaldan) vergl. Lobry de Bruyn und Bijl, Rec. trav. chim., 19, 173 (1900).

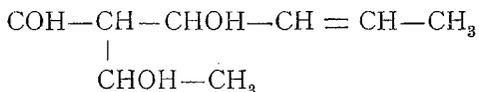
⁴ J. prakt. Chem. [2], 35, 94, Anm. 2 (1887).

⁵ Lieben und Zeisel, Mon. f. Chem., 4, 11 (1883); Lieben, ebendort, 22, 289 (1901).

⁶ Vergl. aber Raper, J. chem. soc., 91, 1833 (1907).

Ob die Wasserabspaltung unter Bildung einer Doppelbindung oder eines Oxyds (welches dann wahrscheinlich nicht ein β -, sondern ein δ -Oxyd wäre) erfolgt, läßt sich nicht sagen.¹

Für das hier beschriebene Dialdandiacetat kann jedenfalls angenommen werden, daß es kein Oxyd ist. Da die alkoholischen Hydroxyle im allgemeinen leichter acetyliert werden als die Aldehydgruppe, sollte ein oxydartiges Dialdan entweder eine oder drei Acetylgruppen aufnehmen, aber nicht zwei. Dagegen kann ein Dialdan mit Doppelbindung (etwa das Äthyl-2-hexenaldiol



wobei die Lage der Doppelbindung willkürlich gewählt ist) zwei oder vier Acetylen aufnehmen. Daß nur zwei Acetylgruppen aufgenommen werden, ist nicht befremdlich, da das Dialdandiacetat besonders reichlich unter Bedingungen entsteht, wo noch das Monoacetat des Aldols isoliert werden kann. Es ist immerhin nicht unwahrscheinlich, daß das hier beschriebene Dialdandiacetat sich vom Wurtz'schen Dialdan ableitet.

Die Ansicht, daß das Dialdan und überhaupt die unter dem Einfluß von Säuren entstehenden Kondensationsprodukte des Aldols nach der Lieben'schen Regel gebildet werden, wird durch die Arbeit von Raper² gestützt. Raper hat durch Kondensation des Aldols mit Kaliumcarbonat einen Stoff $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, also von der Zusammensetzung des Dialdans erhalten, von dem er wahrscheinlich machen konnte, daß er keine Doppelbindung enthalte und in *n*-Oktylsäure überführbar sei. Nun ist aber der Raper'sche Stoff vom Dialdan wahrscheinlich verschieden. Denn er wurde nicht krystallisiert erhalten, ließ sich selbst unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren und scheint in Wasser leicht löslich zu sein, während Dialdan bei 130° schmilzt, im Vakuum destillierbar und in kaltem Wasser wenig löslich ist.

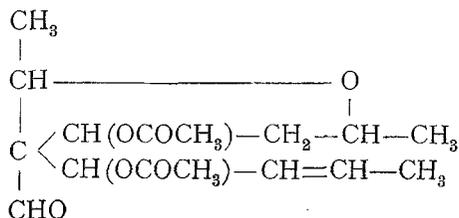
¹ Lobry de Bruyn und Bijl (Rec. trav. chim., 19, 173 [1900]), sagen, Wurtz habe im Dialdan zwei alkoholische Hydroxyle und eine ungesättigte Bindung nachgewiesen. Wir haben einen solchen Nachweis in der uns zugänglichen Literatur nicht finden können.

² J. chem. soc. (Transactions), 91, 1833 (1907).

Nimmt man im Dialdan eine gerade Kette an, so müßte die Verschiedenheit vom Raper'schen Körper entweder darauf beruhen, daß das Dialdan eine Doppelbindung enthält (wogegen der Umstand spricht, daß der Dialdanalkohol $C_8H_{16}O_3$ nur zwei Acetylene aufnimmt und daher einen Sauerstoff in ätherartiger Bindung haben muß) oder daß es sich durch die Stellung des Oxydringes unterscheidet; letztere Annahme würde erfordern, daß einer der beiden Körper ein β -Oxyd sei, was wenig wahrscheinlich ist. Somit ist die Vermutung durchaus zulässig, daß Dialdan sich nach der Lieben'schen Regel bildet und allgemeiner die Kondensation des Aldols unter dem Einfluß von Säuren nach der genannten Regel erfolgt. Auf dieser Voraussetzung¹ beruhen die im folgenden aufgestellten Formeln.

Das Gemisch der Monoacetate von $C_8H_{14}O_3$ und $C_8H_{16}O_4$, welches bei der Acetylierung in Chloroform erhalten wurde, könnte wohl die Monoacetate des Dialdans und des zugehörigen Trioxyoktylaldehyds, z. B. des $\beta\beta\delta$ -Trioxy- α -Äthylkapronaldehyds (Methylal, 3-Heptantriol, 2, 4, 6) enthalten. Die unvollständige Acetylierung ist nicht auffallend; es entstand ja bei diesem Versuch auch Aldolmonoacetat.

Dem Diacetat des Stoffes $C_{12}H_{20}O_4$, welches bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure erhalten wurde, könnte dann die Formel des Diacetats eines oxydartigen Anhydrids eines Tetraoxydodekenaldehyds, etwa

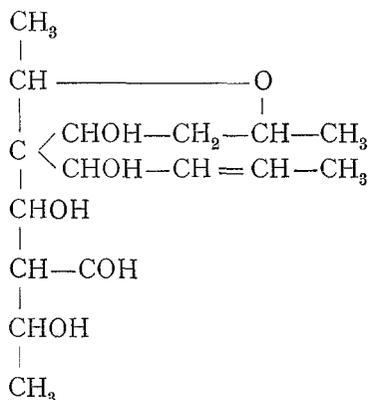


(Diacetat des 3-Aldehydo-3-acetoxybutenyl-4-acetoxyhepten-2, 6-oxyds oder Methylal, 3-Butyl, 3-Hepten, 5-diol, 4, 3¹-oxyd-2, 3³) zukommen. Bei Aufstellung dieser Formel ist berück-

¹ **Anmerkung bei der Korrektur:** Diese Voraussetzung scheint eine Bestätigung zu finden durch die uns erst jetzt bekannt gewordene Arbeit von Delépine (Ann. chim. phys. [VIII] 20, 389 [1910]. Siehe auch Delépine, Chem. Zentr. 1910, I, 1495.

sichtigt, daß nach Lieben¹ in der Regel (aber allerdings nicht immer) CH-Gruppen leichter der Aldolkondensation unterliegen als CH₂-Gruppen. Oxydbindung ist angenommen, weil neben diesem Stoff nur Dialdandiacetat erhalten wurde, dessen Hydroxylgruppen vollständig acetyliert sind und außerdem Äthylidendiacetat, welches das Produkt einer energischen Acetylierung ist. Würde man nicht eine Oxyd-, sondern eine Doppelbindung annehmen, so wäre die Aufnahme von drei Acetylen zu erwarten. Die Bildung eines δ-Oxyds ist angenommen, weil diese sich viel leichter bilden als β-Oxyde.² Die Lage der Doppelbindung ist willkürlich gewählt.

Auch der Körper C₁₆H₂₈O₆, dessen Monoacetat bei der Acetylierung mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten wurde, kann einer weiteren Aldolkondensation seine Entstehung verdanken. Er könnte als Kondensationsprodukt des Stoffes C₁₂H₂₀O₄ mit Aldol aufgefaßt werden, entsprechend der Formel



(oxydartiges Anhydrid eines Hexaoxyhexadecenaldehyds, oder genauer Hexaoxy-α-äthyl-γ-butyl-γ-butenylkapronaldehyds, und zwar Butyl, 3-ol, 3¹-Buten, 3², yl, 3-ol, 3¹-Methylal, 5-Heptandiol, 4, 6-oxyd-2, 3³).

Es sei nochmals hervorgehoben, daß diese Formeln nur als Vermutungen zu betrachten sind. Namentlich besteht die Möglichkeit, daß Abweichungen von der Lieben'schen Regel auftreten. Dies gilt insbesondere auch für den Fall, daß die

¹ Mon. f. Chem., 22, 292 (1901).

² Vergl. Lieben, Mon. f. Chem., 23, 65 (1902).

Körper mit Doppelbindung unter Mitwirkung von intermediär gebildetem Crotonaldehyd entstehen sollten. Wie sich Crotonaldehyd bei der Kondensation verhalten würde, läßt sich nicht sicher sagen.¹

Anschließend an die hier zusammengefaßten Versuche sind noch einige andere Stoffe dargestellt worden. So führte ein Bromierungsversuch mit einem Gemisch von Aldoltriacetat und Dialdanacetat zu dem ungefähr gleichzeitig von Viguiet dargestellten Bromcrotonaldehyd. Ferner wurden vom Aldol das Oxim, Phenylhydrazon (in unreinem Zustand) und *p*-Nitrophenylhydrazon, vom Crotonaldehyd das Phenylhydrazon und *p*-Nitrophenylhydrazon dargestellt. Endlich werden zwei Stoffe beschrieben, die wahrscheinlich durch Kondensation des Acetaldehyds entstehen.

Versuche.²

Das Aldol wurde in der Hauptsache nach Orndorff und Newbury³ dargestellt. Ich habe es zweckmäßig gefunden, statt 200 g Wasser von 0° 500 g zerschlagenes Eis anzuwenden, die Menge des Kaliumcarbonats zu vermehren und es nicht in fester Form, sondern, wie es von McLeod⁴ und in etwas abweichender Art von Franke und Thiel⁵ geschehen ist, gelöst anzuwenden (20 g K₂CO₃, 30 bis 35 g H₂O). Nach beendeter Einwirkung habe ich mit 200 g Kochsalz versetzt,⁶ wodurch ein Gemisch von Aldol und Acetaldehyd ausgeschieden wurde. Nach Abtrennung dieser Schicht wurde die wässrige Lösung noch ausgeäthert. Die Ausbeute überstieg nicht die von Orndorff und Newbury angegebene.

Da mir bei dieser Gelegenheit Paralldol in die Hand kam, habe ich sein Molekelgewicht nach der Siedemethode in Chloroform bestimmt.

0·2440 g Paralldol in 22·76 g Chloroform gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·213°. Molekelgewicht gef. 181, ber. für C₈H₁₆O₄ 176.

¹ Vergl. Zeisel und v. Bitto, Mon. f. Chem., 29, 593 (1908); aber auch Delépine, a. a. O.

² Von Ernst Späth.

³ Mon. f. Chem., 13, 516 (1892).

⁴ Am. chem. J., 37, 29 (1907).

⁵ Thiel bei Franke und Kohn, Mon. f. Chem., 27, 1107 (1906).

⁶ Franke und Thiel haben Kaliumcarbonat auch zum Aussalzen verwendet.

Hierin liegt eine weitere Bestätigung der von Wurtz angegebenen Formel.¹ Dagegen steht die Bestimmung nicht im Einklang mit den Beobachtungen von Nowak.²

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Aldol.

1. In Siedehitze. 11 cm^3 Aldol wurden mit 55 cm^3 Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure versetzt, dann die bald heiß werdende Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Sie färbte sich schwärzlichgrün. Das erkaltete Produkt wurde mit Natriumacetatlösung geschüttelt, hierauf abgetrennt und bei 13 mm Druck destilliert. Im Vorlauf waren Essigsäure und deren Anhydrid. Bei 68 bis 72° destillierte Äthylidendiacetat (2 g). Dann folgte zwischen 100 und 130° ein Gemisch. Der größte Teil ging bei 136 bis 138° über (4 g) und erwies sich als Aldoltriacetat. Im Kölbchen blieb eine geringe Menge Sirup zurück. Ein zweiter Versuch, bei dem drei Tropfen Schwefelsäure angewendet und die Kochdauer auf eine Stunde verlängert wurde, lieferte kein wesentlich anderes Ergebnis.

Das Äthylidendiacetat wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Es sott entsprechend den Literaturangaben bei 166 bis 168°.

0·4405 g wurden mit 70 cm^3 0·10007-*n*-Kalilauge geschüttelt, langsam auf 100° erwärmt und mit Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 60·80 cm^3 der titrierten Kalilauge. CH_3CO gef. 59·42%, ber. für $C_6H_{10}O_4 = C_2H_4O_2(COCH_3)_2$ 58·90%.

Das Aldoltriacetat war nicht ganz rein, wie die Analysen zeigten. Der hohe Acetylgehalt ist aber für das Vorliegen des Triacetats beweisend, da Äthylidendiacetat durch den Siedepunkt ausgeschlossen ist.

I. 0·3179 g vom zweiten Versuch gaben 0·6101 g CO_2 , 0·1977 g H_2O .

II. 0·3987 g vom zweiten Versuch wurden mit 100 cm^3 0·10007-*n*-Kalilauge 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Öl auflöste, dann zurücktitriert. Verbrauch 51·7 cm^3 der erwähnten Kalilauge.

¹ Vergl. die kryoskopische Bestimmung von Magnanini (erwähnt bei Halpern, Mon. f. Chem., 22, 65 [1901]) und die Dampfdichtebestimmung von L. Kohn, Mon. f. Chem., 21, 91 (1900).

² Mon. f. Chem., 22, 1142 (1901).

III. 0·6561 g vom ersten Versuch wurden mit 100·7 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge erwärmt und mit 19·75 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 81·30 cm³ Kalilauge.

Gef. C 52·34, H 6·96, COCH₃ II. 55·82, III. 54·01%. Ber. für C₁₀H₁₆O₆ = C₄H₇O₃ (COCH₃)₃, C 51·69, H 6·95, COCH₃ 55·60%.

2. Bei Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln.
8 cm³ Aldol wurden mit 12 cm³ Essigsäureanhydrid und 10 cm³ wasserfreiem **Benzol** gemischt, dann zwei Tropfen Schwefelsäure, in 4 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst, hinzugegeben. Die nach einigen Minuten auftretende Erwärmung wurde durch Kühlung gemäßigt. Nach einer Stunde wurde in Natriumacetat enthaltendes Wasser eingetragen und gut geschüttelt. Das Öl wurde dann bei 18 mm Druck destilliert. Nach einem ganz niedrig siedenden Vorlauf gingen etwa 2 g bei 87 bis 89° über, die sich als Aldolmonoacetat erwiesen. Dann folgten Gemische ohne konstanten Siedepunkt. Die Hauptmenge destillierte bei 150 bis 153° und soll im folgenden als Dialdandiacetat bezeichnet werden.

Das *Aldolmonoacetat* gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2812 g gaben 0·5696 g CO₂, 0·2001 g H₂O.

II. 0·3854 g wurden mit 100·0 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge bis zum Verschwinden der Öltropfen am Rückflußkühler gekocht, dann mit 70·5 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 30·73 cm³ Kalilauge.

Gef. C 55·25, H 7·96, COCH₃ 34·74%. Ber. für C₆H₁₀O₃ = C₄H₇O₂·(COCH₃) C 55·35, H 7·75, COCH₃ 33·08%.

Das *Dialdandiacetat* gab:

I. 0·2128 g gaben 0·4613 g CO₂, 0·1469 g H₂O.

II. 0·5536 g wurden mit 100 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 53·1 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 47·82 cm³ Kalilauge.

III. 0·8880 g gaben in 22·76 g Chloroform eine Siedepunkterhöhung von 0·580°.

Gef. C 59·12, H 7·72, COCH₃ 37·65%, Molekelgewicht 246. Ber. für C₁₂H₁₈O₅ = C₈H₁₂O₃ (COCH₃)₂ C 59·47, H 7·49, COCH₃ 35·53%, Molekelgewicht 242.

Bei Anwendung von **Chloroform** als Verdünnungsmittel wurde außer Aldolmonoacetat und Dialdandiacetat auch ein höher siedender Körper in größerer Menge erhalten.

20 cm^3 Aldol wurden in 30 cm^3 Chloroform und 30 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst, dann zwei Tropfen Schwefelsäure, in 7 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst, hinzugegeben. Ein eingesenktes Thermometer stieg nach 12 Minuten von 25 auf 45°; eine weitere Temperaturerhöhung wurde durch Kühlung hintangehalten. Nach 3 Viertelstunden war die Temperatur der Lösung wieder auf Zimmertemperatur gesunken; nun wurde mit Natriumacetat enthaltendem Wasser geschüttelt, die Chloroformschicht abgetrennt und fraktioniert. Beim Destillieren unter 15 mm Druck wurden nach einem aus Essigsäure und deren Anhydrid bestehenden Vorlauf folgende Hauptfraktionen erhalten: 85 bis 95° (2·5 g), 145 bis 147° (3 g) und 175 bis 176° (ungefähr 7 g).

Aus der *Fraktion 85 bis 95°* konnte durch neuerliches Fraktionieren Aldolmonoacetat (Siedepunkt 87 bis 89° bei 18 mm) erhalten werden.

0·2465 g wurden mit 70·3 cm^3 0·10133-*n*-Kalilauge bis zum Verschwinden des Öls gekocht, dann mit 51·6 cm^3 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 19·61 cm^3 Kalilauge. $COCH_3$ gef. 34·68, ber. 33·08%.

Die *Fraktion 145 bis 147°* erwies sich wieder als Dialdandiacetat.

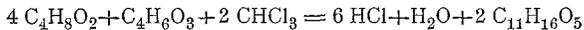
0·6477 g wurden mit 100·2 cm^3 0·10133-*n*-Kalilauge am Rückflußkühler bis zur Lösung der Öltropfen gekocht, dann mit 49·6 cm^3 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 51·47 cm^3 Kalilauge. $COCH_3$ gef. 34·64, ber. 35·53%.

Die *Fraktion 175 bis 176°* war chlorfrei und gab folgende Zahlen:

- I. 0·2551 g gaben 0·5352 g CO_2 , 0·1904 g H_2O .
- II. 0·6893 g wurden mit 80·6 cm^3 0·10133-*n*-Kalilauge bis zur Lösung des Öls am Rückflußkühler gekocht, dann mit 50·0 cm^3 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 31·48 cm^3 Kalilauge.
- III. 0·9954 g gaben in 22·76 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0·741°.

Gef. C 57·23, H 8·35, $COCH_3$ 19·91%, Molekelgewicht 212; ber. für ein Gemisch von 45 Gewichtsprozenten $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{12}O_3 (COCH_3)$ und 55% $C_{10}H_{18}O_5 = C_8H_{15}O_4 (COCH_3)$ C 57·24, H 8·20, $COCH_3$ 20·52%, Molekelgewicht 210. Für $C_{11}H_{20}O_5 = C_9H_{17}O_4 (COCH_3)$ berechnet sich C 56·85, H 8·68, $COCH_3$ 18·53%, Molekelgewicht 232; gegen diese

Formel, welche mit der Verbrennung und allenfalls auch mit der Acetylbestimmung verträglich ist, spricht nicht nur das gefundene Molekulargewicht, sondern insbesondere auch der Umstand, daß die bei der Reaktion verwendeten Stoffe die Bildung einer derartigen Verbindung nicht erwarten lassen. Sie könnte wohl nur unter Mitwirkung des Chloroforms zustande kommen. Dann wäre aber nach



ein wasserstoffärmerer Körper $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$ (COCH_3) mit 57·86% C, 7·07% H, 18·86% COCH_3 und dem Molekulargewicht 228 zu erwarten.

Somit ist es wahrscheinlich, daß ein Gemisch des Monoacetats eines durch Aldolkondensation aus zwei Molekeln Aldol entstehenden Produktes (eines Trioxyoktylaldehyds) und eines dazugehörigen, durch Wasserabspaltung entstehenden Oxyds oder ungesättigten Aldehyds vorliegt.

3. Ohne organisches Verdünnungsmittel bei mittleren Temperaturen. Acetyliert man bei mittleren Temperaturen in der gewöhnlichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, so treten die Reaktionen, welche einerseits ohne Verdünnungsmittel bei Siedehitze (Bildung von Äthylidendiacetat und Aldoltriacetat) und andererseits in Verdünnungsmitteln bei niedriger Temperatur (Bildung von Dialdandiacetat) ziemlich getrennt erhalten werden können, nebeneinander ein. Da nun das Triacetat des Aldols und das Dialdandiacetat durch Destillation kaum getrennt werden können, erhält man häufig Gemische, welche nach der Verbrennung Crotonaldehyddiacetat zu sein scheinen, die aber wegen des hohen Siedepunktes sicher davon verschieden sein müssen. Auch sind scheinbar unbedeutende Umstände von großem Einfluß auf den Reaktionsverlauf, so daß anscheinend ungefähr gleich ausgeführte Versuche wesentlich verschiedene Ergebnisse liefern. Je nach der Stärke der Kühlung kann sich das Reaktionsgemisch auf 30 oder auf 70° erwärmen; dieser Temperaturunterschied ist aber von ganz wesentlichem Einfluß.

In allen Fällen trat Färbung des Reaktionsgemisches ein, die schließlich schwarzgrün, bisweilen auch braun wurde.

Bei einem Versuch, welcher zeitlich der erste war (10 g Aldol, 50 cm^3 Essigsäureanhydrid, einige Tropfen Schwefelsäure, $1\frac{3}{4}$ Stunden unter Mäßigung der Erwärmung durch

zeitweilige Kühlung stehen gelassen, mit Wasser geschüttelt, destilliert), wurde Aldoltriacetat in schlechter Ausbeute (1·8 g, wahrscheinlich wegen Verseifung durch die verdünnte Schwefelsäure) mit dem Siedepunkt 135 bis 137° (10 mm) erhalten.

0·3588 g gaben 0·6800 g CO₂, 0·2290 g H₂O. Gef. C 51·68, H 7·14%.
Ber. für C₁₀H₁₆O₆ C 51·69, H 6·95%.

Aber als der Versuch in der Weise wiederholt wurde, daß die Entfernung der Schwefelsäure nicht durch Schütteln mit Wasser, sondern mit Natriumacetatlösung geschah, sonst aber alles anscheinend wie beim ersten Versuch, wurde ein ganz anderes Ergebnis erhalten. Nach den späteren Erfahrungen kann gesagt werden, daß wahrscheinlich stärker gekühlt wurde. Aus 10 g Aldol wurden 7·8 g eines bei 140 bis 142° (12 mm) übergehenden Öles von ganz anderer Zusammensetzung erhalten. Von dieser Substanz wurden die im folgenden angeführten Analysen I und II ausgeführt.

Verlängerung der Einwirkungsdauer auf 11 Tage bei geringer Vermehrung der Essigsäureanhydridmenge (10 g Aldol, 60 g Anhydrid) änderte an der Natur des Produktes nichts, verbesserte aber die Ausbeute. Es wurden 13·26 g eines bei 140 bis 142° (10 mm) siedenden Öles erhalten (Analysen III und IV). Bei einer weiteren Darstellung war das Produkt etwas C-reicher (Analyse V).

I. 0·1871 g gaben 0·3815 g CO₂, 0·1220 g H₂O.

II. 0·1545 g gaben 0·3156 g CO₂, 0·1018 g H₂O.

III. 0·3041 g gaben 0·6225 g CO₂, 0·1951 g H₂O.

IV. 0·3281 g verbrauchten bei der Verseifung 36·74 cm³ 0·09249-n. Kalilauge.

V. 0·2501 g gaben 0·5181 g CO₂, 0·1621 g H₂O.

Gef. C I. 55·62, II. 55·71, III. 55·82, V. 56·49%; H I. 7·30, II. 7·37, III. 7·18, V. 7·25%; COCH₃ IV. 44·57%. Ber. für C₈H₁₂O₄ = C₄H₆O₂ (COCH₃)₂ C 55·88, H 7·03, COCH₃ 50·00%.

Sieht man von der (übrigens auch nicht stark abweichenden) Analyse V ab, so war in zwei Versuchen eine Substanz von denselben Eigenschaften erhalten worden, welche bei drei sehr gut stimmenden Verbrennungen Werte gab, die der Formel C₈H₁₂O₄ entsprechen. Diese Formel kommt dem Crotonaldehyd-

diacetat zu. Nun siedet aber Crotonaldehyddiacetat bei 89 bis 92°. ¹ Man konnte daher daran denken, daß das dem Crotonaldehyddiacetat isomere Acetylaldol-*enol*-Acetat vorliege. Indes war auch für diesen Körper ein so hoher Siedepunkt nicht zu erwarten und überdies stimmte die Acetylbestimmung nicht. Der Umstand, daß unter anscheinend gleichen Bedingungen einmal das Triacetat isoliert werden konnte, ferner der Verlauf der Acetylierung einerseits bei Siedehitze, andererseits bei niedriger Temperatur in indifferenten Lösungsmitteln legte nun den Gedanken nahe, daß die konstant siedende Substanz trotz der stimmenden Verbrennungen ein Gemisch von Aldoltriacetat (C 51.69, H 6.95%) und Dialdandiacetat (C 59.47, H 7.49%) sei.

Mit dieser Annahme sind die mit derselben Substanz ausgeführten Analysen III und IV verträglich. Denn ein Gemisch von 46.9 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 53.1% Dialdandiacetat verlangt C 55.82, H 7.24, COCH₃ 44.95% (gef. C 55.82, H 7.18, COCH₃ 44.57%).

War diese Annahme richtig, so mußte sich die Anwesenheit des völlig acetylierten Aldols und des Dialdanabkömmlings vor allem im Molekelgewicht äußern. Um hierüber Klarheit zu bekommen und zugleich den Einfluß der Schwefelsäuremenge festzustellen, wurden noch folgende Versuche gemacht:

A. Zu 13 cm³ Aldol in 55 cm³ Essigsäureanhydrid wurden zwei Tropfen Schwefelsäure, in 10 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst, gegeben und gekühlt. Die Farbenveränderung trat langsam ein. Nach 18 Stunden wurde mit Natriumacetat enthaltendem Wasser gewaschen und bei 11 mm Druck destilliert. Erhalten wurden wenig Äthylidendiacetat, 7 g vom Siedepunkt 150 bis 156° und 1.7 g vom Siedepunkt 200 bis 205°.

Die *Fraktion 150 bis 156°* war Dialdandiacetat (Siedepunkt nach nochmaligem Fraktionieren bei 12 mm 152 bis 154°).

0.6213 g wurden mit 100.4 cm³ 0.10133-*n*-Kalilauge verseift und mit 48.9 cm³ 0.09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 52.36 cm³ Kalilauge. COCH₃ gef. 36.74%, ber. für C₁₂H₁₈O₅ = C₈H₁₂O₃(COCH₃)₂ 35.53%.

¹ Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 347 (1909).

Die *hochsiedende Fraktion* wurde nochmals bei 10 mm destilliert. Bei 175° gingen einige Tropfen über; die Hauptmenge war ein Öl, welches bei 201 bis 203° unter Bildung schwer kondensierbarer Dämpfe übergang.

I. 0·2752 g gaben 0·6148 g CO₂, 0·1981 g H₂O.

II. 0·3130 g wurden in 10 cm³ säurefreiem Alkohol gelöst und mit 50·3 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 30·3 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 20·53 cm³ Kalilauge.

III. 0·2899 g gaben in 24·1 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0·136°.

Gef. C 60·94, H 8·06, COCH₃ 28·60%, Molekelgewicht 318. Ber. für C₁₆H₂₄O₆ = C₁₂H₁₈O₄(COCH₃)₂ C 61·49, H 7·75, COCH₃ 27·55%, Molekelgewicht 312. Die um 2 H reichere Formel C₁₆H₂₆O₆ mit zwei Acetylen wäre mit den Analysen noch etwas besser verträglich (C 61·10, H 8·34, COCH₃ 27·38%), nicht aber mit der Bildungsweise des Stoffes.

Hiernach könnte das Diacetat eines oxydartigen Anhydrids eines Tetraoxydodekenaldehyds, z. B. ein Aldehydo-acetoxylbutenyl-acetoxylheptylenoxyd, vorliegen.

B. 11 g Aldol in 45 cm³ Essigsäureanhydrid wurden mit fünf Tropfen Schwefelsäure in 10 cm³ Essigsäureanhydrid ohne Kühlung gemischt. Die Temperatur stieg bis 70°. Färbung trat rascher ein als beim vorhergehenden Versuch. Nach neun Stunden wurde aufgearbeitet. Es wurden bei 10 mm Druck erhalten 1 g Äthylidendiacetat, 8 g vom Siedepunkt 138 bis 143°, 2·9 g vom Siedepunkt 145 bis 153°.

Die *Fraktion 138 bis 143°* ging bei neuerlichem Fraktionieren unter 11 mm Druck in der Hauptsache bei 138 bis 141° über.

I. 0·2687 g gaben 0·5389 g CO₂, 0·1776 g H₂O.

II. 0·6251 g wurden mit 101 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge einige Minuten bis zur Auflösung der Öltröpfchen erwärmt, dann mit 33·8 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 67·79 cm³ Kalilauge.

III. 0·6442 g gaben in 17·69 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·762°.

Gef. C 54·70, H 7·40, COCH₃ 47·26%, Molekelgewicht 239. Ber. für ein Gemisch von 61·35 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 38·65% Dialdandiacetat C 54·70, H 7·16, COCH₃ 47·84%, Molekelgewicht

236. $C_8H_{12}O_4$ würde verlangen C 55·80, H 7·03, $COCH_3$ 50·00 $\frac{0}{10}$, Molekelgewicht 172.

Die *Fraktion 145 bis 153°* gab beim nochmaligen Destillieren unter 10 *mm* Druck eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 150 bis 152°, die sich als Dialdandiacetat erwies.

0·5150 *g* wurden mit 65·0 *cm*³ 0·10133-*n*-Kalilauge einige Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 22·1 *cm*³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 43·29 *cm*³ Kalilauge. $COCH_3$ gef. 36·64, ber. 35·53 $\frac{0}{10}$.

C. Zu 14 *cm*³ Aldol in 50 *cm*³ Essigsäureanhydrid wurden allmählich unter guter Kühlung 20 Tropfen Schwefelsäure in 20 *cm*³ Essigsäureanhydrid gegeben, so daß die Temperatur zwischen 10 und 20° blieb. Die Flüssigkeit färbte sich langsamer als beim Versuch *A*. Nach 10 Stunden wurde aufgearbeitet. Außer Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Äthylidendiacetat wurden die Fraktionen 80 bis 130° und 136 bis 141° (6·5 *g*) erhalten. Letztere gab bei nochmaliger Destillation als Hauptfraktion eine vom Siedepunkt 137 bis 139° (11 *mm*).

I. 0·5715 *g* wurden mit 100·82 *cm*³ 0·10133-*n*-Kalilauge verseift, dann mit 32·65 *cm*³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 68·75 *cm*³ Kalilauge.

II. 0·8962 *g* gaben in 17·09 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1·162°.

Gef. $COCH_3$ 52·44 $\frac{0}{10}$, Molekelgewicht 226.

Nach der Acetylbestimmung liegt ein Gemisch von 84·3 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 15·7 $\frac{0}{10}$ Dialdandiacetat vor, dem das Molekelgewicht 234 entspricht. Würde man ein Gemisch von Triacetat und $C_4H_6O_2$ ($COCH_3$)₂ annehmen, so würde die Acetylbestimmung 43·6 $\frac{0}{10}$ Triacetat und 56·4 $\frac{0}{10}$ $C_8H_{12}O_4$ erfordern, woraus das Molekelgewicht 194 folgen würde.

D. 13 *cm*³ Aldol in 50 *cm*³ Essigsäureanhydrid wurden mit 20 Tropfen Schwefelsäure in 15 *cm*³ Essigsäureanhydrid in drei Portionen versetzt und von außen gekühlt. Trotzdem erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich beträchtlich. Die Farbe ging über schmutzigrot und violett in grünlichschwarz über. Nach sechs Stunden wurde aufgearbeitet. Außer dem Vorlauf wurden bei 14 *mm* Druck erhalten: 1 *g* Äthylidendiacetat (66 bis 72°), eine Fraktion vom Siedepunkt 133 bis 136° (4·5 *g*) und ein wenig Sirup, der nicht überdestilliert wurde.

Die Fraktion 133 bis 136° gab bei nochmaliger Destillation unter 16 *mm* Druck eine bei 141 bis 143° siedende Hauptfraktion.

I. 0·5529 *g* wurden durch schwaches Erwärmen mit 101 *cm*³ 0·10133-*n*-Kalilauge verseift, dann mit 35·6 *cm*³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 66·03 *cm*³ Kalilauge.

II. 0·5460 *g* gaben in 24·10 *g* Chloroform eine Siedepunktsernonung von 0·354°.

Gef. COCH₃ 52·06%, Molekelgewicht 230. Ein Gemisch von 82·4 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat mit 17·6% Dialdandiacetat verlangt 52·1% COCH₃ und das Molekelgewicht 234.

Daß die Fraktionen von der Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Aldol, welche unter 11 *mm* Druck bei ungefähr 137 bis 141° sieden, Gemische sind, geht aus der schwankenden Zusammensetzung (C 54·7 bis 56·5, COCH₃ 44·6 bis 52·4%) hervor. Daß sie durch fraktionierte Destillation kaum getrennt werden können, kommt daher, daß der Siedepunkt der Gemische mit 47 bis 100% Aldoltriacetat von der Zusammensetzung fast unabhängig ist. Daher ist es nur bei Gemischen, die reich an Dialdandiacetat waren, gelungen, einen Teil desselben ziemlich rein abzuschneiden.

Die Versuche zeigen, daß Vermehrung der Schwefelsäuremenge (Versuch *C* und *D*) sowie höhere Temperatur (vgl. insbesondere die Versuche *A* und *B*) die Bildung des Aldoltriacetats begünstigen, derart, daß bei wenig Schwefelsäure und guter Kühlung (Versuch *A*) die Reaktion ohne Bildung des Triacetats und unter Überwiegen der Kondensationsreaktionen verläuft. Die gleichen Umstände, welche die Bildung des Triacetats begünstigen, begünstigen auch die Aufspaltung des Aldols unter Bildung von Äthylidendiacetat. Die Aufspaltung des Aldols wird insbesondere durch die Vermehrung des Essigsäureanhydrids befördert.

4 *cm*³ Aldol wurden mit 30 *cm*³ Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde grünschwarz. Dann wurde mit Natriumacetat enthaltendem Wasser geschüttelt und das Öl bei 12 *mm* Druck destilliert. Man erhielt ungefähr gleiche Mengen

Äthylidendiacetat (Siedepunkt 67 bis 72°) und Aldoltriacetat (Siedepunkt 138 bis 141°).

0·4732 g der Triacetatfraktion wurden mit 80 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge verseift, dann mit 20·93 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 59·44 cm³ Kalilauge. COCH₃ gef. 54·75 0/0, ber. 55·60 0/0.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid ohne Schwefelsäure auf Aldol.

Dieser Versuch ist im wesentlichen eine Wiederholung des Wurtz'schen Versuchs.¹ Nur habe ich nicht am Wasserbad erwärmt, sondern am Rückflußkühler gekocht.

10 cm³ Aldol wurden mit 50 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann die gelbliche Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Anfangs ging Essigsäure und Essigsäureanhydrid über. Äthylidendiacetat konnte nicht konstatiert werden. Bei 92 bis 100° (12 mm) ging die Hauptmenge (7·7 g) über. Außer einer geringen Mischfraktion über 100° destillierte noch ein Teil bei 137 bis 139° (1 g). Der Geruch war eigentümlich süßlich.

Wurtz hat Fraktionen erhalten, die wahrscheinlich den meinigen entsprechen, aber die Siedepunkte (100 bis 110° und 150 bis 160°) höher gefunden; vermutlich hat er bei höherem Druck destilliert.

Die *Fraktion 92 bis 100°* erwies sich nicht, wie nach der Wurtz'schen Angabe zu erwarten gewesen wäre, als Acetylaldol, sondern als Crotonaldehyddiacetat, welcher Körper sich vom Acetylaldol bei der Verbrennung nicht sehr erheblich, dagegen sehr bedeutend im Acetylgehalt unterscheidet. Bei nochmaliger Destillation sott die Hauptmenge unter 13 mm Druck bei 92·5 bis 94·5°, entsprechend dem Siedepunkt des Crotonaldehyddiacetats.²

I. 0·2520 g gaben 0·5135 g CO₂, 0·1617 g H₂O.

II. 0·4675 g wurden mit 75·2 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge durch Kochen am Rückflußkühler verseift, dann mit 23·5 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 52·11 cm³ Kalilauge.

¹ J. prakt. Chem. (2), 5, 459 (1872).

² Wegscheider und Späth, Mon. f. Chem., 30, 847 (1909).

Gef. C 55·56, H 7·18, COCH_3 48·59 $\%$. Ber. für $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot (\text{COCH}_3)_2$ C 55·80, H 7·03, COCH_3 50·00 $\%$, für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2(\text{COCH}_3)$ C 55·35, H 7·75, COCH_3 33·08 $\%$.

Daß Crotonaldehyddiacetat vorlag, wurde auch durch Überführung in das *p*-Nitrophenylhydrazon dieses Aldehyds bewiesen. 1 g der Substanz wurde mit 1·5 g *p*-Nitrophenylhydrazin und einigen Kubikzentimetern Alkohol am Rückflußkühler gekocht, dann mit etwas heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182 bis 183° schmolzen, auch ebenso aussahen wie das im folgenden beschriebene Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon und damit den Mischschmelzpunkt 183° gaben.

Die *höher siedende Fraktion* wurde mit einer bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (siehe später) erhaltenen vereinigt und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 138 bis 142° (16 mm) über und war jedenfalls nicht, wie nach Wurtz zu erwarten gewesen wäre, Crotonaldehyddiacetat,¹ sondern wahrscheinlich ein Gemisch von Dialdandiacetat und Aldoltriacetat, welches bei der Verbrennung ungefähr die Zahlen für Crotonaldehyd geben kann.

0·5151 g wurden mit 70·3 cm³ 0·10133-*n*-Kalilauge gekocht, dann mit 22·1 cm³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 48·59 cm³ Kalilauge.

Gef. 41·11 $\%$ COCH_3 , entsprechend einem Gemisch von 27·8 Gewichtsprozenten Aldoltriacetat und 72·2 $\%$ Dialdandiacetat, welches bei der Verbrennung 57·3 $\%$ C und 7·3 $\%$ H verlangen würde. Crotonaldehyddiacetat verlangt 55·80 $\%$ C, 7·03 $\%$ H, 50·00 $\%$ COCH_3 . Bei anderer Zusammensetzung des Gemisches kann die Verbrennung sehr gut auf Crotonaldehyddiacetat stimmen, wie aus dem Früheren hervorgeht.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Aldol.

10 g Aldol wurden am Rückflußkühler mit 1·5 g Natriumacetat und 50 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser geschüttelt und das Öl im

¹ Vgl. Wegscheider und Späth, a. a. O., p. 848.

Vakuum destilliert. (Bei einem früheren Versuch, bei dem das Natriumacetat nicht durch Wasser entfernt worden war, war nur eine schlechte Ausbeute erhalten worden.) Nachdem Essigsäure und deren Anhydrid bei 36 bis 55° (14 *mm*) übergegangen waren, bekam man eine größere Fraktion bei 92 bis 98° und einige Tropfen bei 110 bis 140°.

Das Produkt vom Siedepunkt 92 bis 98° erwies sich als Crotonaldehyddiacetat, wie beim Versuch ohne Natriumacetat. Nach neuerlichem Fraktionieren soll es bei 93 bis 94° (14 *mm*).

0·5220 *g* wurden mit 70·9 *cm*³ 0·10133-*n*-Kalilauge gekocht, dann mit 11·50 *cm*³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 59·60 *cm*³ Kalilauge.

Gef. 49·76% COCH₃, ber. 50·00%.

Die geringe Menge des höher siedenden Produktes wurde, wie schon erwähnt, zusammen mit dem ähnlichen Produkt des vorigen Versuches verarbeitet.

Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf Aldol.

20 *cm*³ Aldol in 40 *cm*³ Eisessig wurden mit zwei Tropfen Schwefelsäure in 10 *cm*³ Eisessig versetzt und 16 Stunden stehen gelassen, dann mit Natriumacetat enthaltendem Wasser geschüttelt, mit Chloroform aufgenommen und einige Male mit Wasser gewaschen, endlich im Vakuum destilliert. Anfangs ging Essigsäure über. Dann folgten folgende Hauptfraktionen bei 13 *mm* Druck: 80 bis 110° (2·5 *g*), 144 bis 147° (2 *g*), 205 bis 210° (2 *g*) und 228 bis 233° (4 *g*).

Die bei 80 bis 110° siedende Flüssigkeit ging bei nochmaliger Destillation in der Hauptsache bei 86 bis 88° (14 *mm*) über. Diese Fraktion erwies sich als Aldolmonoacetat.

0·2196 *g* wurden mit 40·8 *cm*³ 0·10133-*n*-Kalilauge bis zum Verschwinden der Öltropfen (2 bis 3 Minuten) am Rückflußkühler gekocht, dann mit 23·9 *cm*³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 17·32 *cm*³ Kalilauge. Gef. COCH₃ 34·38, ber. für C₆H₁₀O₃ = C₄H₇O₂(COCH₃) 33·08%.

Die *Fraktion 144 bis 147°* ist wohl wieder Dialdandiacetat.

0·5024 *g* wurden mit 70 *cm*³ 0·10133-*n*-Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, dann mit 28·2 *cm*³ 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch

42·3 cm^3 Kalilauge. Gef. $COCH_3$ 36·70%, ber. für $C_{12}H_{18}O_5 = C_8H_{12}O_3 \cdot (COCH_3)_2$ 35·53%.

Die *Fraktion 205 bis 210°* krystallisiert allmählich. Sie wurde nicht näher untersucht.

Die *Fraktion 228 bis 233°* entspricht ungefähr der Formel $C_{18}H_{30}O_7$.

I. 0·2841 g gaben 0·6248 g CO_2 , 0·2294 g H_2O .

II. 0·7001 g wurden in 15 cm^3 warmem, säurefreiem Alkohol gelöst und mit 80 cm^3 0·10133-*n*-Kalilauge acht Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann mit 62·3 cm^3 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 18·8 cm^3 Kalilauge.

III. 1·1010 g gaben in 13·55 g Benzol eine Schmelzpunktserniedrigung von 1·085°.

Gef. C 59·98, H 9·04, $COCH_3$ 11·70%, Molekelgewicht 374. Ber. für $C_{18}H_{30}O_7 = C_{16}H_{27}O_6 \cdot (COCH_3)$ C 60·30, H 8·44, $COCH_3$ 12·00%, Molekelgewicht 358.

Sie kann als ein Monoacetat eines oxydartigen Anhydrids eines Hexaoxyhexadekenaldehyds aufgefaßt werden.

Verhalten des Aldoltriacetats; Bromcrotonaldehyd.

Das Aldoltriacetat ist ein farbloses, nicht unangenehm riechendes Öl und siedet unter 12 *mm* Druck bei 138 bis 140°. Es wird durch Alkalien und auch durch Wasser verseift (rasch beim Kochen); hierbei tritt der Geruch nach Crotonaldehyd auf. In schlecht verschlossenen Gefäßen zersetzt es sich allmählich, offenbar infolge der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit.

Gegen Essigsäureanhydrid ist das Aldoltriacetat widerstandsfähig.

2 g wurden mit 12 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Beim Destillieren im Vakuum ging außer Essigsäureanhydrid nur Triacetat (Siedepunkt 138 bis 140° bei 13 *mm*) über.

0·4021 g wurden mit 100 cm^3 0·10133-*n*-Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, dann mit 48 cm^3 0·09954-*n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 52·85 cm^3 Kalilauge. $COCH_3$ gef. 57·29, ber. 55·60%.

Auch Destillieren im Vakuum mit Natriumacetat oder längeres Erhitzen auf 210° bewirkt keine weitgehende Zersetzung.

3 g Aldoltriacetat wurden mit 0.3 g wasserfreiem Natriumacetat bei 12 mm Druck abdestilliert. Eine kleine Menge ging bei 36 bis 120° über, die Hauptmenge (2.4 g) bei 138 bis 140°.

0.8823 g wurden mit 150 cm³ 0.10133-n-Kalilauge zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht und hierauf mit 39.1 cm³ 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 111.59 cm³ Kalilauge. COCH₃ gef. 55.13, ber. 55.60%.

3 g Triacetat wurden eine Stunde auf 210 bis 220° erhitzt und dann bei 12 mm fraktioniert. Ein kleiner Teil (0.6 g) ging unter allmählichem Steigen des Thermometers bei 36 bis 120° über, das übrige bei 138 bis 140°. Es war wieder unverändertes Aldoltriacetat.

0.4773 g wurden mit 75 cm³ 0.10133-n-Kalilauge zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht und mit 14.35 cm³ 0.09954-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 60.91 cm³ Kalilauge. COCH₃ gef. 55.63, ber. 55.60%.

Dagegen zersetzt Destillation mit Schwefelsäure das Triacetat.

1 g wurde mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei 12 mm Druck destilliert. Das Thermometer stieg nicht über 60°; im Kölbchen blieb ein erheblicher kohlgiger Rückstand.

Ein Versuch, aus dem Aldoltriacetat durch Natriumäthylat nur ein Acetyl abzuspalten, schlug fehl.

10 g Aldoltriacetat in 20 cm³ Benzol wurden mit 1 g Natrium in 15 cm³ absolutem Äthylalkohol versetzt (1 Mol Na auf 1 Mol Triacetat). Das Ganze erstarrte infolge Abscheidung von Natriumacetat. Nach 15 Minuten wurde abgesaugt und im Vakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge (4.5 g) unter 12 mm Druck bei 137 bis 140° über. Nach der Acetylbestimmung bestand sie aus nicht ganz reinem Aldoltriacetat.

0.7141 g wurden mit 101.0 cm³ 0.10065-n-Kalilauge schwach erwärmt, bis die Öltropfen verschwanden, dann mit 15.1 cm³ 0.1004-n-Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauch 85.93 cm³ Kalilauge.

COCH₃ gef. 52.11, ber. für C₄H₇O₃(COCH₃)₃ 55.60%.

Wahrscheinlich ist also ein Teil des Aldoltriacetats vollständig verseift worden, während der Überschuß unverändert blieb.

Durch **Bromierung** geht das Triacetat wahrscheinlich in einen Bromcrotonaldehyd über. Dies ist aus folgendem Versuch zu schließen.

Als der Verlauf der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Aldol noch nicht aufgeklärt war, wurde behufs Charakterisierung des bei ungefähr 140° im Vakuum siedenden Einwirkungsproduktes, welches nach der Verbrennung die Zusammensetzung eines Isomeren des Crotonaldehyddiacetats gezeigt hatte, eine Bromanlagerung versucht. Hierzu wurde das Produkt einer neuen Darstellung vom Siedepunkt 139 bis 142° (10 mm) verwendet, welches leider nicht analysiert wurde, aber jedenfalls wie bei allen ähnlichen Versuchen ein Gemisch von Aldoltriacetat und Dialdandiacetat war.

11.2 g dieses Stoffes wurden in 10 cm^3 Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Es wurden 7.9 g Brom verbraucht; gegen Ende der Einwirkung trat Bromwasserstoffentwicklung auf. Bei 18 mm ging das meiste (10.5 g) bei 66 bis 69° über. Das helle Öl färbt sich beim Stehen allmählich dunkler und zerfällt in zwei Schichten, von denen die eine einen stechenden Geruch zeigt. Das frische Produkt gab bei der Analyse:

I. 0.4496 g gaben 0.5201 g CO_2 , $0.1750\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.3384 g gaben 0.4185 g AgBr .

Gef. C 31.55 , H 4.36 , Br 52.64% ; ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{OBr}$ (Bromcrotonaldehyd) C 32.22 , H 3.38 , Br 53.64% .

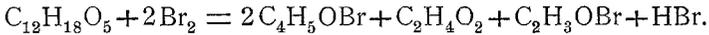
Kurz nach Ausführung dieses Versuches erschien eine Mitteilung von Viguiier,¹ in der die Darstellung eines Bromcrotonaldehyds beschrieben wird. Dieser ist wahrscheinlich mit dem von mir erhaltenen identisch, da Viguiier den Siedepunkt 63 bis 64° (14 mm) angibt.

Die Bildung des Bromcrotonaldehyds aus einem Gemisch von Aldoltriacetat und Dialdandiacetat kann nach folgenden Reaktionsgleichungen erfolgen:

¹ Chem. Zentr., 1909, II, 1420; Fortsetzung 1910, II, 290.



und



Der Bromverbrauch entspricht ungefähr der Bromierung von reinem Triacetat; aber auch das Dialdandiacetat verlangt keine wesentlich andere Brommenge (7·4 g). Die Ausbeute spricht dafür, daß beide Stoffe vorhanden waren und reagiert haben; denn unter Voraussetzung von reinem Triacetat konnten 7·19 g, unter Voraussetzung von reinem Dialdandiacetat 15·55 g Bromcrotonaldehyd entstehen.

Um zu prüfen, ob das Dialdandiacetat, welches ja sehr wahrscheinlich eine Kette mit 8 C-Atomen hat, in der Tat durch Bromierung Bromcrotonaldehyd liefern kann, wurde ein direkter Versuch gemacht.

5·8 g drei Monate aufbewahrtes, aber noch nicht zersetztes Dialdandiacetat wurden in 20 cm^3 Chloroform gelöst und in dem Maße, als Verbrauch stattfand, mit 42 cm^3 Brom in Chloroform (1 $\text{cm}^3 = 0\cdot173$ g Br) bei Tageslicht im Laufe von mehreren Stunden versetzt. Der gefundene Bromverbrauch ist nur um 5% größer als der nach der früher aufgestellten Reaktionsgleichung berechnete. Bald war reichliche Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde im Vakuum destilliert. Außer Chloroform und einem niedrig siedenden Vorlauf ging ein Teil (2 g) unter 18 mm Druck bei 73 bis 75°, eine weitere Menge (2·8 g) bei 92 bis 100° (25 mm) über. Dabei trat schon Zersetzung ein; im Kölbchen blieb eine schwarze kohlige Masse.

Die Fraktion 73 bis 75° wurde mit wenig Wasser geschüttelt und für die Analyse im Vakuum getrocknet.

0·5961 g gaben nach Carius 0·7513 g AgBr.

Br gef. 53·64%, ber. für Bromcrotonaldehyd $\text{C}_4\text{H}_5\text{OBr}$ 53·64%.

Die höher siedende Fraktion könnte teilweise zersetzter Dibrombutyraldehyd¹ gewesen sein, aus welchem

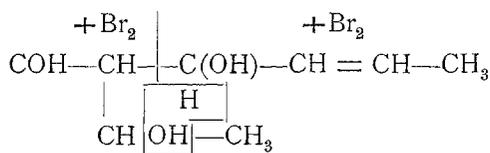
¹ Vgl. Lieben und Zeisel, Mon. f. Chem., 7, 822 (1880).

durch Bromwasserstoffabspaltung Bromcrotonaldehyd entstehen kann.

0·4891 g gaben nach Carius 0·7217 g AgBr.

Br gef. 62·80%, ber. für $C_4H_6OBr_2$ 69·53%.

Die Reaktion könnte daher (unter Hinweglassung der Acetylgruppen) nach folgendem Schema verlaufen:



Einwirkung von Acetylchlorid auf Aldol und Crotonaldehyd.

10 cm^3 Aldol wurden in einem Destillierkölbchen mit 10 cm^3 trockenem Benzol gemischt und langsam 15 cm^3 Acetylchlorid hinzugefügt. Nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung; das Kölbchen wurde heiß. Nach einer halben Stunde wurde im Vakuum destilliert. Nach einem niedrig siedenden Vorlauf ging der größte Teil unter 18 mm Druck bei 76 bis 77° über (7·5 g). Im Kölbchen blieb ein schwarzer Rückstand.

Das frisch bereitete Produkt wurde sogleich der Analyse unterworfen. Es erwies sich als das Anlagerungsprodukt von Acetylchlorid an Crotonaldehyd (Acetat des 1-Chlorcrotylalkohols).

I. 0·2890 g gaben 0·5124 g CO_2 , 0·1653 g H_2O .

II. 0·3344 g gaben nach Carius 0·3161 g AgCl.

Gef. C 48·35, H 6·40, Cl 23·39%. Ber. für $C_6H_9O_2Cl$ 48·46, H 6·10, Cl 23·86%.

Die Natur des Stoffes wurde weiter dadurch bestätigt, daß er auch aus Crotonaldehyd erhalten wurde.

2 g Crotonaldehyd wurden mit 3 g Acetylchlorid gemischt. Nachdem die bald warm werdende Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hatte, wurde destilliert. Bei 14 mm ging nach

niedrig siedenden Vorläufen die Hauptmenge bei 74 bis 75° über.

0·3740 *g* gaben 0·3633 *g* AgCl. Cl gef. 24·03, ber. 23·86%.

Aldoloxim.

Halpern¹ gelang es nicht, das Aldoloxim zu erhalten. Ich konnte es ohne besondere Schwierigkeit darstellen.

Eine alkoholische Lösung von 4 *g* KHO und eine Lösung von 5 *g* reinen Hydroxylaminchlorhydrats in 15 *cm*³ Wasser wurden mit 5 *g* Aldol in 10 *cm*³ Alkohol gemischt und die auftretende Erwärmung durch Kühlung gemäßigt. Nach halbstündigem Erwärmen auf 40 bis 50° und 18stündigem Stehen wurde im Vakuum bei 40° Badtemperatur eingedunstet, dann behufs Abtrennung des Chlorkaliums mit absolutem Alkohol aufgenommen und im Vakuum destilliert. Nach dem Übergehen des Alkohols destillierte die Hauptmenge (4·8 *g*) bei 117 bis 118° (11 *mm*).² Die Analysen zeigten, daß Aldoloxim vorlag.

I. 0·2502 *g* gaben 0·4321 *g* CO₂, 0·2025 *g* H₂O.

II. 0·2581 *g* gaben nach Dumas 31·4 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15° und 757 *mm*.

Gef. C 47·11, H 9·06, N 14·12%. Ber. für C₄H₉O₂N C 46·57, H 8·80, N 13·59%.

Das Oxim des Aldols wurde als ein Öl von schwachem Geruch erhalten. Das undestillierte Produkt nach dem Abdunsten des Alkohols war sogar geruchlos. Der Geruch rührt daher wahrscheinlich von einer geringen Menge bei der Destillation entstehenden Crotonaldehydoxims her, auf dessen Beimengung auch die Abweichungen der Analysen hindeuten.

Aldolphenylhydrazon.

Trener³ hat bereits Phenylhydrazin auf Aldol einwirken lassen (und zwar ohne Lösungsmittel), ist aber dabei nicht

¹ Mon. f. Chem., 22, 60 (1901).

² Starke Überhitzung des Bades ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt. Über die Siedepunkte der Aldoloxime vgl. die Zusammenstellung bei Thalberg, Mon. f. Chem., 19, 157 (1898).

³ Mon. f. Chem., 21, 1115 (1900).

zum Phenylhydrazon, sondern zu dem dem Crotonaldehyd entsprechenden Methylphenylpyrazolin gelangt. In ätherischer Lösung bildet sich das Phenylhydrazon, konnte aber nicht in reinem Zustand erhalten werden, da es bei der Destillation zum Teile in Crotonaldehydphenylhydrazon überzugehen scheint.

3 g Aldol wurden in 30 cm^3 Äther gelöst und 4·5 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Merkbliche Erwärmung trat nicht ein. Nach zwei Tagen wurde der Äther abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt. Es blieb ein Öl zurück, das an den Wänden haften blieb, wodurch das Wegwaschen der Phenylhydrazinsalze sehr erleichtert wurde. Nun wurde mit Chloroform aufgenommen und bei 10 bis 11 mm fraktioniert. Kleine Fraktionen gingen bei 120°, 140° und 162 bis 165° über, die Hauptmenge (2·5 g) bei 196 bis 198°. Diese Fraktion bildet ein unangenehm riechendes, ungemein zähes Öl, das nur langsam überdestilliert. Dieses bei 196° (10 mm) siedende Öl besteht überwiegend aus dem Phenylhydrazon des Aldols.

I. 0·2516 g gaben 0·6438 g CO_2 , 0·1730 g H_2O .

II. 0·2859 g gaben 0·7306 g CO_2 , 0·1956 g H_2O .

III. 1·2010 g verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 151·3 cm^3 0·09644-*n*-Schwefelsäure.

Gef. C I. 69·77, II. 69·69, H I. 7·69, II. 7·66, N 17·02 $\frac{0}{0}$. Ber. für Aldolphenylhydrazon $C_{10}H_{14}ON_2$ C 67·38, H 7·92, N 15·73 $\frac{0}{0}$; für Crotonaldehydphenylhydrazon $C_{10}H_{12}N_2$ C 74·96, H 7·56, N 17·50 $\frac{0}{0}$; für ein Gemisch von zwei Drittel Gewichtsteilen Aldolphenylhydrazon und einem Drittel Crotonaldehydphenylhydrazon C 69·91, H 7·80, N 16·34 $\frac{0}{0}$.

Crotonaldehydphenylhydrazon.

Trener¹ hat Phenylhydrazin auf Crotonaldehyd ohne Lösungsmittel einwirken lassen und dabei das schon erwähnte, bei 130° siedende Methylphenylpyrazolin erhalten. Läßt man die Einwirkung in organischen Lösungsmitteln vor sich gehen, so bekommt man das Phenylhydrazon.²

¹ Mon. f. Chem., 21, 1115 (1900).

² Über die Umlagerung der Phenylhydrazone in Pyrazoline vgl. Auwers mit Voss und Müller, Ber. Deutsch. chem. Ges., 41, 4230 (1908); 42, 4411 (1909).

7 g frisch destillierter Crotonaldehyd wurde in 20 cm^3 Alkohol gelöst, dann langsam, so daß die Temperatur zwischen 35 und 42° blieb, eine Lösung von 12 g Phenylhydrazin in 20 cm^3 Alkohol hinzugefügt. Nach zwei Stunden wurde mit stark verdünnter Essigsäure geschüttelt und das sich abscheidende Öl im Vakuum fraktioniert. Ohne wesentlichen Vorlauf gingen 10 g bei 169 bis 171° (25 mm) beziehungsweise bei 156 bis 158° (11 mm) über. Im Kölbchen blieb ein bräunliches Harz.

Auch wenn man die Alkoholmenge im Reaktionsgemisch kleiner wählt (2·5 cm^3 auf 1 g Crotonaldehyd), bekommt man ungefähr dasselbe Ergebnis.

Das Crotonaldehydphenylhydrazon bildet ein gelbliches Öl von eigentümlichem, unangenehmem Geruch. Das erhaltene Präparat enthielt wahrscheinlich ein wenig Methylphenylpyrazolin; denn in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, gab es mit wenig Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine rotviolette, bald verblassende Färbung.

0·1698 g gaben 0·4668 g CO_2 , 0·1151 g H_2O .

Gef. C 74·98, H 7·59%. Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$ C 74·96, H 7·56%.

Das Harz, welches bei der Darstellung des Crotonaldehydphenylhydrazons erhalten worden war, wurde im Vakuum am Sandbad destilliert. Das Destillat enthielt Phenylhydrazin, welches durch Essigsäure entfernt wurde. Das übrigbleibende Öl wurde mit Chloroform aufgenommen und destilliert. Nach einem Vorlauf gingen unter 16 mm Druck 0·6 g bei 133 bis 137°, eine weitere Menge bei 165 bis 166°, zuletzt ein zähes, übelriechendes Öl bei 240 bis 250° über; letzteres zeigte bei der Gefrierpunktsbestimmung in Benzollösung das Molekulargewicht 216.

Die Fraktion 133 bis 137° ist der Trener'sche Körper, wenn auch der Siedepunkt etwas höher gefunden wurde. Sie gibt eine starke Pyrazolinreaktion mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat.

0·2601 g gaben 0·7170 g CO_2 , 0·1787 g H_2O .

Gef. C 75·16, H 7·69%. Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$ C 74·96, H 7·56%.

Einwirkung von Eisessig auf Crotonaldehydphenylhydrazon.

Der Versuch wurde unternommen, weil nach Auwers, Müller und Voss Eisessig die Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde in die Pyrazoline umlagert. Im vorliegenden Falle verlief die Einwirkung aber anders.

6·5 g Crotonaldehydphenylhydrazon (Siedepunkt 169 bis 171° bei 25 mm) wurden mit 40 cm³ Eisessig eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt und nach einstündigem Stehen destilliert. Nach dem Eisessig ging ein kleiner Teil (0·9 g) bei 105 bis 110° (36 mm) über; ein größerer Teil (1·5 g) bei 175 bis 177° (30 mm); der größte Teil verharzte.

Aus der Fraktion 105 bis 110° konnte durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Versetzen mit Äther das darin unlösliche Acetylphenylhydrazin erhalten werden (0·5 g, Schmelzpunkt 126 bis 127°, Mischschmelzpunkt 127°).

Ein wenig Methylphenylpyrazolin kann da gewesen sein, da diese Phenylhydrazinfraktion die Pyrazolinreaktion gab.

Die Fraktion 175 bis 177° ist wohl zweifellos unverändertes Crotonaldehydphenylhydrazon.

Durch Destillation des harzigen Rückstandes erhielt man ein Öl, welches von Krystallen durchsetzt war. Durch Waschen mit Äther konnte das Öl entfernt werden. Die zurückbleibenden Krystalle (1·5 g) schmolzen bei 125 bis 127°, mit *a, b*-Acetylphenylhydrazin gemischt bei 127°.

Bei der Behandlung des Crotonaldehydphenylhydrazons mit Eisessig trat also in der Hauptsache nur Spaltung und Verharzung ein.

Einwirkung von Salzsäure auf Crotonaldehydphenylhydrazon.

Eine kleine Menge des Hydrazons wurde mit verdünnter Salzsäure am Wasserbad erwärmt. Zum Teil trat Verharzung ein. Nach einer Stunde wurde filtriert und die Lösung am Wasserbad eingedampft. Nun wurde mit verdünnter Kalilauge durchgerührt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterließ ein Öl. Dieses reduzierte Fehling'sche Lösung in der Kälte, wobei Stickstoffentwicklung auftrat. Der Rest wurde in Äther gelöst und mit wenig Essigsäureanhydrid

versetzt. Bald fielen weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 125 bis 126° aus, die mit reinem *a, b*-Acetylphenylhydrazin gemischt bei 126 bis 128° schmolzen.

Mit Rücksicht auf die leichte Abspaltung des Phenylhydrazins und auf die Arbeit Trener's kann die Natur des bei 169 bis 171° (25 *mm*) siedenden Stoffes als Hydrazon nicht bezweifelt werden.

Aldol-*p*-nitrophenylhydrazon.

Zu einer warmen Lösung von 1·7 *g* *p*-Nitrophenylhydrazin in möglichst wenig Alkohol wurden 1·3 *g* Aldol hinzugefügt und 1½ Stunden auf 40 bis 50° erwärmt. Die Lösung wurde dann mit heißem Wasser bis zur Trübung verdünnt. Es schieden sich rötlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 106° aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden.

Bei langsamem Erhitzen im Anschütz'schen Apparat sinterte das Produkt bei 107° und schmolz bei 109 bis 111°, in einem auf 100° vorgewärmten Schwefelsäurebad bei 110 bis 112°.

0·2152 *g* gaben 0·4222 *g* CO₂, 0·1139 *g* H₂O.

Gef. C 53·51, H 5·92%. Ber. für C₁₀H₁₃O₃N₃ C 53·78, H 5·87%.

Crotonaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon.

0·6 *g* *p*-Nitrophenylhydrazin wurden in wenig heißem Alkohol gelöst, 2 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure, dann 0·6 *g* reiner Crotonaldehyd hinzugefügt. Nachdem kurze Zeit auf 60 bis 70° erwärmt worden war, ließ man erkalten; hierbei schieden sich glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 180 bis 182° (0·9 *g*) aus. Ist der angewendete Crotonaldehyd nicht rein, so erhält man schwarze, schwer zu reinigende krystalinische Produkte.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekam man bräunliche, bläulich glänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 184 bis 185°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer

löslich in kaltem Äthylalkohol, leichter in heißem sowie in Äther und Chloroform.

0·2319 g gaben 0·4964 g CO₂, 0·1155 g H₂O.

Gef. C 58·38, H 5·57⁰/₁₀. Ber. für C₁₀H₁₁O₂N₃ C 58·50, H 5·41⁰/₁₀.

Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds.

Als durch Fraktionierung anscheinend gut gereinigter Crotonaldehyd, der in einem mit Kohlensäure gefüllten, mit Kautschukstöpsel verschlossenen Glasgefäß 3 1/2 Monate aufbewahrt worden war, zwecks neuerlicher Reinigung nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde, ging nicht alles beim richtigen Siedepunkt des Crotonaldehyds über; ein Nachlauf ging als Öl bei ungefähr 170° unter teilweiser Zersetzung über. Als dieses Produkt nochmals, und zwar diesmal bei 16 mm destilliert wurde, zeigte sich, daß es eine Veränderung erlitten hatte; denn nach einem geringen Vorlauf ging nur ein Teil (0·85 g) bei 88 bis 95°, der größere Teil aber (1·33 g) bei 156 bis 161° über.

Die Fraktion 88 bis 95° war eine ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmem und doch auch schwach an Crotonaldehyd erinnerndem Geruch.

I. 0·1829 g gaben 0·3953 g CO₂, 0·1395 g H₂O.

II. 0·1795 g gaben in 17·98 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·258°.

Gef. C 58·92, H 8·54⁰/₁₀, Molekelgewicht 193·5. Ber. für C₁₀H₁₈O₄ C 59·36, H 8·97⁰/₁₀. Molekelgewicht 202.

Die Fraktion 156 bis 161° war eine sehr zähe Flüssigkeit von ebenfalls nicht unangenehmem Geruch.

I. 0·2355 g gaben 0·5270 g CO₂, 0·1834 g H₂O.

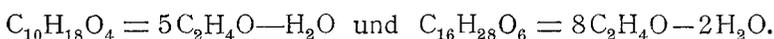
II. 0·4291 g gaben in 17·98 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·408°.

Gef.	C 61·02 ⁰ / ₁₀ ,	H 8·72 ⁰ / ₁₀ ,	Molekelgewicht 292·5
Ber. für C ₁₆ H ₂₄ O ₆	61·51	7·75	312
C ₁₆ H ₂₆ O ₆	61·10	8·34	314
C ₁₆ H ₂₈ O ₆	60·71	8·92	316

Die Formel C₁₆H₂₆O₆, welche der Analyse am besten entspricht, ist nur durch eine Kondensation unter gleichzeitiger

Oxydation erklärbar, die Formel $C_{16}H_{28}O_6$, welche mit der Analyse ebenfalls gut verträglich ist, durch die Annahme einer bloßen Kondensation. Mit Rücksicht darauf, daß die Zusammensetzung des niedriger siedenden Produkts nicht auf das Eintreten einer Oxydation hindeutet, dürfte die Formel $C_{16}H_{28}O_6$ mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Der Stoff $C_{10}H_{18}O_4$ kann überhaupt nicht direkt aus Crotonaldehyd entstehen, der Stoff $C_{16}H_{28}O_6$ nur unter Wasseraufnahme ($C_{16}H_{28}O_6 = 4C_4H_6O + 2H_2O$). Es ist daher wahrscheinlich, daß beide Stoffe einer durch Destillation schwer abtrennbaren Verunreinigung des Crotonaldehyds ihre Entstehung verdanken. Als solche kommt Paraldehyd in Betracht. Wenn dieser bei der Destillation zu Aldehyd depolymerisiert wird und der gebildete Acetaldehyd für sich oder unter Mitwirkung des schon vorhandenen Crotonaldehyds die Aldolkondensation erleidet, so kann die Bildung der erhaltenen Stoffe nach den Gleichungen verlaufen:



Ein bei der Acetylierung des Aldols erhaltenes Monoacetat eines Stoffes $C_{16}H_{28}O_6$ ist im vorhergehenden beschrieben worden. Wegen des großen Siedepunktunterschiedes (ungefähr 70°) dieses Monoacetats von dem aus Crotonaldehyd erhaltenen Stoffe $C_{16}H_{28}O_6$ ist es unwahrscheinlich, daß die beiden Stoffe in einer genetischen Beziehung stehen.

Mit den von Zeisel und v. Bitto¹ beschriebenen Kondensationsprodukten des Acetaldehyds haben die hier beschriebenen Stoffe nichts gemein, da sie sich von ihnen durch die Zusammensetzung und den verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt unterscheiden.

¹ Mon. f. Chem., 29, 593 (1908).
