

**116. Kurt Alder, Hubert Offermanns und Ernst Rüden:  
Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, IX. Mitteil.\*): Über das  
dimere Methyl-vinyl-keton.**

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

(Eingegangen am 16. April 1941.)

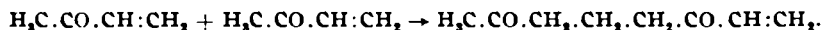
Die Aldehyde und Ketone vom Typus  $R.CO.CH:CH_2$  mit unsubstituierter Vinyl-Gruppe sind durch ein hervorragendes Additionsvermögen der Doppelbindung ausgezeichnet, das vor allem in der Neigung dieser Verbindungen zu Polymerisationen ihren Ausdruck findet. So sind Verbindungen wie das Acrolein  $HCO.CH:CH_2$ , das Methyl-vinyl-keton (Methylen-aceton)  $H_3C.CO.CH:CH_2$  und das Phenyl-vinyl-keton  $C_6H_5.CO.CH:CH_2$  als hervorragende Polymerisationskomponenten bekannt, die mit größter Leichtigkeit mit ihresgleichen oder mit geeigneten anderen Partnern zu hochmolekularen Rein- oder Mischpolymerisaten zusammentreten.

Neben diesen viel untersuchten Vorgängen sind in der Reihe der oben genannten Verbindungen aber auch Polymerisations-Erscheinungen bekannt geworden, an denen nur wenige Moleküle beteiligt sind. Sie treten in den Vordergrund beim Erwärmen der Monomeren in Gegenwart von Inhibitoren, welche die Bildung der hochpolymeren Typen verhindern oder zurückdrängen. Da über die Natur dieser Art von Polymeren nichts Sicheres bekannt ist, haben wir die einfachsten von ihnen, das dimere Methyl-vinyl-keton und das dimere Acrolein, zunächst auf ihre Konstitution hin untersucht und berichten über die Ergebnisse in dieser und der folgenden Mitteilung.

**Die Konstitution des dimeren Methyl-vinyl-ketons.**

Das dimere Methyl-vinyl-keton ist seit 1910 bekannt durch die Untersuchungen von Merling<sup>1)</sup>, der es durch Erhitzen des Monomeren unter Rückfluß neben dem harzartigen Hochpolymeren als wasserhelles dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch erhielt. Wir haben die allgemein gehaltenen Angaben in Merlings Patentvorschrift genauer ausgearbeitet und das Dimere am besten durch Erhitzen von Methyl-vinyl-keton im Autoklaven bei Gegenwart von etwas Hydrochinon, das die Entstehung des hochpolymeren Harzes zurückdrängt, in einer Ausbeute von etwa 55% erhalten. Neben diesem Dimeren entstehen bei unserer Arbeitsweise auch noch in geringer Ausbeute höhersiedende Produkte, die bei Merling nicht erwähnt sind und unter denen sich vor allem ein Stoff von der 3-fachen Molekulargröße des Methyl-vinyl-ketons vorfindet. Die Menge des nicht destillierbaren Hochpolymeren läßt sich nach unserer Arbeitsweise bis auf etwa 10% des angewandten Monomeren einschränken.

Für die Entstehung des Dimeren aus dem Monomeren nimmt Merling einen analogen Reaktionsverlauf an, wie er bei der Umsetzung von Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen — vornehmlich unter dem Einfluß von alkalischen Kondensationsmitteln — beobachtet wird. Er faßt das Dimere als ein Octen-(1)-dion-(3.7) (I) mit unverzweigter Kohlenstoffkette auf:



I.

\*) VIII. Mitteil.: B. 71, 373 [1938].<sup>4</sup>

<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 227176 (C. 1910 II, 1421).

Die Annahme der Konstitution (I) für das dimere Methyl-vinyl-keton stützt sich allein auf die oben angedeuteten Analogien. Angaben, aus denen sie mit Sicherheit abgeleitet werden könnte, finden sich in der Patentschrift nicht. Das eingehende Studium des Dimeren hat uns nun zu der Erkenntnis geführt, daß es die von Merling vorgeschlagene Struktur nicht besitzt, und daß seine Entstehung aus dem Monomeren nach einem anderen als dem oben formulierten Schema vor sich geht.

Schon die ersten Versuche, die Funktionen des Dimeren durch Derivate festzulegen, zeigten, daß kein Diketon vorliegen konnte. Mit Semicarbazid z. B. entstand zur Hauptsache ein Monosemicarbazon und nur in geringer Menge daneben ein Disemicarbazon, das sich jedoch nicht von dem Dimeren  $C_8H_{12}O_2$ , sondern von einer hydratisierten Form desselben  $C_8H_{14}O_3$  ableitet. Von ihr wird später noch die Rede sein.

Auch in bezug auf die Lage der Doppelbindung in der Formel (I) tauchten alsbald starke Zweifel auf, da sie das Verhalten des Dimeren in keiner Weise zum Ausdruck bringt. Abgesehen davon, daß ein Octen-dion (I) mit der charakteristischen Gruppierung  $\cdot CO \cdot CH : CH_2$  wie das monomere Methyl-vinyl-keton ein sehr polymerisationsfreudiger Stoff sein müßte, was für das Dimere in keiner Weise zutrifft, sollte es jedoch zum mindesten zur Dien-Synthese befähigt sein. Aber auch dieses Vermögen geht dem dimeren Methyl-vinyl-keton vollständig ab. Mit Cyclopentadien z. B. waren auch bei 8-stdg. Erhitzen auf  $200^\circ$  keinerlei Andeutungen für eine Addition vorhanden.

Die eben vorgebrachten Einwände gegen die Merlingsche Formel für das dimere Methyl-vinyl-keton beziehen sich, was die Doppelbindung angeht, allein auf deren Lage, nicht jedoch auf ihr Vorhandensein im Molekül des Dimeren. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das Dimere mit großer Leichtigkeit die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht dabei in die Verbindung  $C_8H_{14}O_2$  über, die unter der Annahme der Merlingschen Formel I für das Dimere ein gesättigtes 1.5-Diketon, das Octan-dion-(2.6) (II), vorstellen sollte:



II.

Aber auch das Verhalten des gesättigten Dimeren steht nach jeder Richtung hin zu dieser Formulierung im Widerspruch. So zeigte es nicht die geringste Neigung zu Selbst-Kondensationen, die für diese Körperklasse überaus charakteristisch sind. Mit Semicarbazid reagiert auch bei Anwendung eines großen Überschusses nur ein Sauerstoff-Atom unter Bildung eines Mono-semicarbazons. Die Kondensation mit Anisaldehyd führt zu einer Mono-anisal-Verbindung.

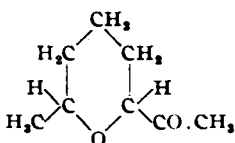
Bei der Oxydation mit Hypobromit wird aus dem Hydrierungsprodukt des Dimeren 1 C-Atom abgesprengt, und man erhält eine Mono-carbonsäure  $C_7H_{12}O_3$ . Offenbar enthält also sowohl das Dimere als auch sein Hydrierungsprodukt die Gruppierung  $\cdot CO \cdot CH_3$ , die aus einem der beiden Methyl-vinyl-keton-Moleküle stammt, während die  $>CO$ -Gruppe des zweiten augenscheinlich bei der Dimerisierung verändert worden ist.

Einen wichtigen Anhalt über die Funktion dieses zweiten Sauerstoff-Atoms im Molekülaufbau des Dimeren liefert die Einwirkung von Grignard-schem Reagens auf dessen Hydrierungsprodukt. Dabei wird stets, auch bei Anwendung großer Überschüsse, nur 1 Mol. verbraucht. Offenbar liegt

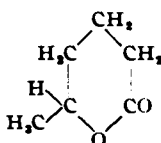
aktiver Wasserstoff in Form einer OH-Gruppe nicht vor, vielmehr muß das zweite O-Atom ätherartig gebunden sein.

Nachdem die Existenz einer  $\text{CH}_3\text{.CO}$ -Gruppe und eines ätherartig gebundenen Sauerstoff-Atoms im Molekül des dimeren Methyl-vinyl-ketons sichergestellt waren, gelang es, seine Konstitution auf verschiedenen Wegen zu beweisen.

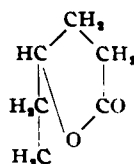
Der erste dieser Beweise beruht auf dem oxydativen Abbau des hydrierten Dimeren mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung. Dabei entsteht unter Abspaltung der  $\text{.CO.CH}_3$ -Gruppe das Lacton (IV) der  $\delta$ -Oxy-*n*-capronsäure. Hieraus ergibt sich für das hydrierte Dimere des Methyl-vinyl-ketons die Konstitution III eines 2-Acetyl-6-methyl-tetrahydro-pyrans:



III.



IV.

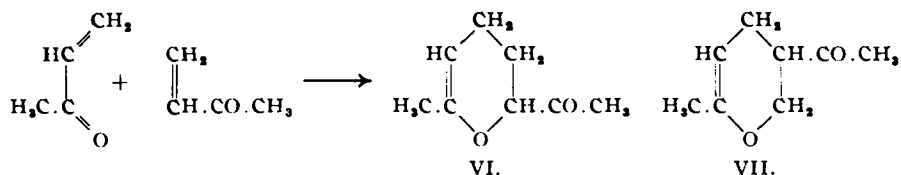


V.

Die Identifizierung des durch Abbau erhaltenen Lactons wurde mit besonderer Sorgfalt durchgeführt. Seine Oxydation mit Salpetersäure ergab ein Gemisch von Glutar- und Bernsteinsäure. Hierdurch sowohl als auch durch die Überführung des Abbauproduktes in das Amid der  $\delta$ -Oxy-*n*-capronsäure und durch dessen Identifizierung mit einem Präparat anderer Herkunft wurde jeder Zweifel an dem Auftreten des Lactons (IV) der  $\delta$ -Oxy-*n*-capronsäure beim oxydativen Abbau des hydrierten Dimeren ausgeschlossen. Diesem Nachweis kommt für die Kenntnis des dimeren Methyl-vinyl-ketons entscheidende Bedeutung zu. Dieses muß einen Pyran-Kern enthalten. Eine furanoide Struktur hätte zum Lacton der  $\gamma$ -Oxy-*n*-capronsäure (V) führen müssen. Wir haben auch diese Verbindung hergestellt und in Form des Amids ihrer Oxysäure mit unserem „Abbau-Lacton“ verglichen. Die beiden Verbindungen erwiesen sich als verschieden.

Durch diese Ergebnisse ist für das hydrierte Dimere des Methyl-vinyl-ketons die Struktur (III) eines 2-Acetyl-6-methyl-tetrahydro-pyrans sichergestellt. Für das Dimere selbst bleibt noch die Lage der Doppelbindung zu bestimmen. Diese ergibt sich eindeutig aus der Oxydation des Dimeren, die — ebenfalls mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung durchgeführt — in quantitativer Ausbeute Bernsteinsäure liefert. Damit sind alle Daten für die Aufstellung einer Strukturformel für das dimere Methyl-vinyl-keton gegeben. Es ist als 2-Acetyl-6-methyl-2,3-dihydro-pyran (VI) anzusprechen. Seine Entstehung aus dem Monomeren, die, wie noch gezeigt werden wird, lediglich den Spezialfall einer allgemeinen Reaktion<sup>2)</sup> vorstellt, kann im Endergebnis als 1,4-Addition der Vinylgruppe eines monomeren Methyl-vinyl-ketons an das konjugierte  $\text{C:C:C:O}$ -System des anderen aufgefaßt werden:

<sup>2)</sup> Vergl. die zweite der beiden folgenden Mitteilungen.

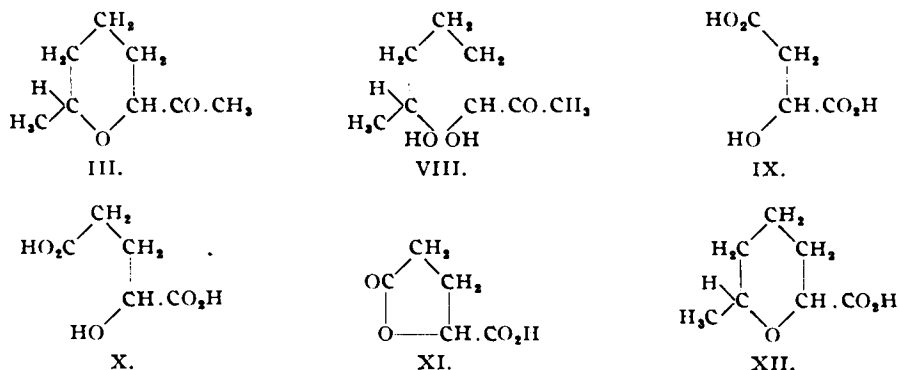


Die Unsymmetrie der beiden Partner läßt für eine Addition nach diesem Schema zwei Möglichkeiten voraussehen, je nachdem ob die an der Reaktion nicht beteiligte CO-Gruppe in die 2- oder 3-Stellung zum Ringsauerstoff-Atom zu liegen kommt (VI u. VII). Nach dem Ergebnis der Beweisführung beim dimeren Methyl-vinyl-keton und allen bisherigen sonstigen Erfahrungen<sup>3)</sup> kann es als sicher gelten, daß nur eine dieser beiden Möglichkeiten, und zwar die zuerst genannte eintritt.

#### Folgerungen.

Die Konstitution (VI) erklärt zwanglos die eingangs dargestellten Umsetzungen, und zwar sowohl die des ungesättigten Dimeren (VI) als auch diejenigen seines gesättigten Hydrierungsproduktes (III), die mit der Formulierung (I) von Merling in Widerspruch standen. Darüber hinaus aber gestatten sie es auch, eine Reihe weiterer, von uns aufgefundener Reaktionen, die für das Dimere charakteristisch sind, in befriedigender Weise zu deuten:

1) Die Oxydation des gesättigten Dimeren mit Salpetersäure verläuft nicht so einheitlich wie der oben dargestellte oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat. Jedoch stehen auch die in diesem Falle erhaltenen Oxydationsprodukte: Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure (IX), Fumarsäure (die offenbar sekundär aus Äpfelsäure entstanden ist) sowie schließlich die  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure (X) (bzw. deren Lacton, die Butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure (XI)) im besten Einklange mit der Pyran-Formel (III) für das hydrierte Dimere. Dies wird besonders deutlich, wenn man primär in dem stark sauren Oxydationsmittel eine hydrolytische Öffnung des hydrierten Pyranringes zum 1.6-Diol (VIII) annimmt.



Eine eingehende Charakteristik der Oxydationsprodukte durch geeignete Derivate findet sich im Versuchsteil. Die  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure (X) insbesondere

<sup>3)</sup> Vergl. auch die beiden folgenden Mitteilungen.

wurde nach bekannten Methoden durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Glutarsäure überführt und auf diese Weise charakterisiert.

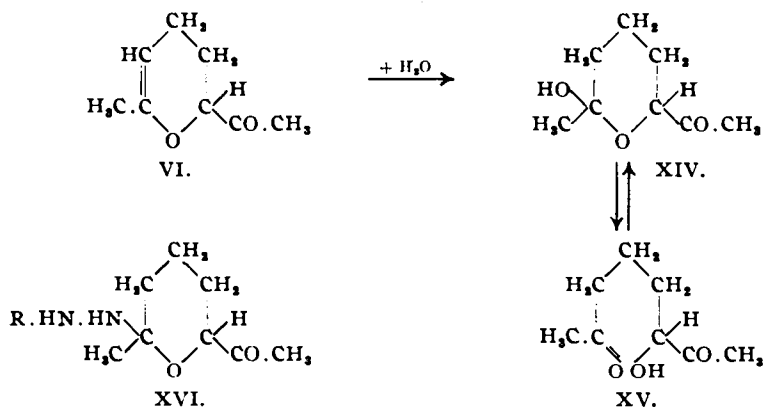
2) Die eingangs bereits erwähnte Oxydation des hydrierten Dimeren (III) mit Natriumhypobromit in alkalischem Medium führt in bekannter Weise unter Abspaltung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu einer Monocarbonsäure, die nach den oben abgeleiteten Erkenntnissen als 6-Methyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(2) (XII) anzusprechen ist.

3) Das dimere Methyl-vinyl-keton ist nach der neuen Formulierung als cyclischer Enoläther aufzufassen. Auch diese Eigenschaft kommt in zahlreichen Umsetzungen zum Ausdruck. Hierher gehören vor allem seine charakteristischen Reaktionen mit hydroxylhaltigen Reagenzien<sup>4)</sup>, insbesondere mit Wasser, Alkoholen und Wasserstoffperoxyd, ferner seine Umsetzungen mit einigen Derivaten des Hydrazins. Schon Merling hat die Hydratisierung des dimeren Methyl-vinyl-ketons mit verd. Ameisensäure durchgeführt und das Wasseranlagerungsprodukt — entsprechend seiner Formel I für das Dimere — als einen primären Alkohol, das *n*-Octan-dion-(3.7)-ol-(1) (XIII) angesehen<sup>5)</sup>.



XIII.

Nach der neuen Formel (VI) für das Dimere ist das Hydratisierungsprodukt als *n*-Octandion-(2.7)-ol-(3) (XV) aufzufassen. Primär dürfte aus dem Dimeren (VI) zunächst bei der Hydratisierung das cyclische Halbacetal (XIV) entstehen, das sich alsdann mit dem Diketo-alkohol (XV) ins Gleichgewicht setzt:

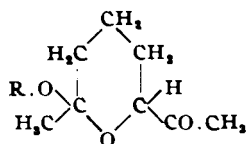
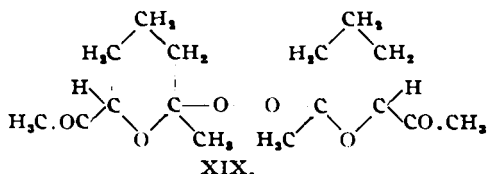


Von dem Diketo-alkohol (XV) wurden zu seiner Charakterisierung ein Disemicarbazon und ein Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon dargestellt. Es ist bemerkenswert, daß beide Verbindungen auch direkt aus dem ungesättigten Dimeren mit Semicarbazid bzw. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin zu erhalten sind, offenbar über die Zwischenstufe eines Additionsproduktes (XVI), das sich durch Anlagerung der Hydrazingruppe beider Basen an die Enoläther-Doppelbindung im Dimeren (VI) als Zwischenprodukt bildet.

<sup>4)</sup> Über analoge Vorgänge bei acyclischen Enoläthern vergl. z. B. Meerwein in Houben, Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1930, Bd. III, S. 177.

<sup>5)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 227177 (C. 1910 II, 1421).

Unsere Ansicht, daß die Hydratisierung des Dimeren die Stufe des cyclischen Halbacetales (XIV) durchläuft, gründet sich vor allem auf das Verhalten des Dimeren gegen Alkohol. Wir haben in diesem Zusammenhang die Einwirkung des Methyl- und des Äthylalkohols etwas eingehender studiert. In Gegenwart von Eisessig lagern sich beide Alkohole an die Doppelbindung in (VI) an und bilden dabei die zu erwartenden, dem Halbacetal (XIV) entsprechenden Acetale (XVII bzw. XVIII). Von beiden Acetalen konnten die Monosemicarbazone erhalten werden.

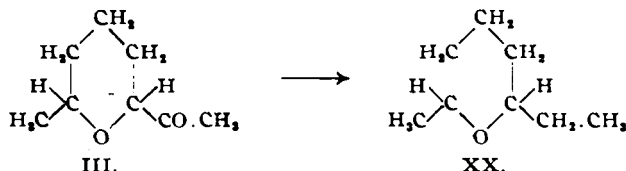
XVII: R = CH<sub>3</sub>XVIII: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

XIX.

Auch Wasserstoffperoxyd reagiert mit großer Leichtigkeit in Gegenwart von Eisessig mit dem Dimeren. In diesem Fall werden 2 Mol. Dimeres von 1 Mol. Wasserstoffperoxyd addiert unter Bildung des Peroxydes XIX.

Die Additionen von Wasser, Alkoholen, Wasserstoffperoxyd sowie Derivaten des Hydrazins, wie Semicarbazid und 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin, vollziehen sich mit größter Leichtigkeit an der Doppelbindung des Dimeren und führen augenscheinlich zu analog konstituierten Addukten. Andere Addenden mit beweglichem Wasserstoff, wie Säuren, Ammoniak und Amine, Malon- und Acetessigester u. a. m. werden zurzeit noch auf ihr Verhalten gegen cyclische Enoläther vom Typus des dimeren Methyl-vinyl-ketons (VI) geprüft.

4) Vom hydrierten Dimeren, dem 2-Acetyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (III) ausgehend, konnten wir schließlich auch den Stammkörper dieser Reihe, das 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (XX) gewinnen. Die Überführung der CO- in die CH<sub>2</sub>-Gruppe vollzieht sich verhältnismäßig glatt bei der Behandlung des hydrierten Dimeren mit Hydrazinhydrat in stark alkalischer Lösung:



III.

XX.

Das so gewonnene 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist, bildet einen wasserhellen, flüchtigen Stoff von intensivem, ätherähnlichem Geruch. Über seine Konstitution kann kein Zweifel aufkommen. Dafür sprechen nicht allein die oben für die Struktur des Dimeren angeführten Argumente, sondern davon ganz unabhängig auch die Beobachtung, daß das dem dimeren Methyl-vinyl-keton analog aufgebaute dimere Acrolein bei den gleichen Umsetzungen das bereits bekannte 2-Methyl-tetrahydro-pyran liefert. Von diesen Umsetzungen wird in der folgenden Mitteilung noch die Rede sein.

Die oben erwähnten, neben dem Dimeren entstehenden höheren Polymeren des Methyl-vinyl-ketons, insbesondere das Trimere, werden zurzeit auf ihre Konstitution untersucht.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, insbesondere Hrn. Direktor Dr. Otto Bayer, sind wir für die Förderung dieser und der folgenden Arbeiten zu größtem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des dimeren Methyl-vinyl-ketons<sup>1)</sup>,  
2-Acetyl-6-methyl-2.3-dihydro-pyran (VI).

300 g Methyl-vinyl-keton werden mit 3 g Hydrochinon 22 Stdn. im Autoklaven auf 145° erhitzt. Der Autoklaveninhalt, ein braunes Öl, wird fraktioniert destilliert. Dabei erhält man die folgenden Fraktionen:

I. 76—80°	760 mm	15 g	III. 100—125°	3 mm	6 g
II. 68—69°	13 mm	162 g	IV. 125—150°	3 mm	90 g

Der Kolbenrückstand (27 g) bildet eine dunkelbraune hochviscose Masse.

Die Hauptfraktion II stellt das gesuchte Dimere des Methyl-vinyl-ketons (VI) dar, das bei nochmaliger Destillation im Vak. (13 mm) bei 68° übergeht.

Das dimere Methyl-vinyl-keton bildet ein farbloses Öl von charakteristischem, terpenartigem Geruch.

Die in geringerer Menge auftretenden höheren Fraktionen stellen vermutlich Tri- bzw. Tetramere des Methyl-vinyl-ketons dar. Ihre Untersuchung ist im Gange.

Semicarbazon: 3 g dimeres Methyl-vinyl-keton (VI) werden mit einer wäbr. Lösung von 6 g salzsaurem Semicarbazid und 8 g Natriumacetat versetzt. Beim Schütteln scheidet sich bereits nach einigen Sekunden unter Erwärmen das Semicarbazon in Form farbloser Krystalle ab. Diese werden nach 2-stdg. Stehenlassen bei 0° abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das rohe Produkt, das einen Schmp. von 195° zeigt, ist nicht einheitlich<sup>2)</sup>.

Bei dem Versuch, es aus Äthylalkohol umzukrystallisieren, geht der Hauptteil in Lösung, während ein kleiner Rest ungelöst zurückbleibt.

Aus der äthylalkohol. Lösung scheidet sich das Monosemicarbazon des Dimeren als farblose Krystallmasse vom Schmp. 176° ab. Zur Analyse wurde es nochmals umkrystallisiert, ohne daß eine Änderung des Schmelzpunktes eintrat.

30.65 mg Sbst.: 61.47 mg CO<sub>2</sub>, 21.04 mg H<sub>2</sub>O. — 23.60 mg Sbst.: 4.36 ccm N (22.5°, 764 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (197). Ber. C 54.8, H 7.6, N 21.3. Gef. C 54.7, H 7.7, N 21.5.

Der in Äthanol unlösliche Rückstand zeigte den Schmp. 217°. Er wurde zur Analyse aus sehr viel Äthylalkohol umkrystallisiert.

23.97 mg Sbst.: 38.58 mg CO<sub>2</sub>, 15.95 mg H<sub>2</sub>O. — 21.99 mg Sbst.: 5.72 ccm N (20°, 763 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (272). Ber. C 44.1, H 7.4, N 30.9. Gef. C 43.9, H 7.4, N 30.4.

Es handelt sich hierbei um das weiter unten beschriebene Disemicarbazon des Octan-dion-(2.7)-ols-(3) (XV).

<sup>1)</sup> Das Dtsch. Reichs-Pat. 227176 gibt als Schmelzpunkt des Semicarbazons 199° an.

Katalytische Hydrierung des dimeren Methyl-vinyl-ketons (VI).  
2-Acetyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (III).

20 g des dimeren Methyl-vinyl-ketons (VI) werden in 80 g Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von etwas Pd auf  $\text{CaCO}_3$ <sup>7)</sup> hydriert. Nach etwa 18 Stdn. kommt mit der Aufnahme der für 1 Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff die Hydrierung zum Stillstand.

Man dampft den Methylalkohol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Dabei geht das hydrierte Dimere (III) bei 64°/12 mm als wasserhelles Öl über, das in seinem (terpenartigen) Geruch von dem nichthydrierten Dimeren kaum zu unterscheiden ist.

Semicarbazon: 3 g des gesättigten Dimeren werden mit einer wäßr. Lösung von 6 g salzsaurem Semicarbazid und 8 g Natriumacetat geschüttelt. In wenigen Sekunden scheidet sich das Semicarbazon in Form farbloser Krystalle ab, die man nach 2-stdg. Stehenlassen bei 0° absaugt und mit Wasser wäscht. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmilzt das Semicarbazon bei 173°.

Zur Analyse wurde es nochmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 175°.

4.261, 4.111 mg Sbst.: 8.515, 8.200 mg  $\text{CO}_2$ , 3.199, 3.166 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.470 mg Sbst.: 0.452 ccm N (21°, 758 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$  (199). Ber. C 54.3, H 8.5, N 21.1.

Gef. „ 54.5, 54.4, „ 8.4, 8.6, „ 21.2.

Anisal-Verbindung: 11.2 g Anisaldehyd und 2.8 g des hydrierten Dimeren werden mit 220 ccm Äthylalkohol, 260 ccm Wasser und 40 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Bereits nach  $\frac{1}{2}$  Stde. trübt sich die Lösung, und einige Stunden später hat sich am Boden des Kolbens eine Ölschicht abgeschieden. Nach 3-tägigem Stehenlassen treibt man den überschüssigen Anisaldehyd mit Wasserdampf ab und äthert den Destillationsrückstand nach dem Ansäuern 3-mal aus.

Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen des Äthers ein gelbes Öl, das in warmem Methylalkohol aufgenommen und mit Tierkohle behandelt wird. Nach dem Filtrieren scheidet die eingeeengte methylalkohol. Lösung beim Erkalten die Anisalverbindung in Form von farblosen Krystallen ab, die (roh) bei 173° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Anisalverbindung nochmals aus Methanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 174—175°.

4.347 mg Sbst.: 11.763 mg  $\text{CO}_2$ , 2.915 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.112 mg Sbst.: 4.605 mg AgJ.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (260). Ber. C 73.8, H 7.7, 1  $\text{OCH}_3$ , 11.9. Gef. C 73.8, H 7.5, 1  $\text{OCH}_3$ , 11.9.

Nach dem Ergebnis der Analyse liegt eine Monoanisal-Verbindung vor.

Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf das hydrierte dimere des Methyl-vinyl-ketons.

Aus 15.7 g Brombenzol und 2.5 g Magnesium wird in üblicher Weise eine Grignard-Lösung bereitet, zu der man unter Eiskühlung eine Lösung von 14 g des gesättigten Dimeren (III) in 50 ccm Äther tropfenweise hinzufügt. Die heftige Reaktion wird durch zeitweiliges Kühlen gemäßigt. Hierbei scheidet sich eine graue Masse ab. Nach beendigem Eintragen kocht man das Reaktionsprodukt noch etwa 30 Min. auf dem Wasserbad. Alsdann zer-

<sup>7)</sup> B. 49, 1064 [1916].



setzt man es mit Eis und verd. Schwefelsäure und äthert es mehrere Male aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete äther. Lösung wird nach Abdampfen des Äthers im Vak. destilliert, wobei nach einem kleinen Vorlauf das Phenylcarbinol bei 150—170°/11 mm übergeht (14.1 g).

Wasserabspaltung: Das eben beschriebene Phenylcarbinol wird mit der gleichen Menge frisch geschmolzenem Kaliumbisulfat im Ölbad auf 180—190° erhitzt, wobei Wasser abgespalten wird. Man unterwirft alsdann nach dem Trocknen das Rohprodukt der Destillation im Vakuum. Hierbei geht die Hauptmenge unter 14 mm zwischen 136—141° über.

Zur Analyse wurde eine Probe des Dehydratations-Produktes nochmals im Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 138—140°.

4.702, 4.596 mg Sbst.: 14.292, 13.987 mg CO<sub>2</sub>, 3.740, 3.573 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202). Ber. C 83.2, H 8.9. Gef. C 82.9, 83.0, H 8.9, 8.7.

Bei der Grignardschen Reaktion hat sich also, wie die Analyse zeigt, nur 1 O-Atom des Dimeren unter Carbinol-Bildung umgesetzt, das sekundär in Form von Wasser abgespalten worden ist.

Oxydation des hydrierten dimeren Methyl-vinyl-ketons (III) mit Kaliumpermanganat.

δ-Oxy-*n*-capronsäure-lacton (IV).

Zu 70 g des hydrierten Dimeren (III) werden unter Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd etwa 3 l einer 3-proz. wäbr. Kaliumpermanganat-Lösung tropfenweise hinzugefügt. Als dann reduziert man den geringen Überschuß des Oxydationsmittels mit etwas Methylalkohol in der Wärme, saugt von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd scharf ab und kocht dieses 3-mal mit heißem Wasser aus. Die vereinigten wäbr. Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert und im Vak. zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wird erschöpfend mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Diazomethan verestert. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert man den Rückstand im Vak. und erhält unter 14 mm die folgenden Fraktionen:

I. 100—108° .....	12 g	IV. 140—160° .....	4 g
II. 108—120° .....	6 g	V. 160—180° .....	8 g
III. 120—140° .....	2 g	VI. 180—220° .....	13 g

Der auffallend geringe Verbrauch an Diazomethan bei der Veresterung der Oxydationsprodukte legte die Vermutung nahe, daß zur Hauptsache Lactone vorliegen.

δ-Oxy-*n*-capronsäure-amid: Die Siedegrenzen der Fraktionen I—III deuten auf Lactone der Capronsäure-Reihe hin (γ-Caprolacton siedet nach den Angaben der Literatur unter normalem Druck bei 220°, δ-Caprolacton bei 232°). Als wohldefinierte Derivate dieser Verbindungen kommen nach älteren Beobachtungen vor allem die Amide ihrer Oxsäuren in Betracht.

Die Fraktionen I—III werden in alkohol. Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt und alsdann im Einschlußrohr etwa 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine gelbbraune Lösung, hinterläßt nach dem Abdampfen des Alkohols ein viscoses Öl, das alsbald zu einer farblosen, hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Diese bildet nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril wohlausgebildete farblose Krystalle vom Schmp. 74°.

15.90 mg Sbst.: 32.00 mg CO<sub>2</sub>, 14.20 mg H<sub>2</sub>O. — 17.72 mg Sbst.: 1.625 ccm N (17°, 764 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (131). Ber. C 55.0, H 9.9, N 10.7. Gef. C 54.9, H 10.0, N 10.8.

Da nach dem Ergebnis der Analyse das Amid einer Oxycapronsäure vorlag, wurden das  $\gamma$ - und das  $\delta$ -*n*-Caprolacton nach den Angaben von Doebner<sup>8)</sup>, Fittig u. Barringer<sup>9)</sup>, Dubois<sup>10)</sup>, bzw. von L. Wolff<sup>11)</sup>, J. Wislicenus u. L. Limpach<sup>12)</sup> und L. Wolff<sup>13)</sup> synthetisiert.

Das Amid der  $\gamma$ -Oxy-capronsäure war bekannt und zeigte, den Angaben der Literatur entsprechend, den gleichen Schmp. von 74° wie das oben durch oxydativen Abbau aus dem hydrierten Dimeren des Methyl-vinyl-ketons erhaltene. Die Mischprobe beider Verbindungen ergab jedoch eine eindeutige Erniedrigung von etwa 15°.

Das Amid der  $\delta$ -Oxy-*n*-capronsäure ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es wurde in gleicher Weise wie das Amid der  $\gamma$ -Reihe aus  $\delta$ -Caprolacton (IV) hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril gleichfalls bei 74°.

27.10 mg Sbst.: 54.50 mg CO<sub>2</sub>, 24.40 mg H<sub>2</sub>O. — 33.90 mg Sbst.: 3.18 ccm N (22°, 754 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (131). Ber. C 55.0, H 9.9, N 10.7. Gef. C 54.9, H 10.1, N 10.8.

Dieses  $\delta$ -Oxy-*n*-capronsäureamid erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit dem oben beschriebenen Amid, das durch oxydativen Abbau des hydrierten Dimeren des Methyl-vinyl-ketons erhalten worden ist. Daß das „Abbau-Lacton“ mit dem Lacton der  $\delta$ -Oxy-*n*-capronsäure (IV) identisch ist, bestätigt auch der folgende Versuch.

#### Oxydation des „Abbau-Lactons“ mit Salpetersäure zu Glutar- und Bernsteinsäure.

Je 5 g der Fraktionen I—III (s. die vorangehende Vorschrift) werden vereinigt und am Rückflußkühler mit 75 ccm verd. Salpetersäure (25 ccm konz. Salpetersäure d 1.4 und 50 ccm 2-*n*-Salpetersäure) so lange gekocht, bis die Entwicklung brauner Dämpfe aufhört. Die Lösung dampft man unter mehrmaligem Wasserzusatz zur Trockne. Der farblose, krystalline Rückstand wird in warmem Acetonitril aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung Krystalle ab, die bei 184° schmelzen und im Gemisch mit Bernsteinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung geben.

Die Acetonitril-Mutterlauge schied beim Einengen Krystalle ab, die zunächst bei 90°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Acetonitril bei 97° schmolzen und sich durch die Mischprobe als identisch mit Glutarsäure erwiesen.

In gleicher Weise ergab auch die Oxydation der höheren Fraktionen IV und V, die beim Abbau des dimeren Methyl-vinyl-ketons neben dem  $\delta$ -Caprolacton erhalten worden waren (s. den voranstehenden Versuch), ein Gemisch von Glutar- und Bernsteinsäure<sup>14)</sup>.

<sup>8)</sup> B. **33**, 2140 [1900].

<sup>9)</sup> A. **161**, 309 [1872].

<sup>10)</sup> A. **256**, 134 [1890].

<sup>11)</sup> A. **163**, 95 [1872].

<sup>12)</sup> A. **192**, 129 [1878].

<sup>13)</sup> A. **216**, 127 [1883].

<sup>14)</sup> Danach könnte es sich dort um Kondensationsprodukte aus 2 Mol.  $\delta$ -Caprolacton handeln, wie sie auch bei anderen Lactonen schon beobachtet worden sind.

### Oxydation des dimeren Methyl-vinyl-ketons (VI) mit Kaliumpermanganat.

Zu 10 g des dimeren Methyl-vinyl-ketons (VI) werden unter Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd etwa 1 l einer 3-proz. wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung langsam zugetropft. Nach beendeter Oxydation wird der geringe Überschuß des Oxydationsmittels mit etwas Methylalkohol in der Wärme reduziert. Alsdann filtriert man vom Mangandioxyd ab und kocht dieses 3-mal mit Wasser aus.

Die vereinigten wäßr. Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert und im Vak. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand kocht man 3-mal mit Essigester aus. Die eingeeengte Essigester-Lösung scheidet beim Erkalten farblose Krystalle ab, die bei 183° und nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 185° schmelzen. Die Mischprobe mit Bernsteinsäure ergibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bei einem zweiten Versuch wurden 10 g des Dimeren in der 5-fachen Menge Aceton gelöst und mit festem Kaliumpermanganat unter Durchleiten von Kohlendioxyd bei 0° oxydiert. Auch in diesem Falle ist als einziges Oxydationsprodukt Bernsteinsäure isoliert worden.

### Oxydation des hydrierten dimeren Methyl-vinyl-ketons (III) mit Salpetersäure.

13 g Keton (III) werden mit 106 ccm Salpetersäure (83 ccm konz. Salpetersäure d 1.4 + 23 ccm Wasser) oxydiert. Nachdem die Säure eingetragen ist, erwärmt man den Kolbeninhalt unter Umschwenken vorsichtig so lange in heißem Wasser bis eine geringe Gasentwicklung einsetzt. Die Reaktion wird alsbald sehr energisch und muß dann durch Kühlen des Kolbens in Eiswasser gemäßigt werden.

Drei solcher Ansätze werden nach Beendigung der Hauptreaktion (15 Min.) in heißem Wasser so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung erneut einsetzt. Dann wird der Kolben auf einem Korkring sich selbst überlassen. Die Gasentwicklung verstärkt sich zunächst nochmals, um nach 1 Stde. schließlich abzuebben. Zur Vollendung der Umsetzung läßt man nun die Reaktionsflüssigkeit einige Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter Umrühren stehen und dampft sie dann unter mehrmaligem Zusatz von Wasser schließlich im Vak. zur Trockne. Der farblose krystalline Rückstand wird mit Äther überschichtet und mit Diazomethan verestert.

Der nach dem Trocknen der Ätherlösung und nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebene ölige Rückstand, der aus einem Gemisch von Methylestern der verschiedenen Abbausäuren besteht, wird im Vak. destilliert. Dabei erhält man unter 12 mm die folgenden Fraktionen:

I. 65—100° .... 4.0 g z. größten	IV. 150—166° .... 6.5 g flüssig
Tl. fest	
II. 100—120° .... 3.9 g z. Tl. fest	V. 166—192° .... 7.2 g z. Tl. fest
III. 120—150° .... 2.7 g flüssig	VI. 192—231° .... 6.0 g z. Tl. fest

Der feste Anteil von Fraktion I und II wird abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 54°. Die Mischprobe mit Oxalsäure-dimethylester zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die flüssigen Anteile der Fraktionen I und II sowie die ganze Fraktion III werden durch 8-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge konz. Salzsäure im Einschlußrohr bei 100—105° verseift. Der Rohrinhalt hinterläßt beim Eindampfen im Vak. einen krystallinen Rückstand, der in Acetonitril aufgenommen und mit Tierkohle behandelt wird. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die roh bei 183° und nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril bei 185° schmelzen. Die Mischprobe mit Bernsteinsäure zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Fraktion IV wird wie Fraktion III mit Salzsäure verseift. Die hierbei isolierte Säure erweist sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften sowie durch ihre Analyse und die Analyse ihres Hydrazides als Äpfelsäure.

4.627 mg Sbst.: 6.006 mg CO<sub>2</sub>, 1.985 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (134). Ber. C 35.8, H 4.5. Gef. C 35.4, H 4.8.

Hydrazid: Man löst 0.5 g der Säure in Äther und verestert sie mit Diazomethan. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers versetzt man den Rückstand mit 5 ccm Alkohol, fügt zu dieser Lösung tropfenweise 1.2 g Hydrazinhydrat und erhitzt die Flüssigkeit  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich das Äpfelsäure-hydrazid in farblosen Nadeln ab, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 176—177° schmelzen.

5.008, 4.839 mg Sbst.: 5.435, 5.252 mg CO<sub>2</sub>, 2.730, 2.681 mg H<sub>2</sub>O. — 2.747 mg Sbst.: 0.846 ccm N (22°, 749 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (162). Ber. C 29.6, H 6.2, N 34.6.

Gef. „ 29.6, 29.6, „ 6.1, 6.2, „ 35.1.

Fraktion V: Der feste Anteil dieser Fraktion wird abgesaugt. Er schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin bei 45—46°.

4.441 mg Sbst.: 8.158 mg CO<sub>2</sub>, 2.262 mg H<sub>2</sub>O. — 3.371 mg Sbst.: 5.180 mg AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144). Ber. C 50.0, H 5.6, 1 OCH<sub>3</sub>, 21.5. Gef. C 50.1, H 5.7, 1 OCH<sub>3</sub>, 20.3.

Aus dem flüssigen Anteil der V. Fraktion kann beim Abkühlen im Kältemischung noch eine weitere Menge des oben beschriebenen Esters vom Schmp. 45—46° erhalten werden.

Nach dem Ergebnis der Analyse liegt der Methylester einer Butyrolacton-carbonsäure vor. Er wurde durch seine Überführung in Glutarsäure<sup>15)</sup> als Butyrolacton-γ-carbonsäure-methylester (XI) identifiziert.

Zu diesem Zweck erhitzt man 1 g Ester mit 15 g 57-proz. Jodwasserstoffsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß. Beim Eindampfen bleibt eine braune Masse zurück, die nach der Entfernung des Jods durch Schweflige Säure 3-mal ausgeäthert wird. Die mit Calciumchlorid getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen des Äthers einen braunen öligen Rückstand, der mit Benzol ausgekocht wird. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich farblose Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 96—97° schmelzen. Die Mischprobe mit Glutarsäure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

4.087, 4.122 mg Sbst.: 6.803, 6.847 mg CO<sub>2</sub>, 2.264, 2.210 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (132). Ber. C 45.4, H 6.1. Gef. C 45.4, 45.3, H 6.2, 6.0.

<sup>15)</sup> A. 260, 135 [1890].

Die öligen Anteile dieser Fraktion bestehen offenbar wie die festen auch zum größten Teil aus dem Butyro-lacton- $\gamma$ -carbonsäure-methylester, da sie beim Kochen mit Hydrazinhydrat das Dihydrazid der  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure (X) vom Schmp. 157—158° ergeben.

4.861 mg Sbst.: 6.096 mg CO<sub>2</sub>, 2.910 mg H<sub>2</sub>O. — 3.912 mg Sbst.: 0.112 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (176). Ber. C 34.1, H 6.8, N 31.8. Gef. C 34.2, H 6.7, N 32.7.

Fraktion VI: Der feste Anteil der VI. Fraktion wird auf Ton abgepreßt. Nach dem wiederholten Umkrystallisieren aus Methanol zeigt der Ester den Schmp. 103° des Fumarsäure-dimethylesters und erweist sich auch durch die Mischprobe als hiermit identisch.

Abbau des hydrierten Dimeren (III) mit Natrium-hypobromit.  
6-Methyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(2) (XII).

35 g Ätznatron werden in 500 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 52 g Brom versetzt. Nach dem Abkühlen auf 30° trägt man in diese Lösung 40 g des gesättigten Dimeren (III) ein, wobei sofort ein intensiver Geruch nach Bromoform auftritt. Die Reaktion ist so heftig, daß sich das Gemisch fast bis zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit setzt sich das Bromoform am Boden des Gefäßes ab. Zur Vollendung der Umsetzung erhitzt man noch 15 Min. auf dem Wasserbad. Darauf kühlt man mit Eis, gießt von dem Bromoform ab und äthert die Lösung zur vollständigen Entfernung des Bromoforms aus.

Die wäßr. Flüssigkeit wird nun mit verd. Schwefelsäure, in die vorher etwas Natriumbisulfid eingetragen wurde, angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die mit Calciumchlorid getrocknete äther. Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen des Äthers eine braun gefärbte Flüssigkeit, die ohne vorherige Reinigung mit Diazomethan verestert wird.

Durch wiederholte Destillation des Rohesters gewinnt man eine Fraktion vom Sdp. 205—210°, die den Methylester der 6-Methyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(2) (XII) enthält.

4.607 mg Sbst.: 10.220 mg CO<sub>2</sub>, 3.664 mg H<sub>2</sub>O. — 3.718 mg Sbst.: 5.387 mg AgJ.  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (158). Ber. C 60.8, H 8.8, 10CH<sub>3</sub> 19.6. Gef. C 60.5, H 8.9, 10CH<sub>3</sub> 19.1.

Hydrazid: 1 g des Methylesters der 6-Methyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(2) (XII) wird mit 0.5 g Hydrazinhydrat unter Rückfluß 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit beim Anreiben zu einer farblosen Krystallmasse, die abgesaugt, mit Benzin gewaschen und aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkrystallisiert wird. Schmp. 92—93°.

5.004 mg Sbst.: 9.820 mg CO<sub>2</sub>, 3.890 mg H<sub>2</sub>O. — 2.161 mg Sbst.: 0.332 ccm N (20.5°, 755 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (158). Ber. C 53.2, H 8.8, N 17.7. Gef. C 53.5, H 8.7, N 17.8.

Hydratisierung des dimeren Methyl-vinyl-ketons (VI) mit  
2-proz. Ameisensäure<sup>6)</sup>.

Octan-dion-(2.7)-ol-(3) (XV).

15 g dimeres Methyl-vinyl-keton werden mit 75 g 2-proz. Ameisensäure 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, wobei sich das Dimere auflöst. Nach dem Abdampfen des Wassers und der Ameisensäure im Vak. geht das

Octan-dion-(2.7)-ol-(3) (XV) bei der Destillation als schwach gelbgefärbtes Öl bei 147<sup>0</sup>/13 mm über.

Semicarbazon: 3 g dieses Diketo-alkohols (XV) werden mit einer wäßr. Lösung von 6 g salzsaurem Semicarbazid und 8 g Natriumacetat versetzt. Beim Schütteln fällt das Disemicarbazon sofort in feinkristalliner Form aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methanol schmilzt es bei 217<sup>0</sup><sup>16)</sup>.

24.78 mg Sbst.: 40.17 mg CO<sub>2</sub>, 15.76 mg H<sub>2</sub>O. — 20.35 mg Sbst.: 5.30 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (272). Ber. C 44.1, H 7.4, N 30.9. Gef. C 44.2, H 7.1, N 30.6.

Bis-2.4-dinitro-phenyl-hydrizon: 1.4 g Octan-dion-(2.7)-ol-(3) (XV) werden in 100 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 2 g 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin versetzt. Man erhitzt das Gemisch 10 Min. zum Sieden, wobei sich das Bis-2.4-dinitro-phenyl-hydrizon in orangefarbenen Nadeln abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man es ab, wäscht es mehrmals mit Alkohol und krystallisiert es schließlich 2-mal aus Acetonitril um. Schmp. 186<sup>0</sup>.

23.10 mg Sbst.: 39.35 mg CO<sub>2</sub>, 8.55 mg H<sub>2</sub>O. — 17.57 mg Sbst.: 3.30 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (518). Ber. C 46.3, H 4.2, N 21.6. Gef. C 46.5, H 4.1, N 21.9.

Das gleiche Bis-2.4-dinitro-phenyl-hydrizon erhält man bei der Einwirkung von 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin auf das ungesättigte Dimere. 1.4 g des ungesättigten Dimeren (VI) werden in 100 g Äthylalkohol gelöst und mit 2 g 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin versetzt. Man erhitzt das Gemisch 10 Min. zum Sieden, wobei sich orangefarbene Krystalle abscheiden. Nach dem Erkalten saugt man diese ab und krystallisiert sie 2-mal aus Acetonitril um. Schmp. 186<sup>0</sup>.

19.67 mg Sbst.: 33.45 mg CO<sub>2</sub>, 7.60 mg H<sub>2</sub>O. — 22.87 mg Sbst.: 4.27 ccm N (21.5°, 763 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (518). Ber. C 46.3, H 4.2, N 21.6. Gef. C 46.4, H 4.3, N 21.7.

Durch Analyse und Mischprobe erweist sich dieses aus dem ungesättigten Dimeren erhaltene Produkt als identisch mit dem Bis-2.4-dinitro-phenyl-hydrizon des Octan-dion-(2.7)-ols-(3) (XV).

Addition von Äthylalkohol an das dimere Methyl-vinyl-keton (VI).  
Äthyl-acetal (XVIII).

Zu 20 g des ungesättigten Dimeren (VI) gibt man 20 g Äthanol und 50 g Eisessig. Hierbei erwärmt sich das Gemisch auf etwa 40<sup>0</sup>. Nach 24 Stdn. trägt man die Reaktionsflüssigkeit unter kräftigem Rühren in eine konz. Natriumbicarbonat-Lösung ein und äthert die Lösung erschöpfend aus. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers und des überschüssig angewandten Äthanol hinterbleibt das Äthylacetal (XVIII) als wasserhelle Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. Da es sich im Vak. der Wasserstrahlpumpe nicht unzersetzt<sup>17)</sup> destillieren läßt, wird es sofort in das Semicarbazon übergeführt.

<sup>16)</sup> Dieses Disemicarbazon des hydratisierten Dimeren entsteht auch als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Semicarbazid auf das ungesättigte Dimere (s. o.).

<sup>17)</sup> In der Hitze zerfällt das Acetal rückläufig in Äthanol und das ungesättigte Dimere (VI).

Semicarbazon: 3 g Äthyl-acetal (XVIII) werden mit einer soda-alkalischen Lösung von 10 g Semicarbazid-chlorhydrat geschüttelt. Nach mehreren Stunden scheidet sich das Semicarbazon als halbfeste farblose Paste ab, die auf Ton gepreßt und aus Äthanol umkrystallisiert wird. Das Semicarbazon bildet feine Nadeln, die zunächst bei 177° und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol schließlich bei 180° schmelzen.

27.20 mg Subst.: 54.20 mg CO<sub>2</sub>, 21.20 mg H<sub>2</sub>O. — 20.58 mg Subst.: 3.10 ccm N (20.5°, 762 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (243). Ber. C 54.3, H 8.6, N 17.3. Gef. C 54.4, H 8.7, N 17.6.

#### Addition von Methylalkohol an das dimere Methyl-vinyl-keton (VI).

##### Methyl-acetal (XVII).

Dem Äthyl-acetal (XVIII) analog (s. die voranstehende Vorschrift) wird das Methyl-acetal (XVII) dargestellt und in das Semicarbazon übergeführt. Dieses schmilzt roh bei 181° und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 183°.

30.15 mg Subst.: 58.00 mg CO<sub>2</sub>, 22.67 mg H<sub>2</sub>O. — 23.76 mg Subst.: 3.72 ccm N (20°, 762 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (229). Ber. C 52.4, H 8.3, N 18.3. Gef. C 52.5, H 8.4, N 18.3.

#### Peroxyd des dimeren Methyl-vinyl-ketons (XIX).

20 ccm dimeres Methyl-vinyl-keton (VI) werden in 100 ccm Eisessig gelöst. Dazu gibt man Perhydrol bis der Geruch nach dem Dimeren verschwunden ist (etwa 7.5 ccm). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf etwa 60°. Nach mehreren Stunden dampft man den Eisessig vorsichtig weitgehend im Vak. ab. Beim Stehenlassen im Eisschrank scheiden sich aus der konz. Lösung farblose, wohlausgebildete Krystalle ab, die roh bei 122° und nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 124—125° schmelzen. Bei höherer Temperatur tritt lebhaftere Verpuffung ein.

Zur Analyse wurde das Peroxyd (XIX) nochmals aus Aceton umkrystallisiert, wobei keine Änderung des Schmelzpunktes mehr eintrat.

29.40, 34.30 mg Subst.: 65.70, 77.00 mg CO<sub>2</sub>, 21.70, 24.90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (314). Ber. C 61.2, H 8.3. Gef. C 60.9, 61.2, H 8.3, 8.1.

#### Reduktion des hydrierten Dimeren nach Wolff-Kishner.

##### 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (XX).

20 g des hydrierten Dimeren werden mit 20 g Hydrazinhydrat erhitzt. Nach etwa 30 Min. gibt man 25 g Ätzkali hinzu und erhitzt erneut zum Sieden. Dabei findet eine Stickstoff-Entwicklung statt, die nach etwa 10-stdg. Kochen zum Stillstand kommt.

Die obere Schicht der Reaktionsflüssigkeit wird abgetrennt und in Äther aufgenommen. Zur Entfernung von überschüssigem Hydrazinhydrat wird die äther. Lösung zunächst mehrere Male kräftig mit stark verd. Salzsäure, anschließend mit Bicarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Den nach dem Trocknen über Natriumsulfat und nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebenen öligen Rückstand unterwirft man der Destillation im Vak., am besten unter Verwendung einer gut wirkenden Kolonne. Hierbei erhält man die folgenden Fraktionen:

I. 42° ... 17 mm,      II. 83—86° ... 15 mm.

Eine erneute Destillation der beiden Fraktionen im Vak. zeigt folgendes Ergebnis:

I. 34—35° ... 15 mm,      II. 81—82° ... 13 mm.

Fraktion I stellt das 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (XX) vor. Dieses bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem, ätherähnlichem Geruch.

16.48, 23.32 mg Sbst.: 45.40, 63.94 mg CO<sub>2</sub>, 18.02, 26.40 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0931 g Sbst. in 19.216 g Benzol: Δ = -0.190°.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128). Ber. C 75.0,      H 12.5,      Mol.-Gew. 128.  
Gef. „ 75.1, 74.8, „ 12.2, 12.7, „ 130.

Fraktion II ist nach orientierenden Versuchen ein mit dem 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (XX) isomerer, ungesättigter Alkohol, der noch näher untersucht wird.

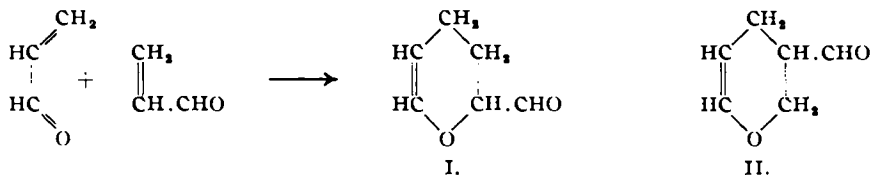
### 117. Kurt Alder und Ernst Rüden:

#### Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, X. Mitteil.: Über das dimere Acrolein.

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

(Eingegangen am 16. April 1941).

Mit Hilfe der in der vorangehenden Arbeit beim dimeren Methyl-vinyl-keton entwickelten Verfahren schien es aussichtsreich, auch die Konstitutionsaufklärung des dimeren Acroleins, des einfachsten Typus dieser Art, durchzuführen. Nimmt man eine vollständige Analogie zur Dimerisation des Methyl-vinyl-ketons an, dann muß sich der Vorgang nach dem folgenden Schema abspielen und zum 2-Formyl-2.3-dihydro-pyran (I) führen:



Das dimere Acrolein wurde vor einigen Jahren von Scherlin, Berlin, Sserebrennikowa und Rabinowitsch<sup>1)</sup> durch 5—6-stdg. Erhitzen von monomerem Acrolein in Benzol oder Furan auf 170° in Gegenwart von Hydrochinon erhalten. Die genannten Autoren haben für das dimere Acrolein neben der Formel (I) eines 2-Formyl-2.3-dihydro-pyrans auch die eines 3-Formyl-2.3-dihydro-pyrans (II) in Erwägung gezogen, ohne allerdings einen Beweis für die Pyranstruktur des Dimeren mitzuteilen. Ihre Annahme stützt sich vielmehr allein auf den Nachweis einer Doppelbindung, einer Carbonyl-Gruppe und eines (auf Grignard-Verbindungen nicht ansprechenden und daher) ätherartigen Sauerstoff-Atoms im Molekül des dimeren Acroleins. Wir können diese Angaben bestätigen und auf Grund der beim dimeren Methyl-vinyl-keton gemachten Erfahrungen<sup>2)</sup> zum genauen Beweis ausbauen.

<sup>1)</sup> C. 1939 I, 1971.

<sup>2)</sup> Vergl. die vorangehende Mitteilung.