

#### 49. Vinzenz Prey: Die Spaltung von Phenoläthern mit Pyridinhydrochlorid, II. Mitteilung.

Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1942.)

Wie schon berichtet wurde<sup>1)</sup>, werden die meisten Phenoläther, mit Ausnahme der einfachen Diaryläther, durch Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid fast völlig aufgespalten. Über den Reaktionsmechanismus konnte zunächst nichts ausgesagt werden; es wurde lediglich die Bildung von Oxoniumverbindungen vermutet. Die erwiesene Spaltungswirkung gegenüber Anisol, welches gegen Salzsäure und auch gegen gebundenen Chlorwasserstoff, wie z. B. Anilinhydrochlorid<sup>2)</sup>, recht beständig ist, läßt verschiedene Erklärungen zu. Die Bildung von Anlagerungsverbindungen ist möglich, doch könnte es sich dabei nur um vorübergehende Anlagerungen handeln, da solche Verbindungen nicht isoliert werden konnten. Andernfalls kann der Chlorwasserstoff, welcher im Pyridinhydrochlorid als Oniumsalz in einer besonders aktiven Form vorliegt, nach und nach spaltend einwirken. Durch analytische Kontrolle des Reaktionsgemisches während des Ablaufs einer Spaltungsreaktion sollte versucht werden, Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen.

Die durchgeführten Versuche lieferten keinen Beweis dafür, daß vorübergehend Anlagerungsverbindungen von Pyridinhydrochlorid mit Phenoläthern entstehen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß Phenoläther nicht nur durch Pyridinhydrochlorid gespalten werden, sondern auch durch trocknen Chlorwasserstoff bei 220°, wenn dem Phenoläther ein oder einige Prozente Pyridinhydrochlorid bzw. Pyridin beigemengt werden. Da trockner Chlorwasserstoff auf Phenoläther nicht einwirkt, kommt die erreichte Spaltungswirkung durch Bildung von Anlagerungsverbindungen des Chlorwasserstoffes an Pyridin zustande; das sind  $\text{Py}, \text{HCl}$ ,  $\text{Py}, 2\text{HCl}$  und  $2\text{Py}, 3\text{HCl}$ . Trocknes Pyridinhydrochlorid, ein Oniumsalz, wirkt im geschmolzenen Zustand als starke Säure (Kation-Säure)<sup>3,4)</sup>, ähnlich wie trocknes Ammoniumchlorid bei 250—300° (als Ammonium-Säure)<sup>5)</sup> Säurewirkung zeigt und z. B. Metalle stark angreift, im Gegensatz zu trockenem Chlorwasserstoff, welcher erst in Wasser gelöst (als Hydroxonium-Säure) wirksam wird. Die meisten Phenoläther, mit Ausnahme des Anisols, werden durch die angeführten Anlagerungsverbindungen des Chlorwasserstoffes gespalten; das Anisol wird nur durch Pyridinhydrochlorid zerlegt. Man kann also Pyridin bei der Spaltung von Phenoläthern mit trockenem Chlorwasserstoff als Katalysator ansprechen, der die Aufgabe besitzt, durch Ausbildung von Anlagerungsverbindungen des Chlorwasserstoffes die Voraussetzung zur Ätherspaltung zu schaffen.

Bei der Spaltung eines Phenoläthers mit Pyridinhydrochlorid können im Reaktionsgemisch Phenoläther, freies Phenol, Pyridinhydrochlorid, Pyridin-chlormethylat und Methylchlorid vorhanden sein. Phenoläther und freies Phenol können, nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser, durch Ausäthern isoliert, über die Phenolate getrennt und gewichtsmäßig bestimmt werden. Pyridinhydrochlorid kann acidimetrisch mit Lauge und

<sup>1)</sup> V. Prey, B. **74**, 1219 [1941].

<sup>2)</sup> A. Klemenc, B. **49**, 1371, 1703 [1916].

<sup>3)</sup> L. F. Audrieth, A. Long u. R. E. Edwards, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 428 [1937].

<sup>4)</sup> R. Hopkins u. L. F. Audrieth, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1159 [1936].

<sup>5)</sup> K. Hofmann, B. **58**, 808 [1925].

Phenolphthalein als Indicator scharf titriert werden<sup>6)</sup>; die Anwesenheit von Phenol und Pyridin übt dabei keinen Einfluß aus. Eigene Untersuchungen ergaben, daß Pyridinhydrochlorid auch mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator recht genau titriert werden kann (Tafel 1). Ebenso läßt sich Pyridin-chlormethylat, in Wasser gelöst, mit Silbernitrat titrieren (Tafel 2). Entstehendes Methylchlorid kann volumetrisch bestimmt werden, oder gewichtsmäßig durch Einleiten in Eisessig, worin es quantitativ absorbiert wird<sup>7)</sup>. Liegt wie bei der Phenolätherspaltung Pyridinhydrochlorid neben Pyridin-chlormethylat vor, so wird das Gesamtchlor (Pyridinhydrochlorid-Pyridin-chlormethylat) mit Silbernitrat und der titrierbare Chlorwasserstoff (Pyridinhydrochlorid) mit Lauge bestimmt; die Differenz aus dem Gesamtchlor und dem Chlor des titrierbaren Chlorwasserstoffes ergibt das Chlor des Pyridin-chlormethylats und damit dieses selbst (Tafel 3).

In einer Versuchsreihe wurden Anisol und Pyridinhydrochlorid bei 220° (Ölbad) zur Reaktion gebracht und von Zeit zu Zeit Pyridinhydrochlorid acidimetrisch, das Gesamtchlor argentometrisch und Anisol gewichtsmäßig bestimmt (Tafel 4). Nach 2 Stdn. ist kein ungespaltenes Anisol mehr vorhanden, und es tritt kein weiterer Verbrauch an Pyridinhydrochlorid ein. Die Menge des Gesamtchlors ist vor und nach der Reaktion ziemlich die gleiche; das bedeutet, daß entstehendes Methylchlorid vollständig gebunden wird. Diese völlige Bindung des Methylrestes der Methoxygruppe als Pyridin-chlormethylat könnte für die vorübergehende Ausbildung einer Doppelverbindung von Pyridinhydrochlorid und Anisol sprechen, innerhalb welcher der Austausch von Methyl gegen Wasserstoff erfolgt. Ein indirekter Beweis für diese Annahme wäre es, wenn Methylchlorid, in ein Gemenge von Pyridinhydrochlorid und Pyridin bei 220° eingeleitet, nicht vollständig absorbiert würde. Versuche in dieser Richtung zeigten aber, daß auch gasförmiges Methylchlorid von einem Gemisch von Pyridinhydrochlorid und Pyridin bei 220° fast vollständig als Pyridin-chlormethylat gebunden wird (Tafel 4a).

Ist die besondere Spaltwirkung des Pyridinhydrochlorids nur auf die aktive Form des Chlorwasserstoffes im Oniumsalz zurückzuführen, so müßte es möglich sein, durch Verdrängung des Methylchlorids aus dem Pyridin-chlormethylat durch Chlorwasserstoff und Regenerierung des Pyridinhydrochlorids, Phenoläther unter Zusatz kleiner Mengen Pyridinhydrochlorids zu spalten.

In Pyridin-chlormethylat wurde daher bei 220° trockner Chlorwasserstoff eingeleitet und in Zeitabständen durch Bestimmung des Gesamtchlors mit Silbernitrat und des Pyridinhydrochlorids mit Lauge das vorhandene Pyridin-chlormethylat erfaßt. Nach einigen Stunden waren nur noch etwa 5% Pyridin-chlormethylat nachzuweisen, das übrige Chlor war als titrierbarer Chlorwasserstoff vorhanden (Tafel 5). Das frei gewordene Methylchlorid wurde durch Ausfrieren aus dem abgehenden Chlorwasserstoffstrom bestimmt. Wie aus Tafel 5 ersichtlich ist, liegt der gebundene Chlorwasserstoff als Anlagerungsverbindung aus einem Mol. Pyridin und 2 Mol. HCl, später aus 2 Mol. Pyridin und 3 Mol. HCl vor.

Erwartungsgemäß führten Spaltungsversuche mit trockenem Chlorwasserstoff bei 200° und Gegenwart von 20% Pyridinhydrochlorid vom Phenoläther zur völligen Aufspaltung der Äther (Tafel 6). Eine Ausnahme bildet das Anisol, welches unter gleichen Bedingungen viel langsamer ge-

<sup>6)</sup> F. Arndt u. P. Nachtweg, B. **59**, 448 [1926].

<sup>7)</sup> V. C. Allison u. M. H. Meighan, Ind. engin. Chem. **11**, 943 [1919].

spalten wird als z. B. Guajacol, Nerolin usw. (Tafel 7). Dies ließe sich so erklären, daß Anisol nur durch das Oniumsalz  $\text{PyHCl}$  gespalten wird, während z. B. Guajacol auch durch angelagerten Chlorwasserstoff, z. B.  $\text{Py}_2\text{HCl}$  oder  $2\text{Py}_3\text{HCl}$ , glatt zerlegt wird. Betrachtet man Tafel 5, so sieht man, daß bei der Umsetzung von Pyridin-chlormethylat mit Chlorwasserstoff bei  $210^\circ$  erst nach Zuführung von 2 Mol. Chlorwasserstoff die völlige Verdrängung des Chlormethyls erfolgt. Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, daß Anisol bei Gegenwart kleiner Mengen Pyridinhydrochlorid nur um ein Vielfaches langsamer gespalten wird als andere Phenoläther.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden an Stelle von Pyridinhydrochlorid den Phenoläthern 10% Pyridin zugesetzt und bei  $210^\circ$  trockner Chlorwasserstoff eingeleitet; Veratrol, Guajacol und Nerolin konnten vollständig zerlegt werden (Tafel 8). An Guajacol wurden unter ähnlichen Bedingungen noch Spaltungsversuche bei Gegenwart von nur 5% und schließlich 1% Pyridin erfolgreich durchgeführt. Je kleiner die zugesetzte Pyridinmenge war, desto länger dauerte die Reaktion bis zur vollständigen Aufspaltung.

### Beschreibung der Versuche.

Die quantitative Bestimmung des  $\text{Py, HCl}$  erfolgte mit  $n_{10}$ -KOH, Phenolphthalein als Indicator, und mit  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  als Indicator.

Einwaage: 2.190 g  $\text{Py, HCl}$  entsprechend 0.6920 g  $\text{HCl}$ .

Tafel 1a.

Art der Titration	Gef. $\text{HCl}$ in g	Gef. $\text{Py, HCl}$ in g	Differenz $\text{Py, HCl}$ in g	Fehler in %
$n_{10}$ -KOH .....	0.6975	2.207	0.017	0.7
$n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .....	0.6984	2.210	0.020	0.9

Die Anwesenheit von Phenol stört die acidimetrische Bestimmung nicht.

Einwaage: 11.55 g  $\text{Py, HCl}$ , entsprechend 3.65 g  $\text{HCl}$  in wenig Wasser gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt.

9.40 g Phenol in wenig Wasser gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm beider Lösungen gemischt und mit  $n_{10}$ -KOH titriert.

Tafel 1b.

Gef. $\text{HCl}$ in g	Gef. $\text{Py, HCl}$ in g	Differenz $\text{Py, HCl}$ in g	Fehler in %
3.6973	11.698	0.148	1.2

Auch die Anwesenheit von Pyridin übt keinen Einfluß auf die Werte bei der Titration des  $\text{Py, HCl}$  mit  $n_{10}$ -KOH aus.

Einwaage: 11.55 g  $\text{Py, HCl}$ , entsprechend 3.65 g  $\text{HCl}$ , in wenig Wasser gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt.

7.90 g Pyridin in Wasser gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm beider Lösungen gemischt und mit  $n_{10}$ -KOH titriert.

Tafel 1c.

Gef. $\text{HCl}$ in g	Gef. $\text{Py, HCl}$ in g	Differenz $\text{Py, HCl}$ in g	Fehler in %
3.640	11.517	0.033	0.28
3.669	11.609	0.059	0.51

Die quantitative Bestimmung des Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  erfolgte in wäbr. Lösung durch Titration des Cl-Ions mit  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  als Indicator.

Tafel 2.

Einwaage Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ in g	Gef. Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ in g	Differenz Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ in g	Fehler in %
0.2595	0.2601	0.0006	0.2
0.3943	0.3902	0.0041	1.0

Die quantitative Bestimmung des Gesamt-Cl in einem Gemenge von Py, HCl und Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  mit  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  als Indicator, und der titrierbaren HCl von Py, HCl mit  $n_{10}\text{-KOH}$ , Phenolphthalein als Indicator, ergab folgende Werte:

Tafel 3a: Gesamt-Cl.

Einwaage	Gesamt-Cl ber. in g	Gesamt-Cl gef. in g	Differenz in g	Fehler in %
0.0887 g Py, HCl .....	0.0544	0.05509	0.00069	1.2
0.0994 g Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ .....				
0.1200 g Py, HCl .....	0.07238	0.07355	0.00117	1.6
0.1523 g Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ .....				

Tafel 3b: Titrierbare HCl.

Einwaage	Gesamt-HCl ber. in g	Gesamt-HCl gef. in g	Differenz in g	Fehler in %
0.0993 g Py, HCl .....	0.03102	0.03129	0.00027	0.9
0.1756 g Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ .....				
0.0420 g Py, HCl .....	0.01327	0.01314	0.00013	0.9
0.1177 g Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ .....				

Tafel 3c: Py, HCl neben Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Einwaage	Gesamt-Cl ber. in g	Gesamt-Cl gef. in g	HCl gef. als Cl in g	Differenz Cl entsprech. Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$
3.5673 g Py, HCl .....	1.09644		1.09002	
4.3546 g Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$ .....	1.19373			
	2.29017	2.30084	1.09002	1.21082

Daraus berechnet sich: 1.09002 g Cl, entsprechend 3.5462 g Py, HCl, 0.6 % Fehler. 1.21082 g Cl, entsprechend 4.4169 g Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 1.4 % Fehler.

Je 1 Gew.-Tl. Anisol und 3 Gewichtst.-Tle. Py, HCl wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler im Ölbad (210°) verschieden lange erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gesamt-Cl, entsprechend Py, HCl und Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , mit  $n_{10}\text{-AgNO}_3$  bestimmt. Das HCl des Py, HCl wurde mit  $n_{10}\text{-NaOH}$  titriert. Aus der verbrauchten Menge HCl ergibt sich die äquimolare Menge an gespaltenem Anisol (Tafel 4).

Tafel 4.

Zeit in Stdn.	Einwaage	Gesamt-Cl ber. in g	Gesamt-Cl gef. in g	Differenz Cl in g (%)	Gesamt-HCl ber. in g	Gesamt-HCl gef. in g	HCl verbraucht in g	Anisol gespalte, ber. in g, (% Ausbeute)
1/2	6.9368 g Py, HCl 2.4066 g Anisol	2.132	2.073	0.059 (2.76)	2.191	1.958	0.233	0.7 (29.8)
1	7.2035 g Py, HCl 2.5006 g Anisol	2.213	2.180	0.033 (1.49)	2.276	1.921	0.355	1.05 (42.0)
1 1/2	7.3416 g Py, HCl 2.2532 g Anisol	2.256	2.238	0.018 (0.79)	2.320	1.780	0.540	1.60 (71.0)
2	7.1916 g Py, HCl 2.2422 g Anisol	2.210	2.126	0.084 (3.80)	2.272	1.586	0.686	2.06 (91.7)
3	7.1411 g Py, HCl 2.2478 g Anisol	2.194	2.073	0.121 (5.50)	2.256	1.504	0.752	2.22 (99.0)
4	7.0345 g Py, HCl 2.2755 g Anisol	2.162	2.121	0.041 (1.90)	2.222	1.462	0.760	2.25 (98.8)
5	7.1342 g Py, HCl 2.2942 g Anisol	2.192	2.139	0.053 (2.40)	2.255	1.489	0.766	2.27 (98.9)

Tafel 5.

Zeit in Stdn.	Py, CH <sub>3</sub> Cl in g	Gesamt-Cl gef. in g	(HCl gef.) als Cl in g	Differenz Cl entsprechend (Py, CH <sub>3</sub> Cl) in g	Umgesetzt Py, CH <sub>3</sub> Cl in g (%)	Freies Pyridin ber. in g	Freies Pyridin + HCl gef. in g	HCl gef. als Pyridiniumsalz ber. in g	Fehler in %
1/4	5.3829	2.055	(1.160) 1.128	(3.381) 0.927	2.0019 (37.3%)	1.220	2.380	2.348 Py, 2HCl	1.3
6	10.2084	4.254	(3.136) 3.050	(4.392) 1.204	5.816 (56.9%)	3.540	6.676	6.550 Py, 2HCl	3.3
12	10.3082	4.004	(3.844) 3.738	(0.9703) 0.266	9.3379 (90.6%)	5.696	9.540	9.390 2Py, 3HCl	1.5
18	10.0726	3.933	(3.916) 3.809	(0.4522) 0.124	9.6204 (95.5%)	5.853	9.786	9.607 2Py, 3HCl	1.8
24	10.1137	4.262	(4.214) 4.098	(0.6019) 0.165	9.5118 (91.0%)	5.802	10.016	10.293 2Py, 3HCl	2.7

Je 100 cem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wurden aus einer Gasbürette innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. in zwei „Kaliapparate“, welche mit Eisessig gefüllt waren, eingeleitet. Aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Einleiten des Gases wurde das Gewicht für 100 cem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  mit 0.185, 0.186 und 0.187 g bestimmt.

In eine Mischung von Py, HCl und Pyridin, welche in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler im Ölbad ( $210^\circ$ ) erhitzt war, wurden durch eine Capillare innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. je 100 cem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (0.186 g) aus einer Gasbürette eingeleitet.

Tafel 4a

Reaktionsgemisch	Gesamt-Cl gef. in g	HCl gef. als Cl in g	Differenz Cl entsprech. Py, $\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$ gef. in g
15.8389 g Py, HCl .....	4.995	4.868	0.127	0.181
2.0100 g Pyridin .....				
6.7522 g Py, HCl .....	2.208	2.077	0.131	0.186
2.0542 g Pyridin .....				

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler wurde Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  im Ölbad ( $210^\circ$ ) verschieden lange erhitzt und mittels einer Capillare HCl durchgeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gesamt-Cl mit  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  und der gebundene HCl mit  $n_{10}$ -NaOH bestimmt. Die Differenz zwischen Cl aus dem Gesamt-Cl und dem des gebundenen HCl ergibt das nicht umgesetzte Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und damit auch das umgesetzte Py,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sowie das freigewordene Pyridin. Aus dem freigewordenen Pyridin und dem gebundenen HCl errechnet sich das neuentstandene komplexe Pyridiniumsalz in Gramm (Tafel 5). Die vorletzte Spalte der Tafel 5 zeigt die Menge der aus dem gebundenen HCl berechneten komplexen Pyridiniumsalze an. Die letzte Spalte schließlich gibt die bei Gegenüberstellung der gefundenen und berechneten Pyridiniumsalze auftretende Differenz in Prozenten an.

Je 5 Gew.-Tle. Phenoläther und 1 Gew.-Tl. Py, HCl (20%) wurden in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler im Ölbad ( $210^\circ$ ) 6 Stdn. erhitzt und ein trockner HCl-Strom durch die Schmelze geleitet.

Tafel 6.

Angew. Phenoläther	Nerolin 25 g	Veratrol 20 g	Guajacol 16 g
Freies Phenol in g	22 (96.6%)	15.9 (100%)	13.5 (96.4%)
(% Ausbeute)	$\beta$ -Naphthol	Brenzcatechin	Brenzcatechin
Schmp.	$122^\circ$	$104^\circ$	$104^\circ$

Je 5 Gew.-Tle. Anisol und 1 Gew.-Tl. Py, HCl (25%) wurden wie oben behandelt und nach 6, 12, 18 und 24 Stdn. das freie Phenol bestimmt.

Tafel 7.

Reaktionsgemisch	Reaktionsdauer in Stdn.	Freies Phenol in g (%)	Ungespalt. Anisol in g (%)
25.08 g Anisol .....	6	10.18 (46)	13.37 (53)
5.17 g Py, HCl .....			
25.08 g Anisol .....	12	10.28 (46)	13.52 (53)
5.49 g Py, HCl .....			
25.05 g Anisol .....	18	12.40 (57)	11.00 (43)
5.04 g Py, HCl .....			
25.88 g Anisol .....	24	13.12 (58)	10.65 (41)
5.24 g Py, HCl .....			

Je 10 g Phenoläther und 1 g Pyridin (10%) wurden wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und während 6 Stdn. trockner HCl durch die Schmelze geleitet.

Tafel 8.

Angew. Phenoläther	Nerolin 10 g	Veratrol 10 g	Guajacol 10 g
Freies Phenol in g (% Ausbeute) Schmp.	8.6 (95%) Naphthol 121°	6.5 (81.3%) Brenzcatechin 103°	7.9 (90%) Brenzcatechin 104°

Je 10 g Guajacol und 0.5 g Pyridin (5%) wurden wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und HCl durch die Schmelze geleitet. Nach 6 Stdn. war eine teilweise Spaltung eingetreten, während nach 12 Stdn. nur noch reines Brenzcatechin vorlag. (8.5 g = 95.6%, aus Benzol Schmp. 104°.)

50 g Guajacol und 0.5 g Pyridin (1%) wurden wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und trockner HCl durch die Schmelze geleitet; nach 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42 und 48 Stdn. wurden Proben gezogen. Erst nach 52 Stdn. war das ganze Guajacol gespalten (aus Benzol Schmp. 104°).

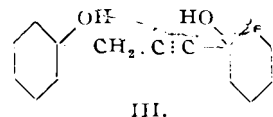
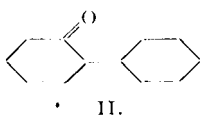
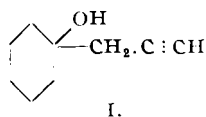
In einem weiteren Versuch wurden 25 g Guajacol und 0.25 g Pyridin (1%) wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und trockner HCl durch die Schmelze geleitet; nach 52 Stdn. wurden 21.5 g Brenzcatechin (97.2%) erhalten (aus Benzol Schmp. 103°).

## 50. Karl Zeile und Hildegard Meyer: Über einige Umsetzungen von Propargylderivaten.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]  
(Eingegangen am 6. März 1942.)

Der Reaktionsfähigkeit der Methinwasserstoffatome verdanken Acetylen und seine Derivate ihre Eignung zur Anknüpfung ungesättigter Kohlenstoffketten. Unter diesem Gesichtspunkt untersuchten wir einige Reaktionen von Propargylderivaten, die bisher in nur verhältnismäßig geringem Umfang eine Bearbeitung erfahren haben; insbesondere werden im folgenden Umsetzungen des Propargylbromids und Propargylalkohols nach Überführung in metallorganische Verbindungen mit Cyclohexanon als Ketonkomponente beschrieben. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen sollen bei der Anwendung von Propargylderivaten für weitere Zwecke der Synthese benutzt werden.

Bei der Reaktion des Propargylbromids mit Zink und Cyclohexanon erhielten wir drei durch fraktionierte Destillation und Krystallisation trennbare Stoffe, deren Konstitution durch folgende Formelbilder wiederzugeben ist:



Das Oxycyclohexylpropin (I), das unter 10 mm bei 80—83° überdestilliert, läßt sich in krystallisiertem Zustand (Schmp. 56.5°) in einer Ausbeute von 25%, bei Verwendung überschüssigen Cyclohexanons bis zu 50%, gewinnen. Die intakte Methingruppe ist durch Ausfällung eines Silbersalzniederschlags in alkoholischer Lösung nachzuweisen; bei der katalytischen