

0.35 g Chlorkörper wurden durch 4-stdg. Schütteln in 30 ccm Benzol mit 10 ccm Wasser oder *n*-NaOH nur zum Teil verseift, erst beim Kochen (5 Stdn.) dieser Mischung war die Reaktion beendet. Das isolierte braune Öl erstarre bald: 90 %. Aus Benzol kamen chlorfreie, farblose, feine Nadeln vom Schmp. 192—193°.

$C_{28}H_{21}O_2N$  (403). Ber. C 83.35, H 5.20. Gef. C 83.18, H 5.29.

**3-Phenyl-3.2-*o*-benzylén-1-[*p*-nitro-benzoyl]-2-chlor- und  
-2-oxy-indolin.**

Das Produkt aus 0.4 g Base und 0.27 g *p*-Nitro-benzoylchlorid krystallisierte erst, als man 4 Stdn. mit Wasser geschüttelt hatte, beim Anreiben des Benzolrestes mit Äther, dann aber auch ohne diese Behandlung auf Impfen. Aus Benzol kamen 80 % Drusen vom Schmp. 185—186°.

$C_{28}H_{20}O_3N_2Cl$  (467). Ber. C 72.00, H 4.07, N 5.99, Cl 7.61.

Gef., 71.86, „ 4.36, „ 5.92, „ 7.43.

0.5 g Chlorkörper hydrolysierte man wie zuvor in der Hitze. Das Benzol gab ein gelbes Öl, das mit Äther zu 85 % rhombischen Tafeln erstarre, die ebenso umgelöst wurden. Sie schmolzen bei 198—200°.

$C_{28}H_{20}O_4N_2$  (448). Ber. C 75.00, H 4.46. Gef. C 75.28, H 4.76.

Das 3-Phenyl-indolenin schien mit Benzol-sulfochlorid nicht oder nicht leicht zu reagieren. Das Anlagerungsprodukt von Acetylchlorid krystallisierte nicht. Verseifung wie zuvor ging gleich zum Indolenin. Durch Schütteln der Benzol-Lösung mit Wasser (24 Stdn.) erhielt man aber das bekannte 3-Phenyl-3.2-*o*-benzylén-1-acetyl-2-indolinol<sup>3)</sup> in polyedrischen Tafeln vom Schmp. 184° (Mischprobe).

---

**307. M. H. Palomaa und K. K. Kantola:  
Studien über äther-artige Verbindungen, VII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Darstellung  
niederer Misch-formale.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]  
(Eingegangen am 20. August 1932.)

Von den niederen Misch-formalen ist nur das Methyl-äthyl-formal,  $CH_3.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$ , und auch dieses nur in weniger reiner Form bekannt<sup>2)</sup>. Um die Beweglichkeit verschiedener Alkyle in den Misch-formalen zu untersuchen, haben wir zunächst eine Anzahl dieser Verbindungen von befriedigendem Reinheitsgrad dargestellt.

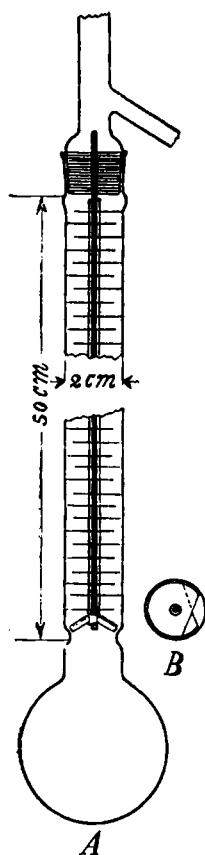
Es wurden nach Cocker, Lapworth und Walton<sup>3)</sup> Chlormethyl-alkyl-äther, Alkohole und Pyridin als Ausgangsmaterialien benutzt. Das Verfahren wurde nach einigen Vorversuchen so gestaltet, daß der Chlormethyl-alkyl-äther einem Gemisch des Alkohols mit dem Pyridin unter Eiskühlung und Turbinieren langsam zugetropft und das darauf folgende

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: Palomaa u. Järvenkylä, B. 65, 923 [1932].

<sup>2)</sup> Henry, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe d. Sciences 1908, 6—8; nach C. 1908, I 2014. Skrabal, Brunner u. Aioldi, Ztschr. physikal. Chem. 111, 112 [1924].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 451. Weitere Mitteilungen über höhere und kompliziertere Misch-formale: Hoering u. Baum, C. 1909, I 1680.; Sabetay u. Schving, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1341 [1928] u. C. 1929, II 2829; Blanchard, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 281 [1931].

Kochen nur solange fortgesetzt wurde, als die obere Schicht sich noch vermehrte. Nach beendeter Reaktion wurde diese Schicht, die neben dem Misch-formal auch die entsprechenden einfachen Formale enthält, gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, mit Natrium gereinigt und mit nebenstehend abgebildetem Apparat, der sich in unserem Laboratorium seit langerer Zeit gut bewährt hat, fraktioniert destilliert:



Ein langhalsiger Destillationskolben mit angeschliffenem Oberteil ist mit einem Einsatz versehen, der aus einem Glasstab mit zahlreichen, wechselweise aufgeschichteten Glimmerscheiben und kurzen Glasrohr-Stücken besteht. Der Glasstab stützt sich mit 3 Füßen auf einer Verengerung des Kolbenhalses. Die Glimmerscheiben sind paarweise zusammengelegt und segment-artig ausgeschnitten. Durch Drehen der einen Scheibe kann die Öffnung beliebig vermindert werden. Die Scheibenpaare werden ihrerseits so gestellt, daß die Dämpfe gezwungen sind, einen langen Zickzack-Weg durch den Kolbenhals zu nehmen. Als Wärmeschutz können bei Bedarf ein Glaszylinder und eine Glaskappe angewendet werden. — Bei höher siedenden Flüssigkeiten wurde anstelle des abgebildeten Apparats ein anderer benutzt, dessen Hals kürzer und breiter war.

Die niederen Misch-formale wurden nach 1—3 Destillationen des Gemisches in solchen Mengen und von solcher Beschaffenheit gewonnen, daß 10—20% d. Th. oder schätzungsweise 20—40% der entstandenen Misch-formal-Mengen innerhalb 0.1—0.2° siedeten. Der Reinheitsgrad wurde in mehreren Fällen durch vergleichende Untersuchung der Brechungsexponenten zweier oder mehrerer nahestehender Fraktionen ermittelt. Auf die Wiedergabe diesbezüglicher Zahlen wird verzichtet; als Beispiel seien nur einige Zahlen für das *n*-Propyl-*n*-butyl-formal angeführt. Von diesem Misch-formal, das dem schwierigen Fall eines Gemisches dreier benachbarter Homologer und wenig wirksamen Waschens entspricht, wurden bei der dritten

Destillation die Hauptfraktionen 1. 160.32—160.44°: 11.6 g, 2. 160.44 bis 160.50°: 4.8 g, 3. 160.50° konst.: 3.7 g, erhalten, die folgende Brechungsexponenten ergaben:

$$1. n_a^{20} = 1.39803, n_b^{20} = 1.39998, n_{\beta}^{20} = 1.40477, n_{\gamma}^{20} = 1.40870.$$

$$2. \text{ „ } = 1.39804, \text{ „ } = 1.40003, \text{ „ } = 1.40479, \text{ „ } = 1.40876.$$

$$3. \text{ „ } = 1.39805, \text{ „ } = 1.40003, \text{ „ } = 1.40479, \text{ „ } = 1.40870.$$

Auf Grund dieser Zahlen sind die drei Fraktionen, deren Menge zusammen 20.1 g (11.8% d. Th.) beträgt, als praktisch identisch anzusehen. Dieser Schluß setzt natürlich voraus, daß die Indexe des Misch-formals (II) von denjenigen der einfachen Formale, des Di-*n*-propyl-formals (I) und Di-*n*-butyl-formals (III), erheblich abweichen, was nach folgender Zusammensetzung auch tatsächlich zutrifft (die Zahlen für die einfachen Formale sind einer unveröffentlichten Arbeit entnommen):

$$I. n_a^{20} = 1.39103, n_b^{20} = 1.39294, n_{\beta}^{20} = 1.39757, n_{\gamma}^{20} = 1.40149.$$

$$II. \text{ „ } = 1.39803, \text{ „ } = 1.39998, \text{ „ } = 1.40477, \text{ „ } = 1.40870.$$

$$III. \text{ „ } = 1.40418, \text{ „ } = 1.40616, \text{ „ } = 1.41104, \text{ „ } = 1.41507.$$

Die Differenzen betragen ca. 7 bzw. 6 Einheiten der 3. Dezimale und nehmen, der Regel entsprechend, gegen die höheren Molekulargewichte hin ab.

Die niederen Misch-formale wurden als unter gewöhnl. Druck unzersetzt destillierbare, vollkommen klare und farblose Flüssigkeiten erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Methyl-äthyl-formal,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Dieses Misch-formal wurde wegen der langsamen und schlechten Schichten-Bildung und wegen seiner Leichtflüchtigkeit in etwas abweichender Weise bereitet: In eine Mischung von 159 g Pyridin und 100 g 96-proz. Äthylalkohol wurden 160 g Chlor-dimethyläther<sup>4)</sup> unter Eiskühlung und Turbinieren eingetropft; dann wurde nach kurzem Kochen direkt aus dem Reaktionsgefäß innerhalb von ca. 40 Min. destilliert, das Destillat mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, mit Natrium über Nacht stehen gelassen und dann über Natrium destilliert. Die Hauptfraktion 65.06–65.18° ( $B_0 = 744.6$  mm), 17.3 g (13.3% d. Th.), der zweiten Destillation wurde näher untersucht.

$\text{Sdp}_{77.8} 65.3^\circ$  ( $\text{Sdp}_{78.0} 65.4^\circ$ ). —  $d_4^{10} = 0.85278$ ,  $d_4^{20} = 0.84198$ ,  $d_4^{30} = 0.82992$ . —  $n_2^{20} = 1.36236$ ,  $n_D^{20} = 1.36426$ ,  $n_B^{20} = 1.36837$ ,  $n_Y^{20} = 1.37183$ . —  $M_\alpha = 23.75$  (ber. 23.85),  $M_D = 23.86$  (23.96),  $M_\beta = 24.10$  (24.20),  $M_Y = 24.31$  (24.40).

0.2000 g Sbst.: 0.3907 g  $\text{CO}_2$ , 0.1971 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 53.28, H 11.19. Gef. C 53.28, H 11.02.

Für das Methyl-äthyl-formal sind in der Literatur<sup>2)</sup> die erheblich höheren Siedepunkte 67° und 66–68° angegeben, andere physikalische Größen dagegen nicht erwähnt.

Methyl-n-propyl-formal,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Zu einem Gemisch von 76 g n-Propylalkohol und 100 g Pyridin wurden 101 g Chlor-dimethyläther hinzugefügt; darnach wurde etwa 6 Min. gekocht und das ausgeschiedene Rohprodukt (76% d. Th.), welches stark nach Pyridin roch (die Reaktion zu früh abgebrochen), wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, verd. Phosphorsäure, verd. Natronlauge und Wasser gründlich gewaschen, bis der Geruch des Pyridins nahezu verschwunden war. Die rückständige Flüssigkeit (48 g) wurde getrocknet, mit Natrium 1 Tag stehen gelassen und dann über Natrium destilliert. Bei einer ersten Destillation gingen 23 g (17% d. Th.) innerhalb 0.14° und bei einer zweiten 10.2 g innerhalb 0.06° über.

$\text{Sdp}_{78.1.8} 92.7^\circ$  ( $\text{Sdp}_{78.0} 92.6^\circ$ ). —  $d_4^{10} = 0.85422$ ,  $d_4^{20} = 0.84170$ ,  $d_4^{30} = 0.83144$ . —  $n_2^{20} = 1.37604$ ,  $n_D^{20} = 1.37786$ ,  $n_B^{20} = 1.38232$ ,  $n_Y^{20} = 1.38606$ . —  $M_\alpha = 28.38$  (ber. 28.45),  $M_D = 28.51$  (28.58),  $M_\beta = 28.80$  (28.87),  $M_Y = 29.05$  (29.14).

0.2604 g Sbst.: 0.5510 g  $\text{CO}_2$ , 0.2694 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 57.64, H 11.62. Gef. C 57.71, H 11.55.

Methyl-n-butyl-formal,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$ .

Wurde aus 88 g n-Butylalkohol (I.-G. Farbenindustrie A.-G.), 94 g Pyridin und 95 g Chlor-dimethyläther in normaler Weise dar-

<sup>4)</sup> Die Chlormethyl-alkyl-äther bereiteten wir nach Karvonen, Ann. Acad. Scient. Penn. Ser. A, Bd. 8, Nr. 7 [1912], und Farren, Fife, Clark u. Garland, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2421 [1925].

gestellt. Nach einer Kochdauer von 5 Min., trat hierbei eine plötzliche Krystallisation der unteren Schicht ein. So wurden 110 g Rohprodukt (80% d. Th.) erhalten, von welchem nach gründlichem Waschen 48 g Substanz übrig blieben, die, getrocknet und gereinigt, bei einmaliger Destillation 29 g (21% d. Th.) Substanz in den Siedegrenzen von 0.08° ergaben.

$\text{Sdp.}_{760,9} 119.5^{\circ}$ . —  $d_4^{10} = 0.85166$ ,  $d_4^{20} = 0.84215$ ,  $d_4^{30} = 0.83216$ . —  $n_a^{20} = 1.38665$ ,  $n_D^{20} = 1.38852$ ,  $n_B^{20} = 1.39312$ ,  $n_Y^{20} = 1.39701$ . —  $M_a = 32.99$  (ber. 33.04),  $M_D = 33.13$  (33.19),  $M_B = 33.48$  (33.54),  $M_Y = 33.77$  (33.82).

0.1364 g Sbst.: 0.3948 g  $\text{CO}_2$ , 0.1446 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 60.94, H 11.85.

### Methyl-*n*-amyl-formal, $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2\text{O}.\text{[CH}_2\text{]}_4\text{CH}_3$ <sup>5)</sup>.

Aus 60 g *n*-Amylalkohol (mit Hilfe der Grignardschen Reaktion aus *n*-Propylbromid und Äthylenoxyd dargestellt), 65 g Pyridin und 65 g Chlor-dimethyläther wurden 92 g Rohprodukt (102% d. Th.) erhalten (Kochdauer 5 Min.), von welchem nach mehrmaligem Waschen mit den gewöhnl. Waschmitteln 78 g (87% d. Th.) übrigblieben. Nach 2-maliger Destillation betrug die Ausbeute an reiner Substanz 21 g (23% d. Th.).

$\text{Sdp.}_{751,4} 144.5^{\circ}$  ( $\text{Sdp.}_{760} 144.7^{\circ}$ ). —  $d_4^{10} = 0.85170$ ,  $d_4^{20} = 0.84273$ ,  $d_4^{30} = 0.83348$ . —  $n_a^{20} = 1.39342$ ,  $n_D^{20} = 1.39731$ ,  $n_B^{20} = 1.40210$ ,  $n_Y^{20} = 1.40603$ . —  $M_a = 37.62$  (ber. 37.64),  $M_D = 37.78$  (37.81),  $M_B = 38.19$  (38.21),  $M_Y = 38.51$  (38.53).

0.1030 g Sbst.: 0.2401 g  $\text{CO}_2$ , 0.1127 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 63.57, H 12.21. Gef. C 63.57, H 12.24.

### Methyl-*n*-hexyl-formal, $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2\text{O}.\text{[CH}_2\text{]}_5\text{CH}_3$ .

Unter Anwendung von synthetischem *n*-Hexylalkohol (mittels der Grignardschen Reaktion aus *n*-Butylbromid und Äthylenoxyd dargestellt) wurden in der üblichen Weise 44 g (49% d. Th.) in den Siedegrenzen von 1.6° und bei nochmaliger Destillation 18.3 g (20.6% d. Th.) in den Grenzen von 0.2° erhalten.

$\text{Sdp.}_{757,4} 167.7^{\circ}$  ( $\text{Sdp.}_{760} 167.8^{\circ}$ ). —  $d_4^{10} = 0.85190$ ,  $d_4^{20} = 0.84232$ . —  $n_a^{20} = 1.40253$ ,  $n_D^{20} = 1.40448$ ,  $n_B^{20} = 1.40938$ ,  $n_Y^{20} = 1.41336$ . —  $M_a = 42.29$  (ber. 42.24),  $M_D = 42.48$  (42.43),  $M_B = 42.93$  (42.88),  $M_Y = 43.29$  (43.25).

0.0916 g Sbst.: 0.2202 g  $\text{CO}_2$ , 0.1016 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 65.69, H 12.41. Gef. C 65.56, H 12.41.

Käuflicher *n*-Hexylalkohol erwies sich zur Darstellung der reinen Substanz weniger geeignet<sup>6)</sup>. Bei Anwendung eines 2-mal destillierten Präparates resultierte ein Misch-formal, dessen Sdp. gut mit demjenigen des reinen Präparates übereinstimmt ( $\text{Sdp.}_{760} 168.0^{\circ}$ ); aber die Dichte und die refraktometrischen Größen wichen erheblich ab. Für zwei nahestehende Fraktionen waren zwar die Dichten gleich ( $d_4^{20} = 0.84368$  und 0.84362), aber die Brechungsindeks merkbar ungleich (z. B.  $n_D^{20} = 1.40495$  und 1.40505).

<sup>5)</sup> Ein Methyl-*-,amyl*-formal ist früher (Cocker, Lapworth u. Walton, I. c.) aus käuflichem Amylalkohol dargestellt worden, doch wird weder der Siedepunkt, noch die Dichte angegeben.

<sup>6)</sup> Die nicht-synthetischen bzw. käuflichen Präparate sind im allgemeinen nur mit Vorsicht zu verwenden, wenn es sich um die Gewinnung reiner Substanzen handelt; vergl. z. B. Timmermans u. Martin, Journ. Chim. physique 23, 3 [1926]; Karvonen, Suomen Kemistilehti 3, 101 [1930].

Äthyl-*n*-propyl-formal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$ .

Dieses Misch-formal wurde aus 191 g Chlormethyl-*n*-propyl-äther, 81 g absolut. Äthylalkohol und 139 g Pyridin nach der bekannten Vorschrift gewonnen (beim Kochen trat nach 2 Min. plötzlich Ausscheidung einer Krystallmasse und heftiges Sieden ein). Bei der ersten Destillation wurden 36.3 g (17.7% d. Th.) in den Grenzen von 0.8°, bei der zweiten 19.5 g (9.4% d. Th.) in den Grenzen von 0.1° erhalten.

$\text{Sdp}_{762.6} 113.5^\circ$  ( $\text{Sdp}_{760} 113.4^\circ$ ). —  $d_4^{10} = 0.84138$ ,  $d_4^{20} = 0.83132$ ,  $d_4^{30} = 0.82157$ . —  $n_a^{20} = 1.38195$ ,  $n_D^{20} = 1.38383$ ,  $n_B^{20} = 1.38839$ ,  $n_Y^{20} = 1.39226$ . —  $M_a = 33.06$  (ber. 33.04),  $M_D = 33.21$  (33.19),  $M_B = 33.56$  (33.54),  $M_Y = 33.85$  (33.82).

0.1840 g Sbst.: 0.4106 g  $\text{CO}_2$ , 0.1957 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 60.86, H 11.89.

Äthyl-*n*-butyl-formal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$ .

Dieses Misch-formal bereiteten wir aus Chlormethyl-äthyl-äther und *n*-Butylalkohol in der üblichen Weise und erhielten bei der zweiten Destillation 11.3% d. Th. in den Siedegrenzen von 0.1°.

$\text{Sdp}_{744.9} 137.6^\circ$  ( $\text{Sdp}_{760} 138.4^\circ$ ). —  $d_4^{10} = 0.84213$ ,  $d_4^{20} = 0.83316$ ,  $d_4^{30} = 0.82376$ . —  $n_a^{20} = 1.39082$ ,  $n_D^{20} = 1.39272$ ,  $n_B^{20} = 1.39740$ ,  $n_Y^{20} = 1.40129$ . —  $M_a = 37.66$  (ber. 37.64),  $M_D = 37.82$  (37.81),  $M_B = 38.22$  (38.21),  $M_Y = 38.55$  (38.54).

0.1857 g Sbst.: 0.4319 g  $\text{CO}_2$ , 0.2008 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 63.57, H 12.21. Gef. C 63.43, H 12.08.

Äthyl-*n*-amyl-formal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$ .

Analog unter Anwendung von synthetischem *n*-Amylalkohol dargestellt. Bei der zweiten Destillation wurden 17.4% d. Th. innerhalb der Grenzen von 0.2° erhalten.

$\text{Sdp}_{757.4} 161.9^\circ$  ( $\text{Sdp}_{760} 162.0^\circ$ ). —  $d_4^{10} = 0.84392$ ,  $d_4^{20} = 0.83502$ ,  $d_4^{30} = 0.82610$ . —  $n_a^{20} = 1.39858$ ,  $n_D^{20} = 1.40048$ ,  $n_B^{20} = 1.40532$ ,  $n_Y^{20} = 1.40928$ . —  $M_a = 42.29$  (ber. 42.24),  $M_D = 42.47$  (42.43),  $M_B = 42.92$  (42.88),  $M_Y = 43.29$  (43.25).

0.1088 g Sbst.: 0.2624 g  $\text{CO}_2$ , 0.1216 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 65.69, H 12.41. Gef. C 65.77, H 12.51.

Äthyl-*n*-hexyl-formal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$ .

Aus käuflichem (Schering-Kahlbaum), 2-mal destilliertem *n*-Hexylalkohol bereitet (vergl. unter der entsprechenden Methylverbindung), war das erhaltene Misch-formal, wie zuerst aus den refraktometrischen Bestimmungen mit zwei einander nahestehenden Fraktionen hervorging, von geringerem Reinheitsgrad, als die übrigen Misch-formale (vergl. auch die refraktometrischen E-Werte).

$\text{Sdp}_{760} 184.0^\circ$ . —  $d_4^{20} = 0.83640$ . —  $n_a^{20} = 1.40525$ ,  $n_D^{20} = 1.40718$ ,  $n_B^{20} = 1.41220$ ,  $n_Y^{20} = 1.41627$ . —  $M_a = 46.96$  (ber. 46.84),  $M_D = 47.15$  (47.05),  $M_B = 47.67$  (47.55),  $M_Y = 48.08$  (47.96).

0.1360 g Sbst.: 0.3366 g  $\text{CO}_2$ , 0.1540 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 67.43, H 12.59. Gef. C 67.50, H 12.68.

*n*-Propyl-*n*-butyl-formal,  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{OCH}_2\text{O}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$ .

Aus 127.5 g Chlormethyl-*n*-propyl-äther, 86 g *n*-Butylalkohol und 93 g Pyridin erhielten wir nach kurzem Kochen (2 Min.) 160 g (94%

d. Th.) Rohprodukt und ca. 150 g (88% d. Th.) gewaschenes Produkt, welches, getrocknet und mit Natrium gereinigt, bei einer zweiten Destillation 42.2 g (24.8% d. Th.) innerhalb von 0.9° und bei einer dritten Destillation 20.1 g (11.8% d. Th.) innerhalb von 0.18° ergab.

Sdp.<sub>765.0</sub> 160.2° (Sdp.<sub>760</sub> 160.5°). —  $d_4^{20} = 0.84314$ ,  $d_4^{20} = 0.83417$ ,  $d_4^{20} = 0.82538$ . —  $n_{\alpha}^{20} = 1.39803$ ,  $n_D^{20} = 1.39998$ ,  $n_B^{20} = 1.40477$ ,  $n_I^{20} = 1.40870$ . —  $M_a = 42.29$  (ber. 42.24),  $M_D = 42.47$  (42.43),  $M_B = 42.92$  (42.88),  $M_I = 43.28$  (43.25).

0.1702 g Sbst.: 0.4148 g CO<sub>2</sub>, 0.1908 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.69, H 12.41. Gef. C 65.77, H 12.40.

### 308. Willy Lange und Gerda v. Krueger: Über Ester der Monofluorphosphorsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. September 1932.)

Ester anorganischer Fluorosäuren sind bisher nur von der Fluorsulfonsäure, HSO<sub>3</sub>F, bekannt geworden. W. Traube<sup>1)</sup> erhielt beim Einleiten von Äthylen in die Säure den Äthylester, W. Lange und E. Müller<sup>2)</sup> stellten eine Reihe von Arylestern durch thermische Zersetzung von Diazoniumsalzen nach [Ar.N<sub>2</sub>]SO<sub>3</sub>F → Ar.O.SO<sub>2</sub>F + N<sub>2</sub> dar, und kürzlich beschrieben J. Meyer und G. Schramm<sup>3)</sup> die Gewinnung des Methyl- und des Äthylesters durch Einwirkung der freien Säure auf die entsprechenden Äther. Die Alkyl- und Arylverbindungen anderer komplexer Fluorosäuren aber, wie z. B. der Kieselfluorwasserstoffsäure oder der Borfluorwasserstoffsäure, scheinen ebensowenig wie die wasser-freien Säuren selbst existenzfähig zu sein. Bei Darstellungsversuchen, die nach verschiedenen Methoden vorgenommen wurden, trat immer ein Zerfall der erwarteten Verbindung in der Weise ein, daß das Fluorid des organischen Restes R und das einfache Fluorid des Säure-Zentralatoms X nach dem Schema R.X.Hal<sub>n</sub> → R.Hal + X.Hal<sub>n-1</sub> frei werden. Das gleiche gilt anscheinend auch für die Ester komplexer Säuren, welche die andern Halogene enthalten.

Vor mehreren Jahren wurde ausführlich über die Monofluorphosphorsäure, H<sub>2</sub>[PO<sub>3</sub>F], und die überraschende Ähnlichkeit ihrer Salze mit den Sulfaten berichtet<sup>4)</sup>. Alle Versuche zur Darstellung der wasser-freien Säure waren bisher vergeblich. Es bestand daher die Möglichkeit, daß die reine Säure überhaupt nicht existenzfähig ist. Doch gelang es uns nun, Ester dieser Säure darzustellen, und wir glauben daher, daß unter günstigeren Bedingungen, als den von uns angewandten, die freie Säure zu isolieren sein wird.

Die Alkyl-monofluorphosphate, (Alk)<sub>n</sub>PO<sub>3</sub>F, bilden sich beim Erhitzen des Silbersalzes mit Alkyljodiden im Einschlußrohr. Man extrahiert das Reaktionsprodukt mit Äther, dampft die ätherische Lösung ein und unterwirft die zurückbleibende Flüssigkeit der fraktionierten Destillation.

<sup>1)</sup> W. Traube, Dtsch. Reichs-Pat. 342898 [1919], 346245 [1920].

<sup>2)</sup> W. Lange u. E. Müller, B. 63, 2653 [1930].

<sup>3)</sup> J. Meyer u. G. Schramm, Ztschr. anorgan. Chem. 206, 24 [1932].

<sup>4)</sup> W. Lange, B. 62, 793 [1929].