

Über die dimeren Crotonaldehyde.

(XVI. Mitteilung über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds.)

Von

E. Späth, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss., **R. Lorenz** und **E. Freund**.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 21. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Febr. 1946.)

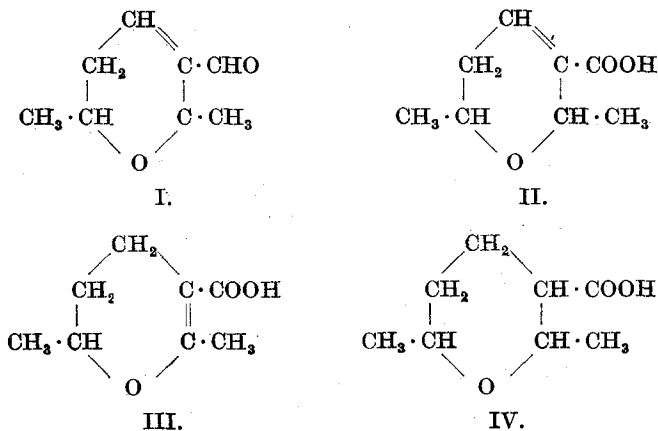
Anlässlich der Kondensation von Paraldehyd mit überschüssiger Schwefelsäure zur Darstellung von Crotonaldehyd erhielt *M. Delépine*¹ als Nebenprodukt einen Aldehyd von der Formel $C_8H_{12}O_2$, der als dimerer Crotonaldehyd aufgefaßt wurde. In besserer Ausbeute wurde dieser Stoff vom Sdp₁₈ 86 bis 87° vom gleichen Autor² durch Kondensation von Crotonaldehyd mit verd. Salzsäure gewonnen. Die Aldehydnatur dieser Verbindung bewies *Delépine* durch die Darstellung eines Oxims vom Schmp. 106°, eines Semicarbazons vom Schmp. 191 bis 194° und eines Azins vom Schmp. 168°. Durch Oxydation mit $AgNO_3$ in wäßrig-alkoholischer $Ba(OH)_2$ -Lösung stellte er die dem Aldehyd entsprechende Carbonsäure $C_8H_{12}O_3$ dar, deren Hydrat den Schmp. 68 bis 71° aufwies, während die wasserfreie Säure bei 85 bis 87° schmolz. Da die Säure $C_8H_{12}O_3$ bei der Oxydation mit Chromsäure 2 Mole Essigsäure lieferte, war jede normale, lineare Formel für den dimeren Crotonaldehyd ausgeschlossen. Da ferner sämtliche Versuche zur Charakterisierung einer Hydroxylgruppe erfolglos blieben, stellte *Delépine*³ in sehr interessanten Arbeiten unter der Annahme, daß das zweite O-Atom ätherartig gebunden ist, die mit den experimentellen Daten übereinstimmende Formel I auf, mit der auch die gefundene Mol.-Refraktion in Einklang gebracht werden konnte. Nach dieser Formel ist der dimere Crotonaldehyd als 2,6-Dimethyl-3-formyl-5,6-dihydro-[1,2-pyran] und die entsprechende Carbon-

¹ C. r. Acad. Sci. Paris **147**, 1316 (1908).

² C. r. Acad. Sci. Paris **150**, 394 (1910).

³ C. r. Acad. Sci. Paris **150**, 535 (1910).

säure als 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-[1,2-pyran]-carbonsäure-(3) (Formel II) aufzufassen. *G. Benson* und *A. F. G. Cadenhead* (Chem. Zbl. 1934 II, 842) halten aber diese Formel des Aldehyds für unrichtig.



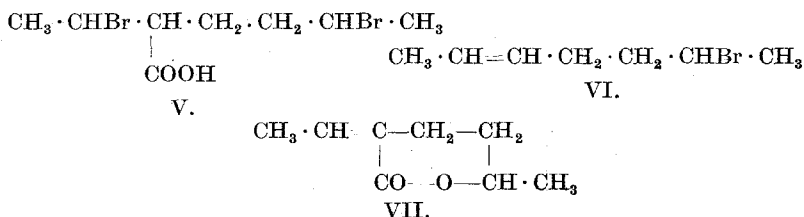
28 Jahre später nahm *M. Delépine* die Untersuchung des dimeren Crotonaldehyds wieder auf. Um die Richtigkeit der nicht streng bewiesenen Konstitutionsformel zu erhärten, wollten *M. Delépine* und *A. Horeau*⁴ die Säure von der Formel II hydrieren und die erhaltene Verbindung mit dem Hydrierungsprodukt der Säure III vergleichen. Die Verbindung III wurde von *R. G. Fargher* und *W. H. Perkin*⁵ dargestellt und ihre Struktur kann als gesichert angesehen werden. Sie stellt die 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-[1,4-pyran]-carbonsäure-(3) vor. Es zeigte sich nun, daß die Säure III in Form ihres Natriumsalzes in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von Raney-Nickel keinen Wasserstoff aufnahm, hingegen die Säure II unter den gleichen Bedingungen zur 2,6-Dimethyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(3) (Formel IV) gut hydrierbar war. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte jedoch mit einem Absorptionsdefizit von etwa 10%, das sich daraus erklärte, daß ein Teil der Säure II zur nicht hydrierbaren Säure III isomerisiert wurde. Diese Wanderung der Doppelbindung wird durch das Raney-Nickel bewirkt und findet auch ohne Gegenwart von Wasserstoff statt. Die Bildung der Säure III aus der Säure II spricht für die Richtigkeit der Struktur des Stoffes II und damit für die Gültigkeit der von *Delépine* angenommenen Konstitution des dimeren Crotonaldehyds. Als weiteren Konstitutionsbeweis führte *Delépine*⁶ die Aufspaltung der Säure IV durch Erhitzen mit HBr in Eisessig bei 100° im Rohr durch. Die bei dieser Umsetzung zu er-

⁴ C. r. Acad. Sci. Paris 206, 27 (1938).

⁵ J. chem. Soc. London 105, 1353 (1914).

⁶ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 520 (1938); *M. Delépine* und *A. Willemart*, C. r. Acad. Sci. Paris 211, 153, 313 (1940).

wartende Säure V konnte zwar nicht isoliert werden, doch entstanden bei der Zersetzung des Na-Salzes dieser Verbindung das 2-Brom-hepten-(5) (Formel VI) und das Lacton VII.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das Dialdan,⁷ das durch Wasserabspaltung in den dimeren Crotonaldehyd *Delépine*s überführbar war, stellten wir diesen Stoff nach den Angaben dieses Autors dar. Der bei 12 mm und 77 bis 83° übergehende dimere Crotonaldehyd war indes nicht einheitlich, wie man auch aus den neuesten Arbeiten von *Delépine* annehmen kann. Wir haben die Hauptkomponente dieses flüssigen Gemisches gewonnen, indem wir die Lösung in Petroläther auf —80° abkühlten und die reichlich ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge trennten. Durch Umlösen aus Petroläther wurde schließlich die reine Verbindung vom Schmp. 23 bis 24° und Sdp₁₀ 77,5° erhalten. Von diesem völlig reinen dimeren Crotonaldehyd stellten wir eine Reihe von Derivaten dar, die wir bereits in der Arbeit über das Dialdan beschrieben haben: Oxim Schmp. 106,5 bis 107,5°, Azin Schmp. 180 bis 181°, Semicarbazon Schmp. 204 bis 205°, Phenylhydrazon Schmp. 105 bis 106°, p-Nitrophenylhydrazon Schmp. 175° und p-Bromphenylhydrazon Schmp. 101 bis 102°. Die von *Delépine* seinerzeit gewonnenen Verbindungen waren begreiflicherweise nicht ganz rein und schmolzen zum Teil wesentlich niedriger als die entsprechenden von uns dargestellten Derivate.

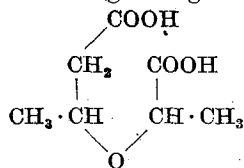
Die petrolätherischen Mutterlauge des bei 23 bis 24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyds wurden so lange tief gekühlt, bis die letzten Anteile dieses Stoffes zur Abscheidung gelangt waren. Das in der Mutterlauge befindliche Produkt wurde bei 12 mm destilliert, wobei eine bei 78 bis 87° übergehende Fraktion erhalten wurde, welche die gleiche Zusammensetzung aufwies wie der kristallisierte dimere Crotonaldehyd vom Schmp. 23 bis 24°. Mit Hilfe des in Äthylalkohol schwer löslichen Semicarbazons konnte dieses Derivat eines isomeren dimeren Crotonaldehyds isoliert werden. Das Semicarbazon schmolz bei 235 bis 236° und das Oxim bei 100°.

Wir haben uns im folgenden mit der Konstitution dieser beiden isomeren dimeren Crotonaldehyde zu beschäftigen. Für den bei 23 bis

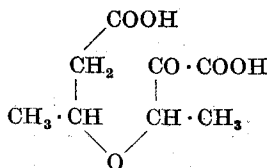
⁷ E. Späth, R. Lorenz und E. Freund, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 722 (1943).

24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyd hat schon *Delépine*, obwohl er die reine Verbindung nicht in der Hand hatte, eine Anzahl von Beweisen erbracht. Über die Struktur des von uns isolierten isomeren dimeren Crotonaldehyds, der nur in geringerer Menge auftrat und bisher weder rein noch in unreiner Form erhalten worden ist, lag noch keinerlei Angabe vor.

Der kristallisierte Aldehyd vom Schmp. 23 bis 24° gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 eine Dicarbonsäure von der Bruttoformel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$, die kristallisiert erhalten wurde und bei 69 bis 71° schmolz. Ihr flüssiger Dimethylester lieferte den erwarteten Methoxylwert. War die von *Delépine* aufgestellte Konstitutionsformel des dimeren Crotonaldehyds richtig, so mußte die erhaltene Säure die Struktur VIII aufweisen. Die Oxydation wäre demnach in der Weise verlaufen, daß die unter Aufspaltung der Doppelbindung intermediär gebildete Ketosäure IX durch Aufnahme eines weiteren O-Atoms und CO_2 -Abspaltung in die Dicarbonsäure VIII übergeführt wurde. Versuche, die Verbindung VIII auf synthetischem Wege zu erhalten, stießen aus präparativen und sterischen Gründen auf einige Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde haben wir den weiteren Abbau der Säure VIII vorgenommen. Durch Destillation dieser Verbindung mit wenig $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wurde als Spaltprodukt α -Crotonsäure gewonnen. Damit ist der eine Bestandteil der Äthersäure nachgewiesen. Versuche, durch thermische Spaltung den Milchsäureteil in Form von Lactid zu erhalten, waren erfolglos. Wir unterzogen nunmehr die Äthersäure der Einwirkung von Bromwasserstoff. Beim Erhitzen mit HBr wird sie aufgespalten und gibt ein Gemisch von α -Brompropionsäure und β -Brombuttersäure. Diese Aufspaltung kann durch Erhitzen mit konz. wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr oder durch Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff bei 80° erfolgen. Aus dem Gemisch der beiden Bromfettsäuren haben wir die β -Brombuttersäure durch Lösen des Säuregemisches in wenig Petroläther (Sdp. 40°) und Einstellen in eine Kältemischung von -30° als kristallisierte Verbindung abgeschieden und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert. Größere Schwierigkeiten machte der Nachweis der α -Brompropionsäure. Durch Überführung in die α -Anilino-propionsäure, bzw. deren Anilid und durch Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden synthetisch erhaltenen Stoffen wurde das Vorhandensein dieser Säure gleichfalls eindeutig nachgewiesen.

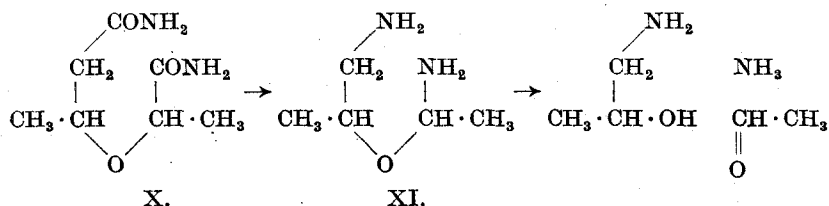


VIII.



IX.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir noch einen weiteren Beweis für die angenommene Konstitutionsformel der untersuchten Dicarbonsäure erbracht. Wir gewannen aus dem Dimethylester der Dicarbonsäure VIII durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak das Diamid (X) und bauten dasselbe nach *Hofmann* ab. Hierbei erhielten wir Ammoniak, Acetaldehyd und 1-Amino-2-oxy-propan. Ammoniak identifizierten wir durch die Bildung von Benzamid, Acetaldehyd als p-Nitrophenylhydrazon und das Amin in Form der bei 104 bis 105° schmelzenden Dibenzoylverbindung. Diese Umwandlungen vollziehen sich nach dem folgenden Schema:



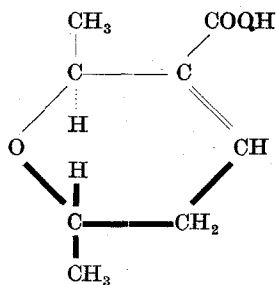
Damit ist die Struktur VIII der durch Oxydation des bei 23 bis 24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyds erhaltenen Dicarbonsäure streng bewiesen und auch die *Delépinische* Formel als richtig bestätigt.

Nummehr beschäftigten wir uns mit der isomeren Form des dimeren Crotonaldehyds, die wir durch das bei 235 bis 236° schmelzende Semicarbazon zur Abscheidung gebracht hatten. Durch Spaltung dieser Verbindung mit 2%iger Salzsäure konnten wir den isomeren dimeren Crotonaldehyd in reiner Form darstellen. Sein Siedepunkt liegt bei 10 mm bei 79°. Durch längeres Kühlen auf -70° konnte er gleichfalls kristallisiert erhalten werden; er schmolz bei -21 bis -19° . Von diesem Stoff stellten wir eine Reihe von Derivaten her, die sämtlich von den entsprechenden Abkömmlingen des bei 23 bis 24° schmelzenden Isomeren verschieden waren. Es wurden das Semicarbazon Schmp. 235 bis 236°, das Oxim Schmp. 100°, das Phenylhydrazon Schmp. 113 bis 114° und das p-Nitrophenylhydrazon Schmp. 170 bis 171° erhalten.

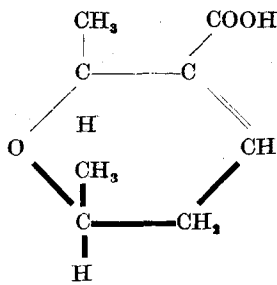
Bei der Oxydation dieses dimeren Crotonaldehyds bekamen wir eine ölige Dicarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$, deren Methylester die erwartete Zusammensetzung aufwies. Die Spaltung dieser Äthersäure mit Bromwasserstoff führten wir in der gleichen Weise wie bei der Dicarbonsäure VIII durch. Wir isolierten hierbei die β -Brombuttersäure, verzichteten aber auf den Nachweis der α -Brompropionsäure, da die zweite Hälfte der Molekel durch *Hofmannsches* Abbau des bei 153 bis 154° schmelzenden Diamids der öligen Dicarbonsäure, bei dem Ammoniak und Acetaldehyd gefaßt wurden, eindeutig erkannt wurde. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß auch dieser Dicarbonsäure die Konstitution VIII zukommt, daß aber beide Verbindungen aus sterischen

Gründen verschieden sind. Daraus ergibt sich ferner, daß die beiden isolierten dimeren Crotonaldehyde die gleiche Strukturformel besitzen und daß die Verschiedenheit dieser beiden Stoffe nur durch ihren sterischen Feinbau bedingt sein kann. Anlaß zu dieser Isomerie bilden die cis- und trans-Stellung der beiden Methylgruppen. Eine Isomeriemöglichkeit auf Grund des Vorliegens einer Doppelbindung im Ring ist sehr unwahrscheinlich, da die Transvalenzen des Äthylens im allgemeinen nicht durch einen Ring verbunden werden können, weil auf diese Weise besonders hohe Spannungen auftreten würden. Im Einklang damit ist nur ein Cyclohexen bekannt, woraus geschlossen werden kann, daß bei der Ähnlichkeit der Valenzwinkel am Sauerstoffatom und an der CH_2 -Gruppe nur ein 5,6-Dihydro-1,2-pyran existiert.

Es war noch die Frage zu klären, welchem der beiden stereoisomeren Aldehyde die Raumformel XVI und welchem XVII zuzuschreiben ist. *Delépine* und seine Mitarbeiter haben dieses Problem an der dem dimeren Crotonaldehyd entsprechenden Säure II untersucht. Eine Säure von dieser Strukturformel kann in 4 stereoisomeren bzw. zwei Razemformen entsprechend den Raumformeln XII und XIII auftreten.⁸



XII.



XIII.

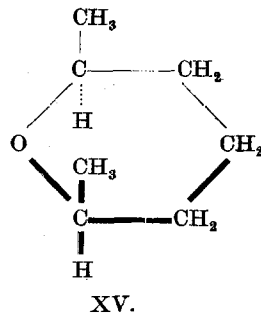
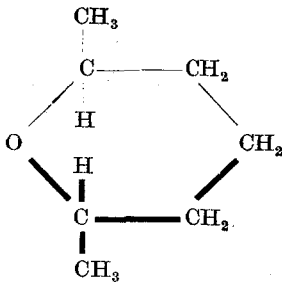
Bei der Oxydation des dimeren Crotonaldehyds erhielt *Delépine* in der Hauptsache eine der beiden Razemsäuren, die er als a-Säure bezeichnete. Wir erhielten dieselbe Säure aus dem Aldehyd vom Schmp. 23 bis 24°. Aus der Mutterlauge konnte er in ganz geringer Menge die zweite Razemsäure, die er b-Säure nannte, isolieren. *Delépine*⁹ gelang es, die a-Säure mittels Ephedrin in die optisch aktiven Formen zu spalten. *Delépine* und *Amiard*¹⁰ haben sodann den Nachweis erbracht, daß in der a-Säure die beiden Methylgruppen in trans-Stellung zueinander stehen müssen, indem sie die aktive a-Säure decarboxylierten und die entstandene Verbindung zu 2,6-Dimethyltetrahydro-pyran

⁸ C. r. Acad. Sci. Paris **213**, 413 (1941).

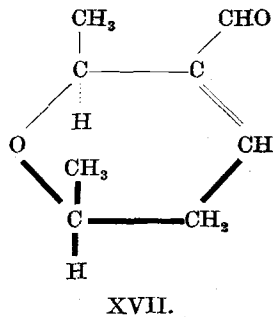
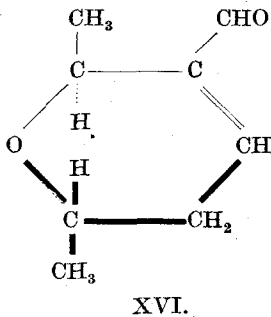
⁹ C. r. Acad. Sci. Paris **211**, 153 (1940).

¹⁰ C. r. Acad. Sci. Paris **215**, 309 (1942).

hydrierten, das optische Aktivität aufwies. Eine Verbindung von dieser Strukturformel kann in zwei stereoisomeren Formen XIV und XV auftreten, von denen XIV in zwei optisch aktiven Verbindungen spaltbar, dagegen XV nicht spaltbar ist. Damit war der sterische Bau der α -Säure entsprechend der Formel XII eindeutig festgelegt. Für die β -Säure konnte *Delépine* wegen Substanzmangel den Beweis für die *cis*-Stellung der beiden Methylgruppen nicht erbringen. Da man aber annehmen darf, daß diese Säure durch Oxydation des in seiner Struktur festgelegten dimeren Crotonaldehyds vom Schmp. -21 bis -19° gebildet worden ist, kann eine andere sterische Möglichkeit nicht mehr in Betracht gezogen werden.



Da bei der von *Delépine* vorgenommenen milden Oxydation der beiden dimeren Crotonaldehyde sicherlich keine Änderung der räumlichen Stellung der Methylgruppen erfolgt, die räumlichen Formeln der erhaltenen beiden Säuren festgelegt sind, darf man für den dimeren Crotonaldehyd vom Schmp. 23 bis 24° die sterische Formel XVI und für den vom Schmp. -21 bis -19° die Formel XVII annehmen.



Nach der vorliegenden Untersuchung stellt der gewöhnliche dimere Crotonaldehyd im wesentlichen ein Gemisch von zwei stereoisomeren Stoffen vor: Die eine Verbindung, die bisher nur in unreiner Form erhalten worden ist, schmilzt bei 23 bis 24° und ist das Hauptprodukt.

Wir bezeichnen ihn als die trans-Form des dimeren Crotonaldehyds. Der zweite dimere Crotonaldehyd, dessen Menge weitaus geringer und der überhaupt noch nicht isoliert worden war, schmilzt bei -21 bis -19° und stellt die cis-Form vor.

Experimenteller Teil.

Gewinnung der beiden stereoisomeren dimeren Crotonaldehyde.

163 g des nach den Angaben von *Delépine* hergestellten rohen dimeren Crotonaldehyds, der unter Verwendung einer *Widmerspirale* bei 12 mm und 77 bis 83° übergang, wurden mit dem gleichen Volumen niedrig siedenden Petroläthers versetzt und in einer Kältemischung auf -50 bis -60° abgekühlt. Beim Kratzen oder Impfen erfolgte Abscheidung von Kristallen, die nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehenlassen bei der gleichen Temperatur in einer auf -60° vorgekühlten Nutsche abgesaugt und mit Petroläther, der auf -60° abgekühlt war, nachgewaschen wurden. Die gewonnenen Kristalle wurden in 100 ccm Petroläther gelöst, die Lösung wieder tief gekühlt und geimpft. Es trat sofort Kristallisation ein. Nach 1 Stunde wurde abgesaugt und der Umlösungsprozeß ein zweites Mal wiederholt. Auf diese Weise gelangten wir zu einer Kristallfraktion, die den konstanten Schmp. 23 bis 24° aufwies und 66,5 g wog. Der Siedepunkt des reinen Aldehyds lag bei 10 mm bei $77,5^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4788$, $n_D^{25} = 1,4768$ (nach dem Durchschmelzen). Sämtliche Mutterlaugen wurden vereinigt, die Lösung eingeengt und nach dem Versetzen mit der gleichen Menge Petroläther wieder auf -60° gekühlt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis keine Kristalle mehr zur Abscheidung gelangten. Diese unreinen Kristallfraktionen gaben eine weitere Menge des kristallisierten reinen dimeren Crotonaldehyds, der die trans-Form darstellt. Die vereinigten Mutterlaugen wurden bei 12 mm destilliert und 66 g einer Fraktion vom Sdp. 78 bis 87° aufgefangen. Dieses Produkt wurde nach dem Versetzen mit Petroläther auf -60° gekühlt und so noch eine geringe Menge des kristallisierten dimeren Crotonaldehyds abgetrennt. Das restliche Gemisch wurde mit 53 g Semicarbazid-hydrochlorid und 64,5 g Natriumacetat zur Reaktion gebracht. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden nach dem Absaugen und Trocknen aus Äthylalkohol umgelöst. Sie schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 235 bis 236° (Vak.) und stellten das Semicarbazon der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds vor. Diese Verbindung ist in Alkohol wesentlich schwerer löslich als das Semicarbazon der trans-Form des dimeren Crotonaldehyds. Der mitgeteilte Schmelzpunkt, der unter teilweiser Zersetzung erfolgt, ist von den äußeren Bedingungen etwas abhängig. Er wurde bei einer Anheizgeschwindigkeit von 2° pro Minute

bestimmt. Die Ausbeute war 45 g. Die Analyse stimmt auf die erwartete Verbindung.

$C_9H_{15}O_2N_3$ Ber. C 54,80, H 7,67, Gef. C 54,72, H 7,56.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Zersetzung mit Salzsäure die cis-Form des dimeren Crotonaldehyds in reinem Zustand erhalten, über die wir etwas später berichten.

Oxydation der trans-Form des dimeren Crotonaldehyds zur Äthyl-isopropyl-äther- α, β' -dicarbonsäure (VIII).

10 g der trans-Form des dimeren Crotonaldehyds vom Schmp. 23 bis 24° wurden in 500 ccm Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren 1980 ccm einer 2%igen $KMnO_4$ -Lösung zutropfen gelassen. Der ausgeschiedene Braunstein wurde durch SO_2 -Wasser gelöst, hierauf wurde mit 10 ccm konz. HCl angesäuert und durch Abdestillieren im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht. Nach dem Sättigen der Lösung mit NaCl wurde mit Äther extrahiert, wobei 6,89 g rohe Äthersäure erhalten wurden, die bald zu kristallisieren begann. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde die kristallinische Masse zwischen Filtrierpapier abgepreßt, zuerst mehrmals aus Äther-Petroläther und zuletzt aus Benzol-Petroläther umgelöst. Auf diese Weise erhielten wir schließlich die reine Säure vom Schmp. 69 bis 71°.

$C_7H_{12}O_5$ Ber. C 47,72, H 6,88, Gef. C 47,84, H 6,89.

Dimethylester dieser Säure: Auf 4 g der Säure VIII, die aus dem dimeren Crotonaldehyd vom Schmp. 23 bis 24° erhalten worden war, wurde überschüssiges Diazomethan 6 Stunden einwirken gelassen. Nach dem Trocknen mit NaCl und Entfernen des Äthers wurde bei 10 mm destilliert, wobei 4,55 g Dimethylester bei 109° übergangen. $n_D^{20} = 1,4258$.

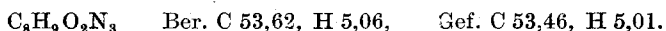
$C_9H_{16}O_5$ Ber. C 52,93, H 7,90, CH_3O 30,30,
Gef. C 52,97, H 8,11, CH_3O 29,75.

Diamid der Äthersäure VIII: 1,24 g des Dimethylesters wurden mit 4 ccm flüssigem NH_3 60 Stunden bei 15° im Bombenrohr stehen gelassen. Nach dem Vertreiben des Ammoniaks erfolgte Kristallisation. Die Verbindung wurde durch Umlösen aus Äther, in welchem sie schwer löslich ist, gereinigt. Schmp. 126 bis 128°.

$C_7H_{14}O_3N_2$ Ber. C 48,26, H 8,10, Gef. C 48,31, H 8,13.

Hofmannscher Abbau des Diamids: 0,256 g des Diamids wurden mit 11,5 ccm wäßriger Bariumhydroxydlösung, die 0,252 g $Ba(OH)_2$ enthielt, versetzt, 0,15 ccm Brom unter Umschwenken hinzugefügt und sodann mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nach 10 Minuten wurden noch 46 ccm der Bariumhydroxydlösung eingetragen und auf dem siedenden Wasserbade am Schliffrückflußkühler erhitzt. Die hierbei auftretenden flüch-

tigen Spaltprodukte, NH_3 und Acetaldehyd, wurden durch einen N_2 -Strom aus dem Zersetzungskolben getrieben. NH_3 absorbierten wir mit einem 15 ccm n/10-HCl enthaltenden Wäscher, der Acetaldehyd wurde in einer mit p-Nitrophenylhydrazin beschickten Vorlage als p-Nitrophenylhydrazon abgeschieden. Wir erhielten eine Fällung, die 0,058 g wog, die nach der Sublimation bei 0,05 mm und 100 bis 110° (Luftbad) bei 127 bis 128° schmolz und als p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds identifiziert wurde.



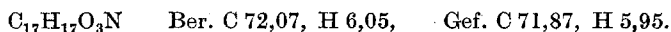
Das im Wäscher gebundene Ammoniak wurde nach *Schotten-Baumann* benzoyliert und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Das Destillat kristallisierte rasch und schmolz nach dem Umlösen aus Wasser und neuerlicher Sublimation bei 127 bis 128° . Der Mischschmelzpunkt erwies das Vorliegen von Benzamid.

Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde durch Einleiten von CO_2 und Erhitzen auf dem Wasserbade von Barium befreit. Das Filtrat wurde mit festem Ätzkali gesättigt und nach dem Absaugen der abgeschiedenen Salze so lange Wasser abdestilliert, bis das Destillat gegen Lackmus nicht mehr alkalisch reagierte. Durch Zutropfenlassen von reinem Wasser wurde das abdestillierte immer wieder ersetzt. Das Destillat wurde mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingeeengt und im Vakuumexsikkator völlig zur Trockene gebracht. Das erhaltene Gemisch der Hydrochloride wurde mit einer Mischung von 9 Teilen Chloroform und 1 Teil Methanol behandelt, wobei das Ammonchlorid im wesentlichen ungelöst blieb, während das Hydrochlorid des 1-Amino-propanols-(2) in Lösung ging. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde in wenig Wasser gelöst, mit festem Ätzkali gesättigt und dann mit Äther in raschem Tempo extrahiert. Der Extrakt wurde bei 12 mm im Röhrchen destilliert, wobei eine geringe Fraktion bei 100 bis 110° (Luftbad) überging. Diese Flüssigkeit wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid benzoyliert. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, mit 2%iger Salzsäure und dann mit 5%iger KHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und im Kugelrohr bei 1 mm fraktioniert. Nach Abtrennung eines öligen Vorlaufes ging bei 160 bis 170° eine Fraktion über, die nach dem Kratzen bzw. Impfen mit einer Spur des Dibenzoates des 1-Amino-propanols-(2) sehr bald durchkristallisierte. Nach dem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 104 bis 105° . Der Mischschmelzpunkt mit dem Dibenzoat des synthetischen Amins zeigte keine Depression.

Benzoylverbindungen des 1-Amino-propanols-(2) sind in der Literatur bereits beschrieben. So erhielt *E. Peeters*¹¹ bei der Benzoylierung dieses Aminoalkohols nach *Schotten-Baumann* ein bei 87° schmelzendes „Di-

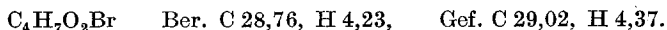
¹¹ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **20**, 264 (1901).

benzoat“, dessen Analysenzahlen von den berechneten Werten stark abwichen. Ein von *P. Hirsch*¹² dargestelltes Monobenzoat, dessen Analysenzahlen besser stimmen, schmilzt nach seinen Angaben bei 92 bis 93°. Wir haben synthetisch dargestelltes 1-Amino-propanol-(2) zunächst nach *Schotten-Baumann* benzooyliert, wobei ein Gemisch von Mono- und Dibenzooat erhalten wurde. Führt man hingegen die Benzooylierung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin durch, so tritt das bei 105 bis 106° schmelzende Dibenzooat in reiner Form auf.

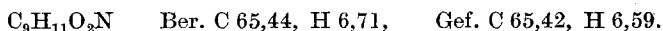


Spaltung der Äthyl-isopropyl-äther- α,β' -dicarbonsäure mit Bromwasserstoff.

0,25 g der Dicarbonsäure, die aus dem bei 23 bis 24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyd gewonnen worden war, wurden in einem U-Rohr auf Glaswolle gut verteilt und bei 70 bis 80° mit gasförmigem Bromwasserstoff behandelt. Das entstandene bräunlich ölige Produkt wurde mit Äther aufgenommen und bei 1 mm destilliert. Bei 80 bis 90° (Luftbad) wurden 0,064 g des Reaktionsproduktes erhalten. Es wurde in wenig Petroläther gelöst und durch Kühlung auf -30° zur Kristallabscheidung gebracht. Die petrolätherische Mutterlauge wurde abgossen. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt und die erhaltene Kristallmasse bei 1 mm destilliert. Das übergegangene Öl kristallisierte beim Abkühlen und schmolz bei 16 bis 17°. Diese Verbindung stellte β -Brombutter-säure vor und gab im Gemisch mit einer synthetischen Verbindung der gleichen Struktur keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.



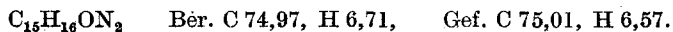
Die petrolätherischen Mutterlauge dreier Ansätze wurden nach der Entfernung des Petroläthers bei 1 mm destilliert. 0,193 g des Destillates wurden mit 0,269 g Anilin $3\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Hinzufügen eines Gemisches von 0,14 ccm konz. Salzsäure und 4 ccm Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die beim Verdampfen des Äthers verbleibende Verbindung wurde bei 0,01 mm destilliert. Das bei 150 bis 160° übergehende Produkt gab beim Umlösen aus wenig Wasser Kristalle, die bei 160 bis 161° schmolzen und im Gemisch mit synthetischer α -Anilino-propion-säure keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.



0,333 g eines Bromfettsäuregemisches weiterer Spaltungsreaktionen mit HBr wurden mit 0,845 g Anilin $4\frac{1}{2}$ Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung

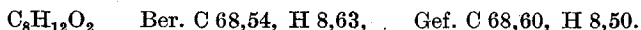
¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 970 (1890).

mit Wasser ausgezogen, abgetrennt, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Zunächst ging als Vorlauf das überschüssige Anilin über, sodann destillierte bei 160 bis 180° das Reaktionsprodukt. Das gelbliche Öl wurde mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Nach dem Impfen mit α -Anilino-propionsäureanilid schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und neuerlich im Hochvakuum destilliert wurden. Das Destillat lösten wir aus siedendem Wasser, sodann aus Äther-Petroläther um. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 126°. Im Gemisch mit der synthetischen Verbindung erfolgte keine Schmelzpunktsdepression.



cis-Form des dimeren Crotonaldehyds.

6,4 g des bei 235 bis 236° schmelzenden Semicarbazon wurden in sechs Portionen in je 200 ccm 2%iger wäßriger Salzsäure eingetragen und am absteigenden Kühler destilliert, bis 200 ccm Destillat übergetrieben worden waren. Die Flüssigkeitsmenge im Zersetzungskolben wurde durch Hinzutropfenlassen von Wasser konstant gehalten. Die Destillate wurden vereinigt, mit NaCl gesättigt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde vorsichtig abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10 mm und 80° (Luftbad) destilliert. Die Ausbeute an der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds betrug 3,99 g, d. s. 88% der Theorie. Zur Analyse dieses ziemlich leicht oxydierbaren Aldehyds wurde er mit Äther aufgenommen, mit 2%igem NaHCO₃ ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit NaCl getrocknet, der Äther im Vakuum entfernt und der isomere dimere Crotonaldehyd mittels eines *Vigreux*schen Siedeaufsatzes fraktioniert. Der Siedepunkt lag bei 10 mm bei 79°, $n_D^{20} = 1,4810$, $n_D^{25} = 1,4787$. Der Schmelzpunkt lag bei -21 bis -19°.



Derivate der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds.

Semicarbazon: 0,11 g der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds wurden in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 0,10 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0,12 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser versetzt. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthylalkohol schmolz das Semicarbazon bei 235 bis 236°. Über die Analyse dieser Verbindung ist schon berichtet worden.

Oxim: 0,035 g Aldehyd in 1 ccm Methanol wurden mit einer Lösung von 0,02 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,015 g Natriumacetat in wenig Wasser versetzt. Es schied sich ein Öl ab, das beim Kratzen rasch kristallisierte. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser

lag der Schmelzpunkt des Oxims bei 100°. Im Gemisch mit dem Oxim des Aldehyds vom Schmp. 23 bis 24° Depression des Schmelzpunktes.

$C_8H_{13}O_2N$ Ber. C 61,91, H 8,43, Gef. C 61,95, H 8,27.

Phenylhydrazon: 0,43 g Aldehyd in wenig Methanol wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0,486 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0,46 g Natriumacetat versetzt. Das sich ausscheidende Öl kristallisierte rasch. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther schmolz das Phenylhydrazon bei 113 bis 114°.

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. C 73,01, H 7,88, Gef. C 73,32, H 7,79.

p-Nitrophenylhydrazon: 0,43 g Aldehyd wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,52 g p-Nitrophenylhydrazin umgesetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die Lösung im Exsikkator über Blaugel eingengt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Beim Kratzen erfolgte rasch Kristallisation. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser lag der Schmelzpunkt des orangefarbenen p-Nitrophenylhydrazons bei 170 bis 171°. Schmelzpunkt-Depression im Gemisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Aldehyds vom Schmp. 23 bis 24°.

$C_{14}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 61,07, H 6,22, Gef. C 61,32, H 6,45.

Oxydation der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds.

3,28 g dieses Aldehyds wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit 2%iger $KMnO_4$ -Lösung unter ständigem Rühren oxydiert. Nach dem Hinzufügen von 700 ccm der Permanganatlösung (ber. 5 O-Atome 615 ccm) blieb die Rosafärbung bestehen. Der ausgeschiedene Braunstein wurde durch SO_2 -Wasser in Lösung gebracht, 3,5 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und die Lösung im Vakuum auf zirka 250 ccm eingengt. Hierauf wurde mit Äther extrahiert. Die Rohausbeute der erhaltenen Äthersäure war 2,237 g. Eine kleine Menge wurde bei 0,01 mm und 160° (Luftbad) destilliert, wobei die Säure ohne wesentliche Zersetzung als fast farbloses Öl überging.

$C_7H_{12}O_5$ Ber. C 47,72, H 6,88, Gef. C 47,08, H 6,71.

Dimethylester der Dicarbonsäure: 2 g der rohen Äthersäure wurden mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde einmal mit 5%iger K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit NaCl getrocknet und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Methylester destilliert. Bei 10 mm und 109 bis 110° ging der Ester über. $n_D^{20} = 1,4255$. Die Ausbeute war 1,7 g.

$C_9H_{16}O_5$ Ber. C 52,93, H 7,90, CH_3O 30,30,
Gef. C 52,37, H 7,84, CH_3O 29,86.

Diamid der Dicarbonsäure: 1,7 g des Esters wurden mit der vierfachen Menge flüssigen Ammoniaks 14 Tage im Einschlußrohr reagieren gelassen. Sodann wurde das Rohr geöffnet, NH_3 vertrieben und der ölige Rückstand mit Äther verrieben. Es erfolgte rasch Kristallisation. Zur Reinigung wurde mit Äther ausgekocht und hierauf aus Methanol-Äther umgelöst. Der Schmelzpunkt des reinen Diamids lag bei 153 bis 154°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 48,26, H 8,10, Gef. C 48,30, H 7,86.

Hofmannscher Abbau des Diamids der Dicarbonsäure: 0,3449 g Diamid wurden in 16,5 ccm einer wäßrigen Ätzbarytlösung [1 ccm enthielt 0,0203 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$] gelöst und mit 0,21 ccm Brom versetzt. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wurde die Lösung 10 Minuten bei 16° gehalten. Nach dem Hinzufügen von 66 ccm der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wurde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Unter Verwendung der früher beschriebenen Versuchsanordnung erhielten wir 0,095 g p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds und 0,044 g Benzamid, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Spaltung der Äthersäure mit HBr: 0,30 g wurden im Bombenrohr mit 3 ccm wäßriger 66%iger HBr versetzt und bei -20° mit HBr-Gas gesättigt. Das zugeschmolzene Rohr wurde 1½ Stunden auf 80° erhitzt. Durch Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Äther und Vakuumdestillation wurden 0,328 g der Bromsäuren erhalten. Durch Abkühlen der Lösung in Petroläther auf -30° und Kratzen wurden Kristalle gewonnen, die nach mehrmaligem Umlösen und Vakuumdestillation bei 16 bis 17° schmolzen und nach dem Mischschmelzpunkt mit β -Brombuttersäure ident waren.