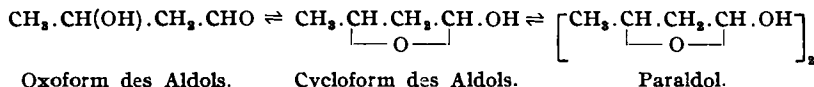


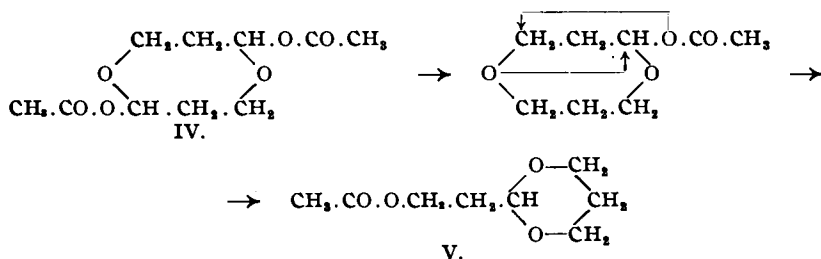
man dissoziierende Lösungsmittel verwendet. Im Gaszustand aber unter geringem Druck zeigt es bei 180° Werte, die halb so hoch liegen. Bergmann und Kann nehmen an, daß dieses zweite Aldolacetat ein Cycloacetat von der Formel II ist, das unter gewöhnlichen Bedingungen entsprechend der Formel III assoziiert ist wie Paralldol.

Für den Übergang des Aldols in Paralldol und die Umkehrung dieser Reaktion geben sie die folgenden Formulierungen an:

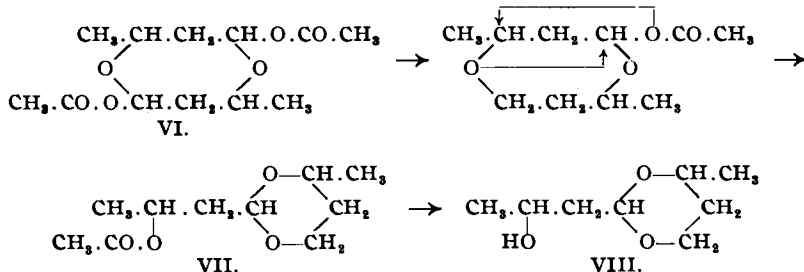


Einen einigermaßen überzeugenden experimentellen Beweis für diese Auffassungen erbringen die genannten Chemiker nicht. Daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das dimere Aldolacetat (Paralldol-diacetat) dasselbe Acetylaldol-oxim gebildet wird wie aus dem monomeren Acetylaldol von der Formel I, erklären sie durch eine Wanderung des Acetyls entlang der Sauerstoffbrücke, die sie für verschieden halten von einer Umesterung, die sich bei der Verschiebung eines Acyls aus einer Estergruppe nach einem vorgebildeten Hydroxyl vollzieht.

In einer späteren Mitteilung kommen M. Bergmann, A. Miekeley und E. von Lippmann⁷⁾ auf die Konstitution des Paralldols zurück. Sie finden nämlich, daß β -Oxy-propionaldehyd, ähnlich wie Aldol, ein dimeres cyclisches Acetat liefert, das bei der katalytischen Hydrierung einen Oxyacetylrest gegen Wasserstoff austauscht, wobei der folgende Vorgang angenommen wird:



Das „dimere Aldolacetat“, das bei 11 mm und 152° siedet, kann gleichfalls katalytisch reduziert werden, wobei sich nach M. Bergmann⁷⁾ die folgenden Vorgänge abspielen:



⁷⁾ B. 62, 1467 [1929].

Bei der kritischen Durchsicht dieser Formelreihe ist zu bemerken, daß M. Bergmann hier nicht mehr die unbestimmte Struktur III für das dimere Aldolacetat benutzt, sondern die Formel VI in Anwendung bringt. Bei der katalytischen Reduktion dieser Verbindung wird nach der Auffassung von Bergmann eine Oxyacetylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt, das andere „Oxyacetyl oder Acetyl“ wandert in der zweiten Aldolkette vom Carbonylsauerstoff in die β -Stellung und verdrängt dort den Substituenten, der nunmehr an die Aldehydgruppe wandert.

In einer weiteren Arbeit von M. Bergmann und A. Miekeley⁶⁾ wird im Gegensatz zu dem oben wiedergegebenen älteren Befund dieses Arbeitskreises⁵⁾ festgestellt, daß die höher siedende Form des Aldolacetats auch im Dampfzustand dimolekular ist. Als Ergebnis seiner Arbeiten verwendet Bergmann für das dimere Aldolacetat die Konstitution VI⁷⁾⁸⁾. Sie beruht, um nochmals zusammenzufassen, auf kryoskopischen⁹⁾ und ebullioskopischen⁴⁾ Molekulargewichtsbestimmungen sowie auf Dampfdruckmessungen⁸⁾, welche zeigen, daß Paraldol und Paraldol-diacetat in dem Temperaturgebiet, in welchem sie stabil sind, gegenüber dem Aldol und Aldolacetat dimolekular auftreten. Bergmann hatte offenbar wenig Bedenken, die Hydrierung des Paraldol-diacetates, in welchem er einen 8-gliedrigen Heteroring annimmt, zu dem in seiner Konstitution nicht einwandfrei bewiesenen 2-[β -Acetoxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VII) durch eine Umlagerung zu erklären. Eine Acetylwanderung mußte ferner bei der Oximierung des Paraldol-diacetats („Aldol-lactolacetat“ oder „Cycloaldolacetat“) zum Acetylaldol-oxim angenommen werden.

Jedenfalls ist, wie man sieht, die ältere Chemie des Paraldols verwickelt und häufig mußte zur Erklärung der Beobachtungen auf Umlagerungen zurückgegriffen werden.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit versucht, die genaue Konstitutionsermittlung des Paraldols durchzuführen. Den Schmelzpunkt der reinen Verbindung fanden wir bei 95–97°, sie destilliert im Wasserstrahlvakuum unter Bildung von monomerem Aldol, das nach einigen Stunden dickflüssig wird und zum Schluß durchkrystallisiert. Die Mischprobe mit dem reinsten Paraldol gibt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Für die Darstellung des Diacetates, mit welchem wegen der Empfindlichkeit des Paraldols in der Regel gearbeitet wurde, haben wir teils das einfache Verfahren von Bergmann und Kann verwendet⁶⁾, z. Tl. aber acetylierten wir das Paraldol in absol. ätherischer Lösung mit gasförmigem Keten, um Isomerisierungen beim Acetylierungsprozeß mit Sicherheit auszuschließen.

Zunächst überprüften wir die Hydrierung des Paraldol-diacetates nach Bergmann, Miekeley und v. Lippmann⁷⁾ und überzeugten uns, daß im wesentlichen das 2-[β -Acetoxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VII) entsteht, das wir zum 2-[β -Oxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VIII) verseiften. Um die Konstitution dieser Verbindungen, deren Eigenschaften mit den Angaben von Bergmann übereinstimmten, eindeutig zu sichern, haben wir die Acetalisierung des Aldols mit dem Butandiol-(1.3) mittels HCl-Gases vorgenommen, die zu einem mit dem Abbauprodukte identischen Stoffe führte. Diese Identität wurde nicht nur durch die Gleichheit des Siedepunktes und der Refraktion bewiesen, sondern auch durch die Bestimmung des bei –61.5°

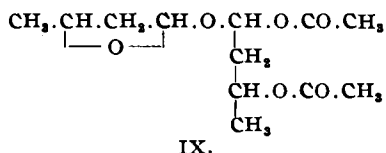
⁶⁾ B. 62, 2297 [1929].

bis -59° liegenden Schmelzpunktes und die Mischprobe. Die Verbindung enthält keine reduzierende Aldehyd- oder Halbacetalgruppe; sie reagiert weder mit Fehlingscher Lösung noch mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung.

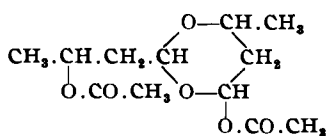
Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst die wichtige Tatsache, daß die beiden Acetylgruppen verschieden fest gebunden sind, da sie verschiedenartig reagieren. Wir haben diese Auffassung durch eine direkte Verseifung des Paraldol-diacetats mit $n/_{20}$ -HCl bei 70° überprüft und fanden, daß eine Acetylgruppe binnen weniger Minuten abgespalten wird, während die zweite viel langsamer verseift wird. Es folgt daraus jedenfalls, daß die erste Acetylgruppe in besonders leicht hydrolysierbarer Anordnung vorliegt. Eine solche Anordnung ist bekanntlich die eines Halbacetalacetates; für die zweite Acetylgruppe ergibt sich das gewöhnliche Verhalten eines Esters.

Fügt man zunächst ohne weitere Überlegung zwei Aldolmoleküle zu Dimeren zusammen, so ergibt sich für die Diacetate eine Reihe von Möglichkeiten. Wir wollen davon drei herausgreifen, die eine nähere Diskussion verdienen, nämlich VI, IX und X.

Die Formel VI, Bergmanns letzte Formel, enthält bei voller Symmetrie zwei Halbacetal-acetat-Gruppierungen. Eine solche Verbindung müßte also bei der von Bergmann selbst ausgeführten Hydrierung zwei Acetyle abspalten und dabei zwei Mol. Wasserstoff verbrauchen; das trifft aber nicht zu, und Bergmann hat sich durch die oben formulierte Wanderung eine Erklärung geschaffen, die in keiner Weise befriedigt, obwohl die Struktur des Hydrierungsproduktes (VII) mit unserer Synthese in Einklang steht. Solche Wanderungen sind nur bei Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen be-



IX.



X.

kannt. Noch weniger kann durch die Formel VI erklärt werden, wieso bei der Spaltung mit $n/_{20}$ -HCl die beiden Acetylgruppen so verschieden schnell reagieren.

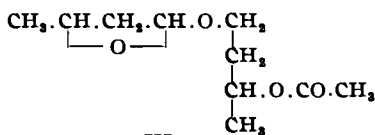
Hätte das Paraldol-diacetat die Formel IX, so müßte das Hydrierungsprodukt die Struktur XI besitzen; entacetyliert könnte es zwar bei der Synthese aus Aldol und Butandiol-(1.3) entstehen, doch wäre dann mit dem Auftreten eines zweiten Isomeren zu rechnen, das nicht beobachtet wurde. Überdies ist bekannt, daß Aldol mit Alkoholen normale Dialkylacetale liefert. Es ist daher sicher, daß das synthetische Produkt die Dioxanformel VIII besitzt, bei der kein Strukturisomeres zu erwarten ist. Ferner hat Bergmann bei einer nahe verwandten Verbindung, dem β -Oxy-propionaldehyd, für ein Dimerisierungsprodukt eine der Struktur IX analoge Formel erst angenommen⁹⁾, später aber auf experimentellem Wege eindeutig widerlegt⁸⁾. Außerdem scheinen energetische Verhältnisse der Bildung solcher Lactolid-Ringe von β -Oxy-aldehyden entgegenzustehen.

Somit verbleibt nur die Formel X für das Paraldol-diacetat. Diese Formel erklärt in denkbar einfachster Weise die Hydrierung, bei welcher die Halb-

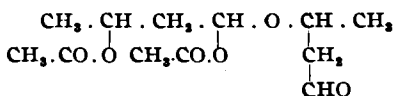
⁹⁾ M. Bergmann, Ztschr. physik. Chem. [A] **139**, 692 [1928].

acetal-acetatgruppe gegen Wasserstoff ersetzt und dadurch die Verbindung VII gebildet wird, welche beim Verseifen des Esteracetyls in den synthetisch erhältlichen Alkohol VIII übergeht. In bestem Einklang mit dieser Formel X steht auch die Verseifung des Paraldol-diacetates mit $n/20\text{-HCl}$.

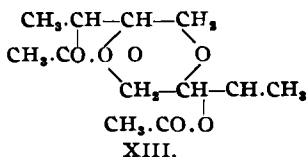
Wollte man noch die Formel XII oder XIII in Betracht ziehen, so müßte die erstere ausscheiden, weil das Produkt der hydrierenden Entacetylierung keine Aldehydfunktion besitzt, während die zweite Formel XIII zwei gleichartig angeordnete Oxyacetylgruppen aufweist, welche beide nicht Halbacetal-acetat-Charakter besitzen und daher nicht durch Hydrierung eliminierbar wären.



XI.



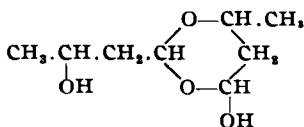
XII.



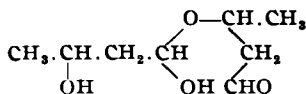
XIII.

Als weiteren Beweis für die Formel X führten wir die Oximierung des Paraldol-diacetats mit freiem Hydroxylamin in absol. Methanol aus. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das gesamte Reaktionsprodukt bei 1 mm ohne Verlust destilliert und analysiert. Wir fanden, daß im wesentlichen je 1 Mol. Aldoloxim und Acetylaldoloxim gebildet wird. Daraus folgt, daß die Hydroxylaminspaltung des Paraldol-diacetats unter Verlust etwa einer Acetylgruppe, welche einer Halbacetal-acetat-Anordnung angehören muß, vor sich geht, daß aber die zweite Acetylgruppe in Esterbindung angeordnet ist und daher erhalten bleibt. Diese Ergebnisse lassen sich glatt durch die Formel X erklären, welche wir als die richtige Formel des Paraldol-diacetates aufstellen. Dem Paraldol erteilen wir gleichzeitig die Struktur XIV.

Die Bildung dieses unsymmetrischen Dimeren erklären wir in der Weise, daß zuerst eine Acetalisierung zwischen 2 Molekülen Aldol unter Bildung des Halbacetals XV vor sich geht. Die noch frei bleibende Aldehydgruppe reagiert nun mit dem reaktionsfähigen Hydroxyl der Halbacetal-Gruppierung unter Schließung eines 6-gliedrigen Ringes. Würde der Ringschluß durch die sekundäre Alkoholgruppe erfolgen, so käme man zu einer Paralldolformel, welche dem Bergmannschen Ausdruck VI für das Diacetat entspräche und einen 8-gliedrigen Ring enthielte, was abzulehnen ist. In Formel XIV erkennt man auch die für die leicht depolymerisierbaren Paraldehyde charakteristische Gruppierung, welche acetalartig aneinander gebundene Aldehydhydrat-Reste aufweist.



XIV.



XV.

Wir sind überzeugt, daß ähnliche Strukturen auch anderen, verwandten Aldehyd-dimeren, z. B. dem von Bergmann bearbeiteten β -Oxy-propionaldehyd-dimeren, zukommen werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Paralldol-diacetat.

Technisches Aldol der Firma A. Wacker, München¹⁰⁾, wurde zunächst durch $\frac{1}{8}$ -stdg. Erwärmen im Wasserbad bei 10 mm von den leicht flüchtigen Bestandteilen befreit. 139.5 g des auf diese Weise vorbereiteten Aldols wurden, um die Dimerisation vollständig werden zu lassen, bei Wasserabschluß einige Tage bei 18° stehengelassen. Das inzwischen sehr dickflüssig gewordene Öl wurde in etwa 300 ccm Äther aufgenommen, wobei sich Krystalle des Paralldols abschieden, die sich durch längeres Stehenlassen im Eisschrank vermehrten. Durch vorsichtiges Einengen der Mutterlauge bei niedriger Temperatur und Versetzen mit Petroläther konnten nach längerem Aufbewahren im Eisschrank weitere Anteile des Paralldols gewonnen werden. Durch Umlösen aus Äther wurde schließlich der unscharfe Schmp. 95—97° (unter Zers., Vak.-Röhrchen) erreicht.

0.02132 g Stbst.: 0.04288 g CO₂, 0.01854 g H₂O.

C₈H₁₆O₄. Ber. C 54.51, H 9.16. Gef. C 54.85, H 9.72.

3 g reines Paralldol wurden bei 15 mm und 125° (Bad) destilliert und gaben 2.49 g farbloses, wasserhelles Aldol, das im Verlauf einiger Stunden dickflüssig wurde und nach längerem Stehenlassen durchkrystallisierte. Schmp. 95—97°, keine Schmelzpunktserniedrigung mit reinem Paralldol.

Bei der Acetylierung des Paralldols nach der Vorschrift von Bergmann und Kann⁵⁾ konnten wir durch eine abgeänderte Aufarbeitung eine bessere Ausbeute erzielen. 5.0 g Paralldol wurden unter Wasserkühlung mit einem Gemisch von 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid mit 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und 6 Stdn. bei 18° stehengelassen. Dann wurde in Äther aufgenommen und zuerst mit einem Gemisch von 10 ccm Eisessig, 40 ccm Wasser und 50 ccm gesättigter NaCl-Lösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit NaCl wurde der Äther im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 100° und 12 mm von flüchtigen Anteilen befreit. Schließlich ging das Paralldoldiacetat bei 115° (Luftbad) und 0.01 mm über. Ausb. 6.4 g.

n_D^{20} 1.4424.

6.698 mg Stbst.: 1.55 ccm n_{30} -Na₂S₂O₃ (Friedrich-Rapoport).

C₁₂H₂₀O₆. Ber. CH₃CO 33.07. Gef. CH₃CO 33.19.

Das Paralldol-diacetat kann auch mittels Ketens dargestellt werden: 4.83 g Paralldol wurden mit 25 ccm absol. Äther versetzt und zum schwachen Sieden erhitzt. Dann wurde ein Überschuß Keten durchgeleitet, wobei im Laufe der Zeit die Krystalle in Lösung gingen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene ölige Rückstand ging bei 120—125° (Luftbad) und 1 mm als farbloses Öl über; Ausb. fast quantitativ.

Es empfiehlt sich nicht, größere Ansätze zu machen.

¹⁰⁾ Für die Überlassung des Präparates möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Abbau des Paralldol-diacetates zum 2-[β -Oxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VIII) und Synthese des Abbauproduktes.

3.55 g Paralldol-diacetat wurden mit 0.3 g Pd-Mohr in 25 ccm Eisessig unter öfterem schwachen Erwärmen mit Wasserstoff geschüttelt. Aufnahme 334 ccm (12°, 745 mm), ber. 326 ccm. Nach dem Versetzen mit etwas Wasser wurde filtriert, mit KHCO_3 neutralisiert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde bei 1 mm fraktioniert. Das 2-[β -Acetoxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VII) ging bei 80—85° (Luftbad) über; Ausb. 1.44 g. Geringer Nachlauf bei 125—135° (0.47 g).

1.44 g der Verbindung VII wurden mit 14 ccm 3-proz. methylalkohol. Natronlauge 5 Stdn. stehen gelassen. Sodann wurde mit etwas Wasser und NaCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das 2-[β -Oxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VIII) ging bei 90° (Luftbad) und 8 mm über. Ausb. 0.99 g.

Durch Eintauchen in flüssige Luft konnte das Öl krystallisiert werden. Diese Krystalle zeigten im Kohlensäureschnee-Acetonbad den Schmp. —62° bis —59°.

n_D^{20} 1.4462.

0.01810 g Sbst.: 0.03973 g CO_2 , 0.01679 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 59.95, H 10.07. Gef. C 59.87, H 10.38.

Eine Lösung von 0.1 g HCl in 5.13 g reinem Butandiol-(1.3) wurde mit 3.92 g frisch destilliertem Aldol unter Wasserausschluß 8 Stdn. auf 50° erwärmt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser, 50 ccm gesättigter NaCl-Lösung und etwas KHCO_3 versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit NaCl abgedampft und der Rückstand bei 113—114° und 14 mm destilliert. Im Kolben hinterblieb ein höher siedender Nachlauf. Ausb. 5.41 g. Zur Reinigung wurden 8.50 g bei 6.5 mm einer genauen Fraktionierung unterworfen. Das 2-[β -Oxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan (VIII) destillierte bei 91—92° (5.59 g), zwischen 93° und 98° folgte ein Nachlauf (1.8 g).

Die Substanz krystallisierte in flüssiger Luft und schmolz bei —61.5° bis —59°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Abbauprodukt aus Paralldol-diacetat lag bei —62° bis —59°.

n_D^{20} 1.4461.

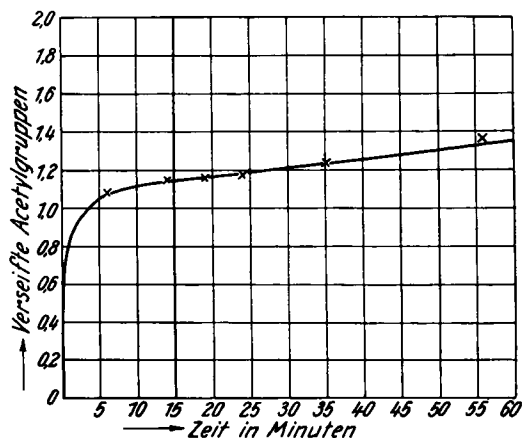
0.01619 g Sbst.: 0.03533 g CO_2 , 0.01467 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 59.95, H 10.07. Gef. C 59.52, H 10.13.

Spaltung des Diacetyl-paralldols mit n_{10} -HCl.

0.6104 g reines Paralldol-diacetat (X) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm Wasser und 50 ccm n_{10} -HCl versetzt. Während bei 20° die Verseifung nur sehr langsam erfolgt, wird in der Wärme sehr rasch eine Acetylgruppe abgespalten. Die Hydrolyse wurde bei 70.0° (Ultra-Thermostat) durchgeführt. Nach bestimmten Zeitabständen wurden jeweils 5 ccm der Lösung herauspipettiert, sofort mit kaltem Wasser versetzt und mit n_{10} -NaOH die Salzsäure und die frei gewordene Essigsäure titriert. Die gefundenen Werte sollen keine absoluten Größen darstellen, sondern nur zeigen, daß die beiden Acetylgruppen verschieden rasch verseift werden.

Zeit in Minuten	Verseifte Acetylgruppen
0	0
6	1.08
14	1.15
19	1.16
24	1.18
35	1.24
56	1.34
85	1.42



Einwirkung von Hydroxylamin auf Paraldol-diacetat.

1.50 g reines Paraldol-diacetat (X) wurden mit 0.402 g frisch destilliertem Hydroxylamin in 8 ccm absol. Methanol versetzt, wobei geringe Erwärmung auftrat. Nach 20-stdg. Stehenlassen bei 18° wurde das Methanol bei 12 mm und 80° entfernt, der Rückstand bei 110–120° (Luftbad) und 1 mm quantitativ in eine Kugel destilliert und dort gut vermischt. Ausb. 1.65 g.

0.01838 g Sbst.: 1.93 ccm N (25°, 746 mm).

Für ein äquimol. Gemisch von

$C_6H_{11}O_3N$ mit $C_6H_9O_3N$: Ber. N 11.30. Gef. N 11.69.

Um das Verhältnis Aldoloxim:Acetylaldoloxim festzustellen, wurden 0.3276 g des Gemisches in 40 ccm wäbr. n_{10} -NaOH gelöst und nach 2-stdg. Stehenlassen bei 18° mit n_{10} -HCl zurücktitriert. Verbrauch 16.62 ccm. Da das Gemisch saure Anteile enthielt, wurden 0.2030 g binnen 3 Min. in kaltem Wasser gelöst und mit n_{10} -NaOH titriert. Verbrauch 0.60 ccm, daher beträgt der tatsächliche Laugenverbrauch bei der Verseifung 15.65 ccm.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0.374 g Hydroxylamin, 1.397 g Paraldol-diacetat und 8.5 ccm absol. Methanol 48 Stdn. reagieren gelassen und wie oben aufgearbeitet. Laugenverbrauch nach Abzug des Blindwertes: 16.56 ccm bei einer Einwaage von 0.3434 g Substanz. Blindwertbest.: 0.221 g Substanz verbrauchen 0.69 ccm n_{10} -Lauge.

	I		II	
Einwaage	0.3276 g	$C_6H_{11}O_3N$ in g	0.3434 g	$C_6H_{11}O_3N$ in g
n_{10} -NaOH	15.65 ccm	0.2271	16.56 ccm	0.2408
Ber. für 1 Mol. $C_6H_{11}O_3N$...	13.20 ccm	0.1916	13.84 ccm	0.2007
Ber. für 2 Mol. $C_6H_{11}O_3N$...	22.30 ccm	0.3276	23.67 ccm	0.3434

Wir sind uns bewußt, daß die Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Aldoloxim und Acetylaldoloxim nur orientierende Genauigkeit hat, daß aber die erhaltenen Ergebnisse für die Auswertung unserer Versuche völlig ausreichen.