

Über das dimere Formisobutyraldol und einige tetraldanähnliche Abkömmlinge.

(XVII. Mitteilung über Derivate des Acetalols und des Crotonaldehyds.)

Von

E. Späth †, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss., und Luzia Pallan-Raschik.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

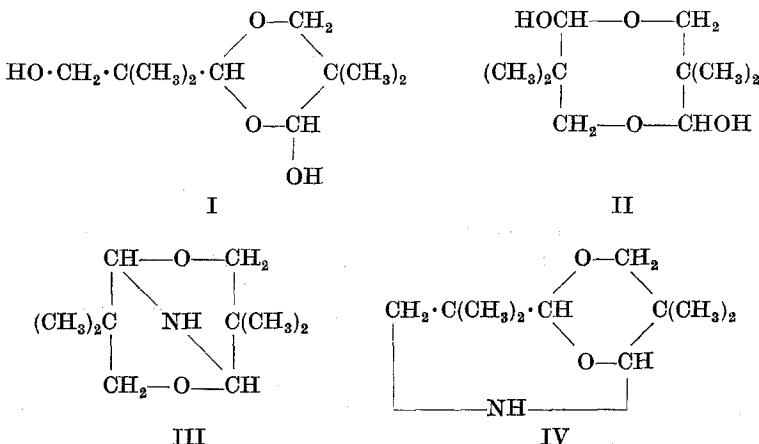
(Eingelangt am 2. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)

Vor einigen Jahren stellten *E. Späth* und *I. v. Szilágyi*¹ fest, daß das dimere Formisobutyraldol eine aldoxanartige Struktur (I) aufweist. Bei der Wahl dieser Formel gingen sie von der Voraussetzung aus, daß sich bei der Anlagerung der beiden monomeren Formisobutyraldolmolekülen zum dimeren Aldol zwei ungleichartige Hydroxylgruppen bilden, nämlich eine alkoholische und eine halbacetalartige, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden mußten. Diese Annahme wurde durch die verschieden rasche Verseifbarkeit der Acetylgruppen des Diacetats des dimeren Formisobutyraldols mit verd. Salzsäure bestätigt. In Übereinstimmung mit dieser Konstitution gelang es, an das monomere Formisobutyraldol Aldehyde unter Bildung von einfachen Aldoxanen anzuglären. Nun schien es uns doch noch nicht völlig ausgeschlossen, daß sich die beiden Formisobutyraldolmolekülen in anderer Weise zum dimeren Aldol vereinigen. Es konnte nämlich jeweils die Hydroxylgruppe der einen Molekel mit der Carbonylgruppe der anderen unter Entstehung von zwei Halbacetalbindungen reagieren, was zur Bildung eines Achterringes entsprechend der Formel II führen mußte. Von dieser Konstitution leitet sich auch die von *E. Späth* und *I. v. Szilágyi*² aus dem dimeren Formisobutyraldol und Ammoniak dargestellte kristallisierte Verbindung ab. Die leichte Spaltbarkeit dieses Stoffes durch Salzsäure in Formisobutyraldol und Ammoniak gab Anlaß zur Annahme der Formel III,

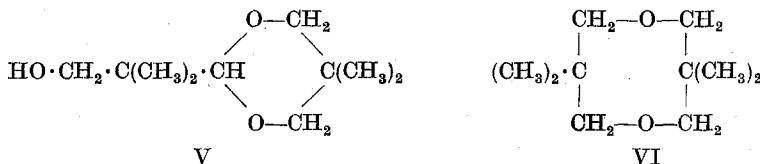
¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 949 (1943).

² Mh. Chem. **76**, 77 (1946).

während durch die anscheinend näherliegende Konstitution IV diese Reaktionsweise nicht zu erklären war.



Unter diesen Umständen war es von Interesse, einen weiteren Beweis für die angenommene Konstitution (I) des dimeren Formisobutyraldols zu erbringen. Gelang es, das dimere Aldol zum Acetal V zu reduzieren, so konnte wohl diese Frage zugunsten der Formel I als endgültig geklärt gelten, da ja bei Annahme des Achterringes eine Verbindung von der Struktur VI zu erwarten war. Das Acetal V war bereits von *E. Späth*



und *I. v. Szilágyi*¹ durch Erhitzen von β,β -Dimethyl- α,γ -dioxypropan mit dimerem Formisobutyraldol im Einschlußrohr bei Anwesenheit von HCl-Gas auf 100° als eine bei 65 bis 66° schmelzende Verbindung erhalten worden. Die gewünschte Reduktion des dimeren Formisobutyraldols gelang über ein Bromid, das beim Einleiten von HBr in die ätherische Lösung des dimeren Formisobutyraldols in weißen Kristallen ausfiel. Über seine genaue Formel kann nichts gesagt werden, da es sich beim Umkristallisieren leicht zersetzt und daher nicht verlässlich gereinigt werden konnte. Die Brombestimmung ließ auf die mögliche Anwesenheit einer Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{19}O_3Br \cdot HBr$ schließen, bei der die Acetalhydroxylgruppe des dimeren Aldols durch ein Br-Atom ersetzt ist. Bei Anwesenheit eines Bromatoms an Stelle der alkoholischen Hydroxylgruppe des dimeren Formisobutyraldols wäre kein so schneller

Austausch des Bromatoms beim Erhitzen dieser Verbindung mit Wasser zu erwarten gewesen. Ebenso spricht die Eliminierung des Broms bei längerem Stehen des Bromids an der Luft, wobei die Verbindung fast quantitativ unter HBr-Abgabe in das später besprochene Tetraldan des Formisobutyraldols übergeht, gegen diese Annahme, und auch die rasche Bildung dieses Stoffes wäre mit ihr nicht in Einklang zu bringen. Daher vermuten wir, daß das zweite Br-Atom der Verbindung als HBr an eines der Ring-O-Atome addiert wurde nach Art der Salzbildung beim 1,4-Dioxan. Diese Verbindung haben wir nunmehr sogleich nach der Darstellung der Reduktion unterzogen. Die besten Ausbeuten bei dieser Reaktion erzielten wir, als wir ohne Isolierung des Bromids die ätherische Lösung samt dem ausgefallenen Bromid mit Eisessig, Zinkstaub und einer Lösung von HBr in Eisessig versetzten und unter Kühlung rasch turbinierten. Das alkalisierte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, durch Ausschütteln mit Äther und Sublimation bei 1 Torr das Acetal erhalten. Die Verbindung wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert. Dieses Ergebnis beweist, daß die von *E. Späth* und *I. v. Szilágyi* angenommene Formel (I) des dimeren Formisobutyraldols richtig ist. Um dieses Acetal V scheint es sich auch bei der Verbindung zu handeln, die bei der von *R. Böhm*³ durchgeführten Reduktion des dimeren Formisobutyraldols mit Zink und verdünnter Salzsäure als kristallisiertes Produkt vom Schmp. 63,5° auftritt.

Beim Kochen des als Zwischenprodukt erhaltenen Bromids des dimeren Formisobutyraldols mit Wasser stießen wir auf eine Verbindung vom Schmp. 189,5° aus der interessanten Körperklasse der Tetraldane. Über die Konstitution des Tetraldans des Acetaldols berichtet die Untersuchung von *E. Späth*, *R. Lorenz* und *E. Freund*.⁴ Bei der Bildung des Tetraldans treten zwei Moleküle des Paraldols unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser so zusammen, daß die alkoholische Hydroxylgruppe der einen Paraldolmolekel jeweils mit der Acetalhydroxylgruppe der anderen reagiert. Formel VII, bei der alle O-Atome acetalartig gebunden sind, bringt dieses Aufbauprinzip zum Ausdruck.

Wir haben nun einige Methoden zur Gewinnung des Tetraldans des dimeren Formisobutyraldols auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Zunächst schlugen wir den beim Paraldol bewährten Weg der Blausäureeinwirkung ein. Wir ließen Formisobutyraldol mit wasserfreier Blausäure drei Wochen im Einschlüßrohr bei 9° stehen und beobachteten bereits nach drei Tagen, nachdem sich schon vorher die Kristalle des Formisobutyraldols gelöst hatten, die Ausscheidung der gut ausgebildeten Tetraldankristalle des dimeren Formisobutyraldols. Die Ausbeute war

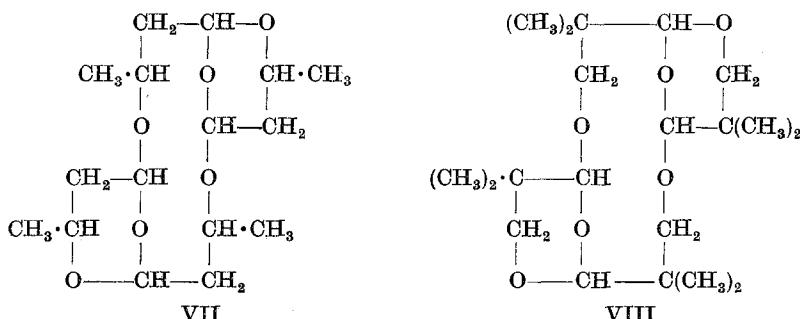
³ Mh. Chem. **27**, 947 (1906).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 520 (1943).

nur 16,3%, da neben öligen Produkten noch ein glasartiges Harz in größerer Menge zurückblieb. Dieses Harz ließ sich im Hochvakuum bis 250° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen oder zu destillieren.

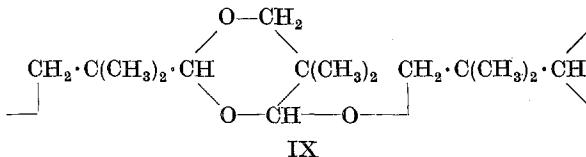
Die Reaktion des dimeren Formisobutyraldols mit HBr in Eisessig und Äther ergab 48% Tetraldan, während HCl-Gas die Ausbeute auf 60% steigerte.

Das Tetraldan des Formisobutyraldols stellte eine gut kristallisierende, bei 188,5 bis 189,5° schmelzende Verbindung vor und sublimierte bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad). Es gab nach der Gefriermethode in Benzol ein für 4 Mol. monomeres Formisobutyraldol weniger 2 Mol. Wasser berechnetes Molgewicht und die erwarteten CH-Werte. Die Abwesenheit von freien Carbonylgruppen bewies die Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin in ätherischer Lösung, bei der kein Hydrazon gebildet und die Ausgangssubstanz unverändert zurückgehalten wurde. Die Prüfung nach Zerewitinoff zeigte die Abwesenheit von aktivem Wasserstoff. Auch mit p-Nitrobenzoylchlorid erfolgte keine Reaktion, sondern es wurde die Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Mit Methylalkohol, der 1% HCl enthielt, entstand das Dimethylacetal des monomeren Formisobutyraldols, allerdings nicht schon wie beim Tetraldan des Acetaldols bei Zimmertemperatur, sondern erst nach dem Erhitzen. Dieses Verhalten spricht für die besondere Stabilität der Verbindung, die wahrscheinlich durch die Substitution des einfachen Tetraldans durch Methylgruppen bedingt ist. Das Dimethylacetal des monomeren Formisobutyraldols ließ sich dann leicht mit salzaurem p-Nitrophenylhydrazin in das p-Nitrophenylhydrazen des Formisobutyraldols überführen. Das Tetraldan des Formisobutyraldols ist also jedenfalls analog dem Tetraldan des Acetaldols gebaut und enthält wie dieser Stoff alle Sauerstoffatome acetalartig gebunden (VIII).



Bei allen Darstellungsmethoden des Tetraldans des Formisobutyraldols wurde stets auch ein glasartiges Polymeres des Tetraldans erhalten. Ob dieses Produkt eine einheitliche Verbindung vorstellt, ließ sich nicht mit Sicherheit ermitteln. Jedenfalls lieferte es fast dieselben CH-Werte

wie das Tetraldan des Formisobutyraldols. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und Dioxan nach der Gefriermethode gab das Produkt ungefähr den vierfachen Wert des Molekulargewichtes des Tetraldans des Formisobutyraldols. Die Verbindung lieferte mit p-Nitrobenzoylchlorid ein gelbrotes Harz, das bei der Zersetzung mit alkoholischer Lauge 91% der für zwei OH-Gruppen berechneten Menge an p-Nitrobenzoësäure gab. Beim Kochen mit Methylalkohol, der 1% HCl-Gas enthielt, entstand das Dimethylacetal des Formisobutyraldols. Unter der Voraussetzung, daß das glasige Reaktionsprodukt im wesentlichen einheitlich ist, stellt es nach diesen Ergebnissen eine Verbindung vor, in der acht dimere Formisobutyraldmoleküle aneinandergelagert sind. Die Bindung der einzelnen Moleküle des dimeren Formisobutyraldols kann man sich derart vorstellen, daß die Acetal-Hydroxylgruppe der ersten Molekel mit der alkoholischen Hydroxylgruppe einer zweiten unter Wasserabspaltung reagiert, während die Acetal-Hydroxylgruppe dieser zweiten Molekel nicht, wie beim Tetraldan, mit der alkoholischen Hydroxylgruppe der ersten Molekel reagiert, sondern mit dem alkoholischen Hydroxyl einer dritten Molekel Wasser abspaltet. Dieses Aufbauprinzip wird bis zum Verbrauch von acht Molekülen des dimeren Formisobutyraldols fortgesetzt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem glasigen Polymeren um eine offene Kette, bei der das erste und achte Molekül des dimeren Formisobutyraldols je eine freie Hydroxylgruppe enthalten, was aus dem p-Nitrobenzoylderivat zu schließen ist. Die Formel IX illustriert die von uns geäußerte Vorstellung.



Ob bei der Umwandlung des dimeren Formisobutyraldols in tetraldanähnliche Verbindungen das einfache Tetraldan von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$ oder das höher polymere von der wahrscheinlichen Formel $\text{C}_{80}\text{H}_{146}\text{O}_{25}$ gebildet wird, scheint von den Reaktionsbedingungen sehr abhängig zu sein.

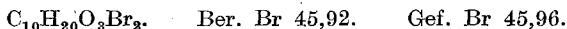
Zur Herstellung des Tetraldans des Acetaldols bewährt sich nur die bisher angegebene Methode der Einwirkung von flüssiger Blausäure auf Paraldol oder Acetaldol. Bei der Umsetzung von Paraldol in ätherischer Lösung mit etwas HCl oder HBr erfolgt nur sehr geringe Bildung von Tetraldan, dagegen wird in der Hauptsache Crotonaldehyd gebildet. Es scheint auch, daß bei anderen Aldolen, die gleichfalls zur leichten Wasserabspaltung neigen, die analogen Erscheinungen auftreten werden. In diesen Fällen wird zur Bildung tetraldanähnlicher Stoffe die Einwirkung von flüssiger Blausäure auf die entsprechenden Aldole herangezogen.

werden müssen. Beim dimeren Formisobutyraldol, bei dem infolge der Substitution durch Methylgruppen eine einfache Wasserabspaltung unmöglich ist, tritt aus diesem Grund leichte Bildung von tetraldanähnlichen Verbindungen ein.

Experimenteller Teil.

Darstellung eines Bromids aus dem dimeren Formisobutyraldol.

3,88 g dimeres Formisobutyraldol wurden mit 16 ccm absol. Äther versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0° mit HBr-Gas gesättigt. Dabei ging das dimere Formisobutyraldol in Lösung und bald darauf fielen die weißen Kristalle eines Bromids aus. Das gegen Luftfeuchtigkeit geschützte Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde bei 0° stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet. Die Ausbeute an den weißen Bromidkristallen betrug 4,3 g. Eine Reinigung des Bromids ließ sich nur schwer durchführen, da sich die Verbindung bei der Hochvakuumdestillation anscheinend teilweise zersetzte, beim Umkristallisieren aus absol. Äther nur schwer in Lösung ging und selbst bei geringem Feuchtigkeitszutritt Zersetzung eintrat. Bei längerem Stehen des Bromids an der Luft trat unter HBr-Abspaltung die Bildung von dem später näher besprochenen Tetraldan des Formisobutyraldols in nahezu quantitativer Ausbeute ein. Bei dieser Umwandlung des Bromids scheint die Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Rolle zu spielen, da beim Aufbewahren desselben im Vakuumexsikkator über festem KOH unter sonst gleichen Bedingungen nur eine ganz geringe Menge Tetraldan des Formisobutyraldols entsteht. Wir trockneten frisch dargestelltes Bromid 1/2 Stunde bei 10 Torr und 1/2 Stunde bei 1 Torr über festem KOH. Von der so vorbereiteten Substanz wogen wir 0,2821 g ab und ließen sie 8 Tage offen an der Luft stehen. Während dieser Zeit wurde HBr abgegeben und Wasser angezogen, das dann durch Trocknen im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz entfernt wurde. Das ursprüngliche Gewicht des Bromids hatte sich nach dem achttäg. Stehen auf 0,1593 g verringert (das sind 0,0085 g mehr, als es der theor. Ausbeute entsprechen würde, wenn sich das ganze Bromid in Tetraldan umgewandelt hätte). Qualitativ wurden nur mehr Spuren von Brom in der Substanz nachgewiesen. 0,1 g derselben lieferte bei der Sublimation im 1-Torr-Vak. bei 125 bis 135° (Luftbad) 0,0963 g Tetraldan des Formisobutyraldols. Die Brombestimmung nach Carius des aus Äther umgelösten Produktes legt die Anwesenheit einer Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{19}O_3Br \cdot HBr$ nahe. Für den Salzcharakter spricht auch die Schwerlöslichkeit in Äther und die leichte hydrolytische Spaltung.



Reduktion des dimeren Formisobutyraldols zum Acetal V.

1 g dimeres Formisobutyraldol wurde mit 4 ccm absol. Äther versetzt, bei 0° mit HBr gesättigt und 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die ausgefallenen Bromidkristalle wurden dann samt der Lösung sogleich mit 50 ccm Eisessig versetzt, 20 g Zinkstaub in Portionen hinzugefügt und unter ständigem Rühren 40 ccm einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig in ziemlich raschem Tempo zutropfen gelassen. Die Reaktion wurde unter Kühlung ausgeführt. Nach 1/2 Stunde war die ganze Menge HBr-Eisessig zugegeben, dann wurde noch kurz gerührt und sofort das saure Reaktionsgemisch langsam unter Eiskühlung in eine Lösung von 130 g KOH in 750 ccm Wasser eingegossen. Die alkalische Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterzogen; bei der weiße Kristalle im Destillat auftraten. Die übergegangene Flüssigkeit wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand sublimiert, wobei er bei 1 Torr und 55 bis 65° (Luftbad) in Form größerer Kristalle überging. Ausbeute 0,2 g (22% d. Th.), Schmelz- und Mischschmp. mit dem Acetal von der Formel V 66 bis 67°.

Darstellung des Tetraldans des Formisobutyraldols
und eines Polymeren.

Diese Verbindungen wurden zunächst bei der Zersetzung des Dibromids, das vorstehend beschrieben wurde, erhalten: 0,56 g frisch dargestelltes Bromid, das höchstens Spuren vom Tetraldan des Formisobutyraldols enthielt, wurden 1/2 Stunde bei 10 Torr. und 1/2 Stunde bei 1 Torr getrocknet, sogleich mit 30 ccm H₂O versetzt und 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei ging die Substanz zum größten Teil in Lösung, nur etwas Öl, das in der Kälte harzig wurde, blieb ungelöst. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand bei 1 Torr destilliert. Bei 125 bis 135° (Luftbad) sublimierten weiße Kristalle in einer Ausbeute von 0,0339 g (11,3% d. Th.). Sie schmolzen bei 189,5° und erwiesen sich als das Tetraldan des Formisobutyraldols. Bei höherer Temperatur, zwischen 160 und 250°, destillierten 0,0620 g eines farblosen Öles, während 0,0335 g (11,1% d. Th.) eines glasartig erstarrenden Produktes zurückblieben. Wenn man nach dem Kochen des Bromids in Wasser einen Teil der wäßrigen Lösung abdestillierte, so lieferte das Destillat beim Versetzen mit einer 1%igen salzauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin einen Niederschlag, der bei 187,5° schmolz und durch den Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Formisobutyraldols identifiziert wurde.

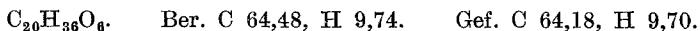
Dieselbe Verbindung wurde durch Einwirkung flüssiger Blausäure auf Formisobutyraldol gebildet: In ein Bombenrohr wurden 2 g Form-

isobutyraldol und 4 ccm wasserfreie Blausäure eingefüllt, sodann wurde das Rohr zugeschmolzen und bei etwa 9° 21 Tage stehen gelassen. Schon am nächsten Tag waren die Formisobutyraldolkristalle gelöst, nach 3 Tagen schieden sich größere farblose Würfel aus. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Blausäure abdestilliert, wobei als Rückstand Kristalle und ein zähes Öl auftraten. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, einige Male mit 2%iger NaOH und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Ätherrückstand sublimierten, nach einem geringen ölichen Vorlauf, bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad) die weißen Kristalle des Tetraldans des Formisobutyraldols mit einem farblosen Öl verunreinigt in einer Ausbeute von 0,593 g. Sie wurden durch Umlösen aus Äther-Petroläther von den ölichen Beistoffen befreit und schmolzen sodann im Vakuumröhrchen bei 188,5 bis 189,5°. Ausbeute an der reinen Verbindung 0,297 g (16,3% d. Th.). Bis 250° destillierten noch 0,423 g farbloses Öl und als Rückstand blieben 0,402 g (21,8% d. Th.) einer Verbindung, die bis 250° nicht destillierte und beim Abkühlen zu einem harten Glas erstarrte. Es handelte sich hierbei um ein Polymeres des Tetraldans des Formisobutyraldols.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung des Tetraldans des Formisobutyraldols erfolgte in ätherischer Lösung mit einer kleinen Menge HBr in Eisessig: 0,2 g Formisobutyraldol wurden mit 10 ccm Äther versetzt, 0,15 ccm einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig hinzugefügt und 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Der Äther trübte sich bei dieser Reaktion und schied Tropfen ab. Das Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter mit 2%iger Kalilauge versetzt und ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde bei 1 Torr destilliert. Bei 125 bis 135° (Luftbad) sublimierten 0,0875 g (48% d. Th.) Tetraldan, bis 250° kamen noch 0,0216 g Öl und wenig Kristalle und schließlich blieben 0,0380 g eines glasartig erstarrenden Produktes zurück (20,6% d. Th.). Wurden 0,2 g Formisobutyraldol mit nur 2 ccm Äther und 0,03 ccm HBr-Eisessig versetzt und genau so wie oben behandelt, so bekamen wir 0,0460 g (25,2% d. Th.) Tetraldan des Formisobutyraldols, 0,0357 g Öl und 0,0690 g (37,4% d. Th.) des glasartigen Rückstandes.

Die beste Ausbeute an dem Tetraldan des Formisobutyraldols erhielten wir auf dem folgenden Weg: 0,2 g Formisobutyraldol in 4 ccm Äther wurden bei 0° mit HCl-Gas gesättigt, dann wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde mit 2%iger KOH ausgeschüttelt und das Lösungsmittel verdampft. Der weiße Rückstand sublimierte bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad) in einer Ausbeute von 0,1095 g (60% d. Th.). Beim Steigern der Temperatur destillierten noch 0,0200 g Öl und zurück blieben 0,0180 g (9,8% d. Th.) glasige Substanz.

Das Tetraldan des Formisobutyraldols gab die folgenden Analysenwerte:



Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefiermethode. 0,2962 g, 0,2552 g Sbst. in 13,186 g, 13,186 g Benzol, $\Delta = 0,311^\circ$, 0,266°.

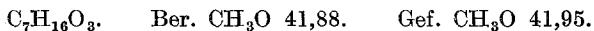


Prüfung auf OH-Gruppen. 0,1555 g Tetraldan wurden im Zerevitinoff-Apparat in 10 ccm absol. Pyridin gelöst und 5 ccm CH_3MgJ -Reagens zugesetzt. Unter Berücksichtigung des Blindwertes wurden bei 20° und 744 Torr nur 0,7 ccm Methan entwickelt, während bei Anwesenheit von einer Hydroxylgruppe 10,26 ccm Methan zu erwarten waren.

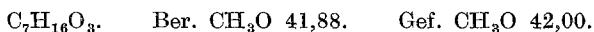
0,3475 g Tetraldan des Formisobutyraldols wurden mit 7 ccm absol. Pyridin und 0,35 g reinem p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz von Äther, Ausschütteln mit 2%iger HCl und 2%iger K_2CO_3 und Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein Rückstand, aus dem bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad) 0,2805 g (80,7%) des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wurden. Etwas dunkelgefärbtes Harz blieb bei der Destillation zurück.

Prüfung auf Carbonylgruppen. 0,0610 g Tetraldan in Äther wurden mit einer ätherischen Lösung von 0,0675 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die ätherische Lösung mit 1%iger Salzsäure, hierauf mit 1%iger K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der kristallisierte Rückstand durch Sublimation gereinigt. Er bestand aus 0,0523 g (85,7%) unverändertem Tetraldan.

Dimethylacetal des Formisobutyraldols. 2 g Formisobutyraldol wurden mit 20 ccm einer 1%igen absoluten methylalkoholischen Salzsäure versetzt und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit frisch gefälltem, trockenem Silbercarbonat geschüttelt, filtriert und der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Aus dem erhaltenen Rückstand destillierte bei 13 Torr und 81° das Dimethylacetal als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, während ein dickeres Öl zurückblieb. Ausbeute: 1,92 g (73,34% d. Th.).



Dimethylacetal des Formisobutyraldols aus dem Tetraldan. 0,247 g Tetraldan des Formisobutyraldols wurden in 10 ccm 1%iger absoluter methylalkoholischer HCl 40 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, doch blieb hierbei die Verbindung unverändert. Daher wurde das Gemisch 4 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt und nach mehrstündigem Stehen bei 15° wie beim Dimethylacetal des Formisobutyraldols aufgearbeitet. Bei 10 Torr und 75 bis 80° (Luftbad) destillierte das Dimethylacetal aus dem Kugelrohr in einer Ausbeute von 0,240 g (67,60% d. Th.).



0,0565 g des Dimethylacetals aus dem Tetraldan des Formisobutyraldols wurden mit einer Lösung von 0,05 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm 1%iger HCl versetzt. Nach kurzer Zeit fiel der gelbe Niederschlag des p-Nitrophenylhydrazons des Formisobutyraldols aus. Die Kristalle schmolzen bei 186,5°, der Mischschmp. war 187,5°.

Das glasartige Polymere des Tetraldans, das bei der Einwirkung von Blausäure auf das dimere Formisobutyraldol gebildet worden war, gab folgende Analysenergebnisse:

$C_{80}H_{146}O_{25}$. Ber. C 63,71, H 9,76. Gef. C 64,18, H 9,58.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode. 1,0912 g, 0,9025 g Sbst. in 20,684, 20,684 g reinstem Dioxan. $\Delta = 0,165^\circ$, $0,136^\circ$. Ber. Mol.-Gew. 1508. Gef. Mol.-Gew. 1503, 1508.

Prüfung auf die Anwesenheit von OH-Gruppen. Aus 0,7670 g des glasigen Polymeren, 5 ccm Pyridin und 0,3 g p-Nitrobenzoylchlorid wurde, wie üblich, das p-Nitrobenzoylderivat hergestellt. Es erwies sich als ein gelbrotes Harz. Es wurde mit Petroläther versetzt auf Eis gestellt, um eventuell vorhandenes p-Nitrobenzoësäureanhydrid zu entfernen, dann bei 1 Torr auf 100 bis 110° (Luftbad) erhitzt, wobei etwas Substanz überdestillierte. Von dem zurückbleibenden reinen p-Nitrobenzoylderivat wurden 0,3096 g abgewogen und mit alkohol. KOH (0,1 g KOH in 10 ccm Äthylalkohol) 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, der Alkohol im Vak. abgedampft und das alkalische Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers blieb eine gelbe kristallisierte Substanz zurück. Sie sublimierte bei 1 Torr und 150 bis 170° (Luftbad) in einer Ausbeute von 0,0520 g (90,82% d. Th.) und erwies sich durch den Schmelz- und Mischschmp. bei 237 bis 238° als p-Nitrobenzoësäure.

Dimethylacetal des Formisobutyraldols aus dem Polymeren des Tetraldans. 0,364 g des glasartigen Produktes wurden wie beim Tetraldan des Formisobutyraldols mit 1%iger absol. methylalkohol. HCl behandelt. Auch hier konnte nach 20ständigem Stehenlassen bei 15° keine Veränderung festgestellt werden. Indes wurde durch 6ständiges Kochen das Dimethylacetal in der gleichen Weise erhalten wie beim Tetraldan des Formisobutyraldols. Ausbeute: 0,355 g (70,51% d. Th.).

$C_7H_{16}O_3$. Ber. CH_3O 41,88. Gef. CH_3O 41,59.

0,05 g des so gewonnenen Dimethylacetals wurden mit 0,05 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm 1%iger wäßriger Salzsäure versetzt. Die ausfallenden gelben Kristalle wurden durch den Mischschmp. mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Formisobutyraldols identifiziert.