

## Zur Kenntnis des Methylglyoxals, 1. Mitt.\*

Von

**E. Steinbauer** und **V. Prey**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

*(Eingegangen am 14. Dezember 1961)*

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, daß im Methylglyoxal die H-Atome der Methylgruppe gegenüber dem Aldehydwasserstoff sowohl bei radikalischen als auch ionischen Reaktionsmechanismen bevorzugt scheinen.

Das Methylglyoxal zeigt als erstes Glied in der Reihe der aliphatischen  $\alpha$ -Ketoaldehyde eine besondere Reaktionsfähigkeit, die weit über die von anderen  $\alpha$ -Ketoaldehyden hinausgeht und dadurch vielfach zu unkontrollierbaren Reaktionen unter Bildung von undefinierbaren Harzen führt. Im Zusammenhang damit sollte die Beweglichkeit der 4 H-Atome im Methylglyoxal untersucht werden, von denen 3 in der Methylgruppe und 1 an der Aldehydgruppe sitzen.

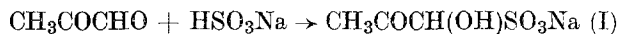
Die Methylgruppe im Methylglyoxal ist einer Carbonylgruppe unmittelbar benachbart, deren CO-Doppelbindung mit der der Aldehydgruppe in Konjugation steht. Durch den Überkonjugationseffekt der Methylgruppe ergibt sich ein gekreuzt-konjugiertes System, das eine erhöhte Beweglichkeit der Methylwasserstoffe voraussehen läßt. Natürlich könnte auch der H der Aldehydgruppe in diesem äußerst labilen System unerwartete Reaktionen geben. Es sollte versucht werden, durch Austausch der H-Atome gegen Halogenen bzw. organische Reste näheren Einblick zu bekommen.

Um unkontrollierbare Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Aldehydgruppe auf verschiedene Weise blockiert.

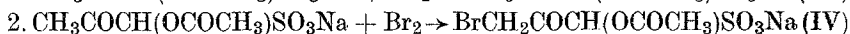
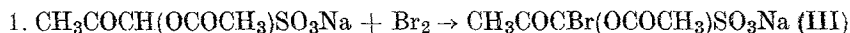
Durch Einwirkung einer wäßrigen Natriumbisulfidlösung auf überschüssiges Methylglyoxal stellten wir das Natriumsalz der 1-Hydroxypropanonsulfosäure-(1) (I) dar, das wir mit einem Gemisch von Essig-

\* Herrn Prof. A. Zinke zum 70. Geburtstag gewidmet.

säure und Essigsäureanhydrid in das Na-Salz der 1-Acetoxypropanonsulfosäure-(1) (II) überführten.



Die Bromierung von II in Tetrachlorkohlenstoffsuspension kann nach zwei Richtungen verlaufen:



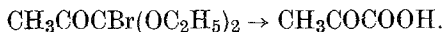
Nach Hydrolyse des entstandenen Bromierungsproduktes mit verd. Schwefelsäure konnte im Hydrolysat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Brenztraubensäure nachgewiesen werden, für deren Bildung ein Reaktionsverlauf nach 1. Voraussetzung ist (weitere Angaben bei VI und im exper. Teil).

Analoge Verhältnisse liegen bei der Bromierung des Methylglyoxaldiäthylacetals vor.

Während mit N-Bromsuccinimid<sup>1</sup> das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe gegen Brom ausgetauscht wird, erfolgte bei unseren direkten Bromierungsversuchen der Eintritt des Broms in die Methylgruppe:



Bei der anschließenden Hydrolyse des bromierten Produktes (VI) entstand keine Brenztraubensäure, wie sie bei einer Bromierung am Aldehydkohlenstoffatom und nachfolgender Hydrolyse hätte gebildet werden müssen:



Im Hydrolysat konnte mit  $\text{AgNO}_3$  kein Brom nachgewiesen werden. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure wurde das Acetal verseift und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnte aus dem Hydrolysat ein hochschmelzendes Osazon (Schmp.  $325^\circ\text{C}$ ) gefällt werden, das nicht identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylosazon des Methylglyoxals (Schmp.  $300\text{--}305^\circ\text{C}$ ) war. Bei der Verseifung des Osazons mit 40proz. Kalilauge erhielten wir keine definierte Carbonylverbindung, die Prüfung auf Bromid im Hydrolysat war aber positiv.

Dies spricht dafür, daß das Brom auch hier in die  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Methylglyoxals eingetreten war. Die Konstitution des von *J. Mowat*<sup>2</sup> durch Einwirkung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CS}_2$  auf Methylglyoxaldiäthylacetal bei Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Bromierungsproduktes ist in keiner Weise untersucht oder gesichert worden<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> *J. B. Wright*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4883 (1955).

<sup>2</sup> *J. H. Mowat*, *U. S. Pat.* 2 436 073 (1948); *Chem. Abstr.* **1948**, 3439 d.

<sup>3</sup> *Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie E III* **1**, 3091.

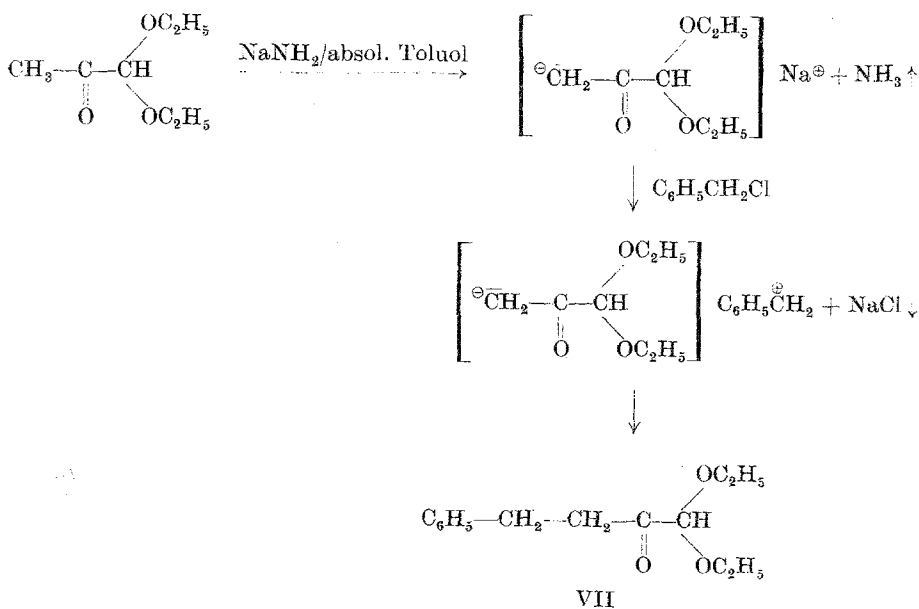
Wir versuchten dann noch, ein Wasserstoffatom im Methylglyoxal mit Hilfe von Benzylchlorid durch die Benzylgruppe zu ersetzen. Bei Ersatz eines H-Atoms in der Methylgruppe müßte als Endprodukt  $C_6H_5CH_2CH_2COCH(OC_2H_5)_2$ , d. i. 1,1-Diäthoxy-4-phenylbutanon-(2) (VII), entstehen. Würde der Aldehydwasserstoff ersetzt werden, so müßte sich  $CH_3COC(OC_2H_5)_2CH_2C_6H_5$ , d. i. 1-Phenyl-2,2-diäthoxybutanon-(3) (VIII) bilden.

Tatsächlich war die Reaktion so verlaufen, daß ein Wasserstoff der Methylgruppe ersetzt wurde, so daß (VII) entstand.

Durch Hydrolyse des Benzylierungsproduktes erhielten wir eine Dicarbonylverbindung (IX), die nach Siedepunkt und dem Schmelzpunkt daraus hergestellten p-Nitrophenylosazons als das schon beschriebene  $\beta$ -Phenyläthylglyoxal<sup>4</sup> identifiziert werden konnte.

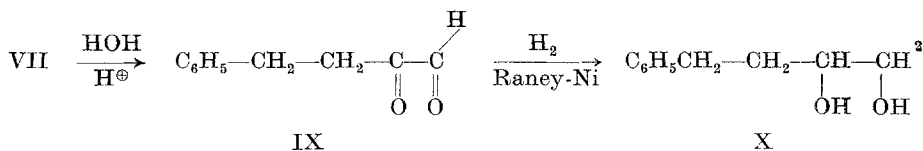
Die Hydrierung von IX führte zu 4-Phenylbutandiol-(1,2) (X)<sup>5</sup>, das durch Siedepunkt, Molgewicht und Elementaranalyse gekennzeichnet wurde. Durch Oxydation des Acetals (VII) mit Kaliumpermanganat entstand Hydrozimtsäure neben Phenylessigsäure und Benzoesäure, die papierchromatographisch nachgewiesen werden konnten. Eine Jodoformreaktion war negativ, so daß eine Gruppierung wie in (VIII) nicht vorliegen kann.

Wir nehmen folgendes Reaktionsschema an:



<sup>4</sup> H. D. Dakin und H. W. Dudley, J. chem. Soc. **105**, 2461 (1914).

<sup>5</sup> J. v. Braun, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 2182 (1923).



Die Versuchsergebnisse zeigen, daß im Methylglyoxal die Wasserstoffatome der Methylgruppe gegenüber dem Aldehydwasserstoff bei Substitutionsreaktionen sowohl nach einem radikalischen als auch nach einem ionischen Mechanismus bevorzugt sind. Deuterierungsversuche, die wir in letzter Zeit zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Bildung von Milchsäure aus Methylglyoxal im sauren Milieu durchführten, beweisen ebenfalls die leichte Beweglichkeit der Wasserstoffe in der Methylgruppe des Methylglyoxals.

Das für die einzelnen Versuche benötigte Methylglyoxal wurde nach der von *H. L. Riley* und Mitarb.<sup>6</sup> beschriebenen Methode durch Oxydation von Aceton mit Selendioxyd hergestellt, die bezüglich der Ausbeute verbessert werden konnte<sup>7</sup>.

Das Diäthylacetal (1,1-Diäthoxypropanon) (V), das *A. Wohl* und *M. Lange*<sup>8</sup> aus Methylglyoxal und Alkohol in Gegenwart von HCl-Gas herstellten, wurde nach verschiedenen Methoden, wie sie für die Acetalisierung von Carbonylverbindungen beschrieben sind, auf kürzerem Wege und in einer besseren Ausbeute zu gewinnen versucht. Am vorteilhaftesten erwies sich dabei die Umacetalisierung, ausgehend von Acetaldehyddiäthylacetal und Methylglyoxal, eine Methode, die *M. F. Schostakovskii* und Mitarb.<sup>9</sup> zur Herstellung von Aldehydacetallen beschrieben haben. Es fallen hierbei bis auf den gasförmig entweichenden Acetaldehyd praktisch keine Nebenprodukte an, wodurch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sehr vereinfacht wird.

Wir versuchten auch die Acetalisierung des Methylglyoxals nach einer Methode, die von *T. Langvad*<sup>10</sup> für die Acetalisierung von Benzaldehyd beschrieben wurde.

Die Verwendung eines sauren Ionenaustauschers als Reaktionskatalysator lieferte bei weitem nicht so gute Resultate, wie sie *G. Lagrange* und Mitarb.<sup>11</sup> bei der Acetalisierung des Benzaldehyds erzielten, so daß

<sup>6</sup> *H. L. Riley, J. F. Morley* und *N. A. C. Friend*, J. chem. Soc. **1932**, 1875.

<sup>7</sup> *H. Hagen*, Diplomarbeit Techn. Hochsch. Wien 1950; *H. Swoboda*, Diplomarbeit Techn. Hochsch. Wien 1951/52.

<sup>8</sup> *A. Wohl* und *M. Lange*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3599 (1908).

<sup>9</sup> *M. F. Schostakovskii, N. A. Gershtein* und *V. A. Naterman*, Invest. akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1956**, 378.

<sup>10</sup> *T. Langvad*, Acta chem. scand. **8**, 336 (1954).

<sup>11</sup> *G. Lagrange, P. Mastagli* und *Z. Zafariadis*, C. r. hebdomad. acad. Sci. **236**, 616 (1953).

das für die weiteren Versuche benötigte 1,1-Diäthoxypropanon durch Umacetalisierung<sup>9</sup> hergestellt wurde.

## Experimenteller Teil

### 1. Herstellung von Methylglyoxal<sup>6,7</sup>

2300 ccm Aceton und 490 g SeO<sub>2</sub> wurden in einem 4-l-Kolben auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, nach 4 Stdn. abgekühlt und zur besseren Abscheidung des entstandenen Selen eine Woche bei Zimmertemp. stehen gelassen, filtriert, über eine 1-m-Raschigkolonne destilliert, bis kein Aceton mehr übergang und der Destillationsrückstand im Vak. fraktioniert.

Wegen der überaus großen Flüchtigkeit des monomeren Methylglyoxals (Sdp.<sub>760</sub> 72° C) wurde nach der vierteiligen Fraktioniervorlage eine Batterie von zwei Ausfrierfallen nachgeschaltet, die untereinander durch Dreiweghähne verbunden und wechselweise eingeschaltet werden konnten. Wir kühlten mit Alkohol/Trockeneis auf ca. — 70° C. Das bei der fraktionierten Destillation neben einem Vorlauf, der hauptsächlich aus Wasser und Brenztraubensäure besteht, anfallende Methylglyoxal stellt ein Gemisch aus Hydrat, monomeren und polymerem Methylglyoxal dar und ist zum Teil sehr zähflüssig. Eine scharfe Trennung in Fraktionen war nicht möglich. Den tatsächlichen Gehalt der Destillate an Methylglyoxal bestimmten wir jodometrisch (1 ccm n/10 Jodlösung entspricht 0,9 mg Methylglyoxal).

	Sdp. <sub>13</sub>	g	CH <sub>3</sub> COCHO	
			%	g
Vorlauf . . . . .	35—45° C	50	30,3	15,15
Zwischenfraktion .	45—48° C	63	55,8	35,15
Hauptfraktion . . .	48—52° C	119	69,5	82,70
Kühlfalle . . . . .	35—52° C	57	91,5	52,15

Es wurden bei dem eben besprochenen Ansatz insgesamt 185,15 g Methylglyoxal (58,2% d. Th., bezogen auf das eingesetzte SeO<sub>2</sub>) erhalten.

### 2. 1-Hydroxypropanonsulfosäure-(1), Natriumsalz (I)

340 g 32proz. Methylglyoxal (1,5 Mole) und eine Lösung von 130 g NaHSO<sub>3</sub> in 375 ccm Wasser wurden vermischt und 24 Stdn. stehen gelassen, der größte Teil des vorhandenen Wassers anschließend im Vak. vorsichtig abgedampft und der zähflüssige Rückstand mit 50 ccm absol. Alkohol verrührt, worauf das Natriumsalz ausfiel; es wurde abgesaugt, mit absol. Alkohol und absol. Äther gewaschen und getrocknet:

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>5</sub>S (176). Ber. C 20,45, H 2,84, Na 13,07, S 18,18.  
Gef. C 20,03, H 2,91, Na 12,40, S 18,10.

### 3. 1-Acetoxypropanonsulfosäure-(1), Natriumsalz (II)

17,6 g (I) (0,1 Mol), 102 g (1 Mol) Essigsäureanhydrid und 10 ccm Eisessig wurden unter Rühren 1 Stde. zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten von einem geringfügigen Niederschlag abfiltriert und im Vak. eingengt, die zurückbleibende zähe braune Masse in wenig Wasser aufgenommen, mit

Aktivkohle aufgekocht, heiß filtriert und abgekühlt. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet: 6 g, d. s. 22,9% d. Th. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 12 Stdn. ergab eine Verbesserung der Ausb. bis auf 52,8% d. Th.

$C_5H_7NaO_6S$  (218). Ber. Na 10,53. Gef. Na 10,55.

#### 4. Bromierung von (II)

10,9 g (0,05 Mol) (II) und eine Lösung von 4 g Brom (0,05 Mol) in 25 ccm  $CCl_4$  wurden 8 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt und mit einer Quarzlampe bestrahlt, wobei das Brom vollständig verbraucht wurde. Nach dem Erkalten wurde die feste Substanz abfiltriert, mit  $CCl_4$  gewaschen, trockengesaugt und über festem NaOH aufbewahrt: 11,7 g, d. s. 76,5% d. Th. (IV).

$C_5H_6BrNaO_6S$  (297). Ber. Br 26,94. Gef. Br 26,86.

2,74 g (0,01 Mol) (IV) wurden mit 20 ccm verd.  $H_2SO_4$  2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert.

Der Rückstand lieferte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen Niederschlag (IV'), der zuerst mit 2 n HCl und dann mit n-Sodalösung gewaschen wurde.

Aus der Sodalösung konnte durch Ansäuern kein Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon isoliert werden<sup>12</sup>.

Der Niederschlag IV' kann also nur das 2,4-Dinitrophenylosazon des Br-Methylglyoxals sein; Schmp. 323—324° C (u. Zers.).

$C_{15}H_{11}BrN_8O_8$  (521). Ber. N 21,50, Br 15,36. Gef. N 21,25, Br 15,60.

Nach Verseifung von (IV) mit Säure konnte im Hydrolysat kein Br nachgewiesen werden.

(IV') gibt aber, mit Alkali hydrolysiert, nach Ansäuern mit  $HNO_3$  mit  $AgNO_3$  einen Niederschlag von AgBr.

#### 5. 1,1-Diäthoxypropanon (V)

a) *Acetalisierung mit Äthanol/HCl*<sup>s</sup>. In einem Dreihalskolben (Einleitungsrohr, Rückflußkühler, Thermometer) wurde in eine Lösung von 203 g 71proz. Methylglyoxal (2 Mole) in 1250 ccm absol. Äthanol nach Zusatz von 130 g  $CaCl_2$  sicc. unter Kühlung 6 Stdn. trockenes HCl-Gas eingeleitet, 8 Tage in einem verschlossenen Gefäß bei Raumtemp. stehen gelassen und wie beschrieben aufgearbeitet; 75 g (25,7% d. Th.; Hauptfraktion: 52—53° C/12 mm Hg,  $n_D^{20} = 1,4003$  (Lit. 1,4006)<sup>7</sup>.

b) *Umacetalisierung*: 100 g Methylglyoxal (36proz., 0,5 Mol), 30,5 g Acetaldehyddiäthylacetal (0,25 Mol) und 0,6 g konz. HCl wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt (Temp. des Kolbeninhaltes 70—71° C), nach 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. der restliche Acetaldehyd mit Luft ausgeblasen, das Reaktionsgemisch im Vak. vorsichtig eingengt und mit  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Es trat hierbei unter heftiger  $CO_2$ -Entwicklung Erwärmung und Braunfärbung der Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und nach dem

<sup>12</sup> E. Waldmann, V. Prey und F. Jellinek, Mh. Chem. 85, 872 (1954).

Abdestillieren des Äthers im Vak. fraktioniert; Hauptfraktion: 55—59° C/15 mm Hg (10,5 g, d. s. 28,8% d. Th.),  $n_D^{20} = 1,4005$  (Lit.: 1,4006).

Ein weiterer Versuch mit 60proz. Methylglyoxal lieferte 47,6% Ausb. Der Wassergehalt des Methylglyoxals beeinflusst den Reaktionsverlauf wesentlich.

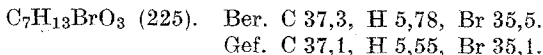
c) *p-Toluolsulfosäureäthylester als Acetalisierungsmittel*: 12 g 60proz. Methylglyoxal (0,1 Mol), 80 ccm Äthanol und 40 g p-Toluolsulfosäureäthylester<sup>13</sup> wurden vermischt, 0,5 ccm konz. HCl zugesetzt, 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit m-Nitrobenzhydrazid auf Methylglyoxal geprüft.

Das Ergebnis war negativ, es war also das eingesetzte Methylglyoxal zur Gänze verbraucht worden. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit 200 ccm 2 n KOH versetzt, mit Wasserdampf destilliert und der zunächst übergende wäßrige Alkohol getrennt aufgefangen, das zweiphasige Destillat mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, mit NaCl gesättigt und das abgeschiedene Acetal abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit dem abgetrennten Acetal vereinigt, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 52—53° C/12 mm Hg destilliert; 5,6 g (V) (d. s. 38,4% d. Th.),  $n_D^{20} = 1,4005$ .

d) *Acetalisierung in Gegenwart eines Kationenaustauschers*. 240 g 30proz. Methylglyoxal (1,0 Mol) wurden in 368 g (8 Mole) Äthanol in Gegenwart von 40 g Amberlite IR 120 7 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, mit NaCl gesättigt und das abgeschiedene Acetal im Scheidetrichter abgetrennt und nach Trocknen bei 51—53° C/11 mm Hg destilliert; 10,0 g (d. s. 6,9% d. Th.),  $n_D^{20} = 1,4003$ .

#### 6. Bromierung des 1,1-Diäthoxypropanons

In einer Lösung von 14,6 g 1,1-Diäthoxypropanon (0,1 Mol) in 50 ccm CHCl<sub>3</sub> wurden in 22,2 g CaCO<sub>3</sub> (0,2 Mol) sehr gut suspendiert (Vierhalskolben mit Steigrohr, Tropftrichter, KPG-Rührer und Thermometer) und unter gleichzeitiger Belichtung mit einer Quarzlampe von außen 16 g Brom (2 Mole) in 50 ccm CHCl<sub>3</sub> nach und nach zugegeben. Nach 6 Stdn. war die Bromlösung zugetropft, wobei die Temp. im Kolben von 20° C auf 45° C anstieg. Der Kolbeninhalt wurde filtriert, das CHCl<sub>3</sub> aus dem Filtrat vorsichtig im Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert: 101—103° C/10 mm Hg, 15,0 g (d. s. 66,7% d. Th.). Das Destillat war eine schwach gelb gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit (VI), deren Dämpfe die Schleimhäute reizen;  $d_D^{20} = 1,4202$ ,  $n_D^{20} = 1,4680$ . MG: 224,5 in Benzol, 228,0 in Dioxan.



#### 7. Charakterisierung der bromierten Verbindung

a) Nach Verseifung mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war die anfangs unlösliche Substanz nach 15 Min. Kochen unter Rückfluß gelöst. Reaktion auf Br': negativ.

b) Beim Behandeln des Hydrolysates mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin fiel ein Niederschlag aus. Dieser wurde zuerst mit 2 n HCl, dann mehrmals mit n-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Aus der Sodalösung konnte durch Ansäuern kein Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon isoliert werden. Der

<sup>13</sup> F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. **82**, 465 (1951).

Niederschlag kann also nur das 2,4-Dinitrophenylosazon des Br-Methylglyoxals sein; Schmp. 325° C u. Zers.

$C_{15}H_{11}BrN_8O_3$  (521). Ber. N 21,50, Br 15,36. Gef. N 21,93, Br 15,00.

Nach Verseifung des Osazons mit 40proz. KOH und Ansäuern des Hydrolysat mit  $HNO_3$  konnte mit  $AgNO_3$  AgBr gefällt werden.

8. *Kondensation des 1,1-Diäthoxypropanons mit Benzylchlorid in Gegenwart von  $NaNH_2$*

7,3 g 1,1-Diäthoxypropanon (0,05 Mol) wurden in eine intensiv gerührte Suspension von 2,15 g  $NaNH_2$  in 50 ccm absol. siedendem Toluol eingetropft, wobei sich der Kolbeninhalt gelbbraun färbte und  $NH_3$  entwich. Nach 1 Stde. wurde abgekühlt, aus dem Tropftrichter 6,3 g (d. s. 0,05 Mol) Benzylchlorid innerhalb von 10 Min. zugetropft, neuerlich 1 Stde. unter Rückfluß und Rühren erhitzt und das schließlich braun gefärbte, trübe Reaktionsgemisch nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser (unverbrauchtes  $NaNH_2$ ) zersetzt; hierauf wurde die Toluollösung abgetrennt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, das Toluol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert: Hauptfraktion 140 bis 150° C/11 mm Hg, 2,4 g hellgelbe Flüssigkeit (20,3% d. Th.).

Ein mit den 3fachen Ausgangsmengen durchgeführter zweiter Ansatz ergab 8,2 g (23,2% d. Th.) einer bei 142—145° C/10 mm Hg siedenden Hauptfraktion (VII).

*Charakterisierung der Hauptfraktion:* a) Jodoformreaktion: negativ.

b) Verseifung der Acetalgruppe: Eine kleine Probe wurde mit überschüssiger 2proz.  $H_2SO_4$  1 Stde. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert; der Rückstand gab bei 115—116° C/10 mm Hg 0,5 g eines gelben dickflüssigen Öles (IX).

Mit p-Nitrophenylhydrazin entstand ein Niederschlag, der nach Waschen mit 2 n HCl und Trocknen bei 268° C schmolz.  $\beta$ -Phenyläthylglyoxal<sup>4</sup>, Sdp.<sub>3</sub>: 103° C; p-Nitrophenylosazon des  $\beta$ -Phenyläthylglyoxals, Schmp. 269° C<sup>4</sup>.

c) Zum weiteren Konstitutionsbeweis wurde (IX) in alkohol. Lösung mit Raneynickel in der Schüttelente bei Zimmertemp. hydriert. Das 4-Phenylbutandiol-(1,2) (X) ging bei 12 mm Hg und 180—182° C über.

$C_{10}H_{14}O_2$  (166). Ber. C 72,25, H 8,43. Gef. C 72,09, H 8,84; Mol.Gew. 170.

d) Oxydation mit  $KMnO_4$ : 2,36 g der Hauptfraktion (VII) wurden mit 4,74 g  $KMnO_4$  (gelöst in 50 ccm  $H_2O$  und 50 ccm Aceton p. a.) 24 Stdn. bei Zimmertemp. belassen, hierauf kurz auf dem Wasserbad erwärmt,  $MnO_2$  und

Substanz	Rf-Wert		
	Literatur	Testsubstanz	Probe
Benzoesäure . . . .	0,41	0,40	0,41
Phenylessigsäure .	0,44	0,44	0,43
Hydrozimsäure . .	0,57	0,55	0,56

das unverbrauchte  $KMnO_4$  abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert, die wäßrige Phase auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und nach dem Erkalten der weiße Kristallbrei abfiltriert. Nach dem Waschen mit absol. Äther wurde ein Teil der weißen Kristalle in etwas Wasser gelöst



und mit Amberlite IR 120 verrührt, nachher die Lösung neuerlich eingeeengt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und papierchromatographisch untersucht (Schleicher & Schüll-Papier 2043b, n-Butanol, gesättigt mit 1,5 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  und 1,5 n  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ <sup>14</sup>, aufsteigend; Indikator: 0,1proz. alkohol. Methylrotlösung + Phosphatpuffer nach Sørensen, Entwicklung: 10 Min. bei 110° C, rote Flecken auf gelbem Grund).

Durch Vergleich mit entsprechenden Testsubstanzen konnten in der aufgetragenen Probe Benzoesäure, Phenylelessigsäure und Hydrozimtsäure bestimmt werden.

Nur  $\beta$ -Phenyläthylglyoxaldiäthylacetal (VII) kann bei der Oxydation Hydrozimtsäure liefern.

<sup>14</sup> M. E. Fewster und D. H. Hall, Nature [London] **168**, 78 (1951).