

sichtigt, bleibt die Ausbeute unter der Hälfte. Also ist ein Teil der Lignin-Einheiten so verändert, daß er kein Vanillin mehr liefert. Besonders schlecht ist die Ausbeute an Vanillin, wenn man Glykolchlorhydrin-Lignin mit Sauerstoff und Kobalhydroxyd oxydiert (1—2% statt 10—12%)^{1a}).

Das Essigsäure-Lignin ist als solches und nach der Verseifung thermoplastisch. Diese Eigenschaft geht bei der geschilderten Behandlung mit Säuren verloren. Auch Cuproxam-Lignin ist nicht thermoplastisch. Mit Hydroxylamin treten in das Essigsäure-Lignin 1—2% Stickstoff ein, der auch beim Auswaschen mit verd. Essigsäure haften bleibt. Wenn es sich um Oximbildung handelt, so wäre für etwa jede 5. Einheit eine Carbonylgruppe erwiesen.

5 g Essigsäure-Lignin wurden in Eisessig mit Palladium auf Bariumsulfat hydriert. Die Aufnahme an Wasserstoff läßt schließen, daß jede 10. Einheit ein Mol. H₂ aufnimmt.

124. Rudolf Pummerer, Hans Hahn, Franz Johne und Hans Kehlen: Über den photochemischen Aufbau verzweigter Kohlenstoffketten aus Äther und Formaldehyd.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. Juni 1942.)

Der Aufbau vieler Naturprodukte, die verzweigte Kohlenstoffketten aufweisen, läßt sich theoretisch auf das Isopren als Baustein zurückführen. Allein wir wissen noch keineswegs sicher, ob die Pflanze wirklich den synthetischen Weg über den Kohlenwasserstoff Isopren oder einen über sauerstoffhaltige Zwischenprodukte wie β -Methylcrotonaldehyd¹⁾ benutzt und ebenso wenig, wie sie etwa Isopren synthetisiert. Aus diesem Grunde haben alle einfachen Synthesen verzweigter Kohlenwasserstoffketten, besonders wenn sie mit Formaldehyd arbeiten, ein gewisses pflanzenphysiologisches Interesse. Es ist bekannt, daß Formaldehyd mit den typischen reaktionsfähigen Methylen- oder Methylgruppen, die dank einer nachbarständigen Carbonylgruppe Enole bilden können, leicht in Reaktion tritt, wobei Methylolverbindungen oder auch Methylenverbindungen entstehen. Aceton liefert z. B. mit Formaldehyd und Kalkmilch Enneaheptit, den Alkohol des Hexamethylolacetons²⁾. Aus Propionaldehyd entsteht analog durch Erwärmen mit Formaldehyd und Kalk das Pentaglycerin³⁾.

Wir haben gefunden, daß am Licht auch zwischen Formaldehyd und den Methylengruppen des Äthers eine Reaktion eintritt. Bei diesen Versuchen knüpfen wir an eine frühere Arbeit zweier von uns über die Photopolymerisation von Isopren in Gegenwart von Sensibilisatoren an⁴⁾, die wir im indifferenten Mittel mit Formaldehyd an Stelle des Isoprens nachahmen wollten. Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel zeigte sich aber, daß unter dem aktivierenden Einfluß der Licht-

¹⁾ Vergl. hierzu G. Hesse, H. Eilbracht u. F. Reicheneder, A. **546**, 233 [1940]; Kremer, Journ. biol. Chem. **50**, 31 [1922].

²⁾ Apel u. Tollens, A. **289**, 46 [1896].

³⁾ Hosaeus, A. **276**, 76 [1893].

⁴⁾ R. Pummerer u. H. Kehlen, B. **66**, 1107 [1937].

wirkung die Kondensation des Formaldehyds mit der Methylengruppe des Äthers vor sich geht. Unter Eintritt von 1—3 Methylolgruppen wird ein verzweigtes Kohlenstoffgerüst aufgebaut und das Ätermolekül schließlich gespalten. Wir haben als Reaktionsprodukte das u. W. noch nicht beschriebene β -Methyl-trimethylenglykol oder Isobutylenglykol-(1.3) (I) und das bekannte Pentaglycerin (II) isoliert und als Dinitrobenzoat bzw. Triacetat charakteri-



siert. Wegen der geringen Löslichkeit in Äther konnten nur sehr verdünnte Formaldehydlösungen von 2—2.5% angewandt werden. Die Ausbeute an Rohöl betrug bei den guten Ansätzen 50—60% vom eingesetzten Formaldehydgewicht, wovon 18—20% d. Th. auf Methyl-trimethylenglykol und 13—14% auf Pentaglycerin treffen. Auf die Verwendung von wasserfreiem Formaldehyd, der zuerst durch Depolymerisation erzeugt und in Äther eindestilliert wurde, verzichteten wir später, da sich auch Ätherlösungen von Formaldehyd-hydrat als brauchbar erwiesen. Sie wurden durch Ausäthern von Formalin⁵⁾ unter Sättigung mit Kochsalz und Trocknen der Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat hergestellt. Solche Lösungen enthalten nach der UV.-Absorption nur Formaldehyd-hydrat⁶⁾.

Wir haben sowohl mit Sonnenlicht in Glasgefäßen bei mehrmonatiger Belichtung als auch mit UV.-Lichtquellen in Quarzgefäßen bei mehrtägiger Versuchsdauer gearbeitet. Die UV.-Lichtquellen wurden auch variiert, soweit das für die präparative Bearbeitung des Themas nötig schien, und z. B. mit der von W. Frankenburg und H. Klinkhardt angegebenen Quecksilberdampflampe Oppau⁷⁾, die sehr kurzwelliges UV.-Licht liefert, überhaupt kein Ergebnis erzielt. Daraufhin wurde eine für das langwellige UV.-Licht besonders lichtstarke Hochdruckquecksilberdampf-Lampe von Osram⁸⁾ verwendet, da gerade dieses Gebiet bei den Sonnenlichtversuchen in Glasflaschen wirksam sein mußte und die Banden des wasserfreien Formaldehyds bei λ 275—354 liegen, nach S. A. Schou bei -70° gemessen⁹⁾. Minimale Mengen von wasserfreiem Formaldehyd wird man im Gleichgewicht mit Hydrat trotz der Feststellung von Rieche und Meister⁶⁾ doch annehmen dürfen, auch Spuren eines stärker absorbierenden Anlagerungsproduktes von Formaldehyd kämen in Frage. Als Belichtungsgefäß haben wir für diese stabförmige Lampe ein Ringmantel-Gefäß von $1\frac{1}{2}$ l aus Quarz (innen Bergkrystall, außen Quarzit) von der Quarzglasschmelze in Staaken anfertigen lassen, da sich Quarzkolben weniger vorteilhaft an diese Lichtquelle heranbringen ließen. Die Hochdruck-Hg-Lampe von 15 Atm. wurde mit einer Brennspannung von etwa 1240 V und einem Betriebsstrom von 1.45 A

⁵⁾ Staudinger, Die hochmol. organ. Verbb., Verlag Springer, Berlin 1932, S. 248 (mit Signer).

⁶⁾ A. Rieche u. R. Meister, B. **68**, 1465 [1935].

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **15**, 421 [1932]. Dem Stickstofflaboratorium Oppau danken wir verbindlichst für die freundl. Überlassung einer solchen Lampe.

⁸⁾ H. Krefft, K. Larche u. F. Rößler, Ztschr. Techn. Physik **17**, 374 [1936].

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 690 [1928]; s. a. Rieche u. Meister, Fußn. 6.

angewandt. Es zeigte sich hierbei für unseren Zweck, abgesehen von der besseren Eignung für Dauerbetrieb, ein gewisser Vorteil gegenüber der gewöhnlichen Hanauer Analysen-Quarzlampe, und am bequemsten und billigsten bleibt — wenn man Zeit hat — die 4—8 Wochen lange Einwirkung von Sonnenlicht auf die in einer Batterie von 5-l-Flaschen exponierte ätherische Formaldehydlösung, die keine Gefahr der Überbelichtung birgt.

Bei den Formaldehyd-hydrat-Lösungen wurde beobachtet, daß die Ausbeute nach etwa 5—6-tägigem Belichten mit der Hanauer Quecksilberlampe durch ein Maximum geht¹⁰⁾, da bei längerer Versuchsdauer besonders stark das Methyl-trimethylenglykol wieder verschwindet (Tafel 1), vielleicht unter Bildung von Oxyaceton, das immer in geringen Mengen als Nebenprodukt auftritt (vergl. hierzu Versuche III, 3, S. 876).

Tafel 1.

Zeit	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage	8 Tage
Rohöl-Ausbeute in g je l Lösung	7.6	9.6	11.6	9.5	6.0
Glykol-Ausbeute in g	(4.1)*	(5.8)*	(7.1)*	4.1	2.0
Pentaglycerin-Ausbeute in g . . .	2.7	2.8	3.0	2.5	2.5
Rückstand	0.8	1.0	1.5	1.9	1.0

*) Errechnet aus der Differenz von Rohöl und anderen Bestandteilen.

Aus der Tafel 2 sind die mit verschiedenen Anordnungen erzielten Ausbeuten ersichtlich, die auch von der gewählten Versuchstemperatur je nach der Lichtquelle in verschiedener Weise beeinflußt werden.

Tafel 2.

Übersicht der bisher verwendeten Lichtquellen: 1) Sonnenlicht durch Glas gefiltert, 2) Analysenlampe, Quarzgefäße, 3) Quecksilberdampf-Lampe Oppau, 4) Osram-Lampe, Quarzkolben, 5) Osram-Lampe, mantelförmiges Bestrahlungs-Gefäß.

Wirksamkeit der einzelnen Lichtquellen, gemessen an der Ausbeute in g je l.

Art der Lichtquelle	Zeit	Penta-glycerin	Glykol	Rohöl
Sonnenstrahlung	1—2 Mon.	3.1	5.8	13.1
Analysenlampe	5 Tage	2.8	5.8	9.6
Quecksilberdampf-Lampe Oppau		keine Wirkung		
Hochdruck-Hg-Dampf-Lampe				
Osram, Quarzkolben 15°		1.2	1.7	5.2
Osram, Quarzkolben 35°		3.1	3.0	8.0
Osram, mantelförmiges Bestrahlungs-gefäß	18° 5 Tage	2.4	5.6	10.4
	35° 5 Tage	2.4	2.0	7.2
	35° 3 Tage	1.93	2.0	6.0

Wurden Lösungen von wasserfreiem Formaldehyd in Äther belichtet, so konnten aus 16.1 g Formaldehyd in 1 l Äther nach 30 Tagen Sonnenbelichtung durch die übliche Aufarbeitung 10.2 g Reaktionsprodukte

¹⁰⁾ Beim wasserfreien Formaldehyd wurden noch keine solche Versuche gemacht.

gewonnen werden, von denen 5.6 g Pentaglycerin und 2.4 g Isobutylen-glykol-(1.3) waren. Das Mengenverhältnis der beiden Produkte ist hier also etwa umgekehrt wie bei der Verwendung von Formaldehyd-hydrat-Lösungen. Pentaglycerin entsteht in 26%, Methyl-trimethylenglykol in 10% der auf Formaldehyd berechneten Menge.

Die verbessernde Wirkung des als Sensibilisator verwendeten Benzophenons auf die Ausbeute geht aus folgenden Versuchen mit einer gewöhnlichen 200-Watt-Osram-Lampe hervor, bei denen je 400 ccm einer 2.4-proz. Ätherlösung von Formaldehyd-hydrat 28 Tage in 25 cm Abstand belichtet wurden:

Tafel 3.

Angewandtes Benzophenon in g.....	10	2	1	0.5	0.1
Ausbeute an Öl + Pentaglycerin in g.....	4.4	4.1	4.2	3.2	2.0

Man sieht also, daß unter diesen Bedingungen je 100 ccm Lösung 0.25 g Benzophenon nötig sind, um eine normale Ausbeute zu erzielen. Mehr hilft nichts, weniger schädigt die Ausbeute vielleicht besonders deshalb, weil allmählich alles Benzophenon durch Hydrierung zu Benzpinakon ausscheidet (s. Versuche II, S. 873). Benzophenon ist also nicht nur Sensibilisator, sondern auch Wasserstoffacceptor.

Am Sonnenlicht wurden 2 Vergleichslösungen, in je 2 l Äther 38.5 g Formaldehyd-hydrat, in der einen Lösung noch 20 g Benzophenon, 8 Wochen stehengelassen. Ohne Benzophenon wurden 5.8 g Öl und 5.4 g Pentaglycerin erhalten, mit dem Sensibilisator 10.5 g bzw. 8.3 g.

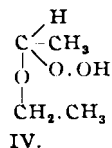
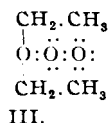
Um höhere Formaldehyd-Konzentrationen im Reaktionsmedium zu schaffen und eine höhere Ausbeute dadurch zu ermöglichen, haben wir versucht, festen Polyformaldehyd zuzusetzen in der Hoffnung, daß er wenigstens spurenweise depolymerisieren und in die Reaktion einbezogen würde. Nichts davon geschah¹¹⁾. Auch die Verwendung von Formaldehyd-diäthylacetal war ohne Erfolg.

Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus.

Über den Reaktionsmechanismus können wir uns hypothetisch etwa folgendes Bild machen: Die CH_2 -Gruppe des Äthers ist gegenüber Sauerstoff im Dunkeln ziemlich beständig, dagegen im Licht bekanntlich reaktionsfähig¹²⁾.

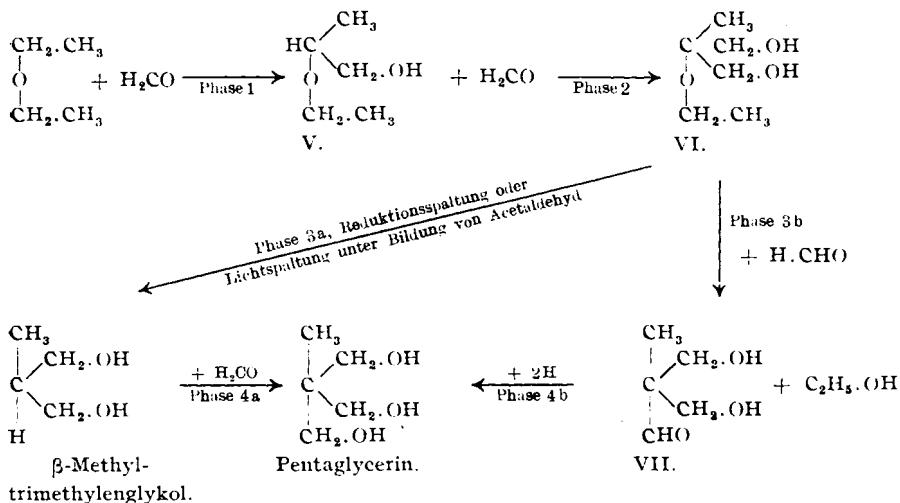
¹¹⁾ Diese Versuche müssen mit frisch in der Lösung polymerisiertem Formaldehyd als Bodenkörper wiederholt werden, da solcher mit Dibutyläther in Reaktion trat (s. Versuche IV, 1, S. 879).

¹²⁾ Als erstes Zwischenprodukt bei der Bildung des hochexplosiven Äthyliden-diperoxyds aus Äther ist von A. Rieche nach dem Vorgang Clovers (Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1107 [1922]), aber mit triftigen experimentellen Beweisen, ein Peroxyd der Formel IV angenommen worden, das möglicherweise aus einem Moloxyd (III) durch Verlagerung der O_2 -Gruppe an die eine Methylengruppe des Äthers hervorgeht. („Die Bedeutung d. organ. Peroxyde für d. chem. Wissenschaft und Technik“, Verlag Enke, Stuttgart 1936, S. 22 usw.)



Ähnlich wie das Sauerstoffmolekül reagiert vermutlich der Formaldehyd, indem sich unter Anlagerung der CH_2 -Gruppe des Äthers ein α -Methylol-Derivat des Äthers bildet (V, Phase 1), wie auch photochemische Anlagerungen von Äther an Benzophenon, Acetophenon und Aceton im Verhältnis 1:1 zu tertiären Alkoholen von Ciamician und Silber beschrieben worden sind. Daneben traten auch dort immer Hydrierungen des Ketons zum sekundären Alkohol und dem betreffenden Pinakon auf¹³). In unserem Fall bleibt die Reaktion nicht bei der Anlagerung von 1 Mol. Formaldehyd stehen, vielmehr nimmt offenbar dieselbe Methylengruppe (jetzt Methingruppe) des Äthers noch eine zweite Methylolgruppe auf (VI, Phase 2)¹⁴). Analoge Reaktionen der zweiten Methylengruppe wollen wir vorläufig außer Betracht lassen.

Von da ab könnte nun zweierlei eintreten (3a und 3b). Entweder die tertiäre Äthoxygruppe wird durch Reduktion mit photochemisch aktiviertem Wasserstoff als Alkohol abgespalten oder direkt in Form von Acetaldehyd, wodurch beide Male das Methyl-trimethylenglykol entsteht. Auch dieses kann wahrscheinlich als Wasserstofflieferant auftreten, indem es in einen Mono- oder Dialdehyd (Methylmalondialdehyd) übergeht, der aber wohl gleich weiter zersetzt würde. Seine Eisenchlorid-Reaktion konnten wir jedenfalls nie feststellen. Den starken Rückgang der Ausbeute an Methyl-trimethylenglykol beim Überbelichten mit UV.-Licht führen wir auf diese Reaktion zurück. Die Entstehung des quartären Kohlenstoffatoms im



Pentaglycerin könnte als Phase 3b so verlaufen, daß eine Abspaltung der Äthoxygruppe durch H.CHO erfolgt, wobei sie durch H als Alkohol abgelöst wird, während der Formylrest an den tertiären Kohlenstoff tritt und dann (Phase 4b) zur Methylolgruppe reduziert wird. Diese „Formalyse“

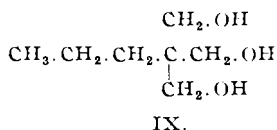
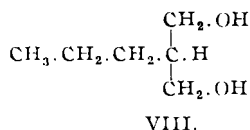
¹³) B. 44, 1554 [1911].

¹⁴) Wenn Formaldehyd-hydrat mit dem α -ständigen Wasserstoff des Äthers reagiert, ist die Bildung der Methylolgruppen unter Abspaltung von Wasser zu formulieren. Auch das erscheint durchaus möglich, ohne daß man unbedingt gezwungen wäre, nur den wasserfreien Aldehyd als Reaktionsform anzunehmen (s. Fußn. 1 u. 16).

ist natürlich noch völlig hypothetisch und müßte durch Versuche an anderen tertiären Äthern gestützt werden. Auch die Weiterreaktion von Methyl-trimethylenglykol mit Formaldehyd zu Pentaglycerin nach 4a ist als andere Bildungsmöglichkeit für diesen Stoff nicht ganz von der Hand zu weisen. Experimentell geprüft wurde sie noch nicht. Jedenfalls tritt aber keine Vermehrung von Pentaglycerin ein, wenn Methyl-trimethylenglykol durch Überbelichten verschwindet (s. Tafel 1). Beim wasserfreien Formaldehyd herrscht ja allerdings das Pentaglycerin vor, vielleicht kann sich da das Glykol als $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ an die H_2CO -Doppelbindung anlagern, ähnlich wie das vom Methylalkohol beim Aceton bekannt ist, wo sich im Licht u. a. Isobutylenglykol-(1.2) bildet¹⁵⁾. Auch eine Reaktion des tertiären H-Atoms mit Formaldehyd-hydrat erscheint möglich. Denn die α -Stellung aliphatischer Alkohole ist der Kondensation mit der OH-Gruppe anderer Alkohole in Gegenwart von Alkoholaten fähig, wie Guerbet in einer Reihe von Fällen gezeigt hat¹⁶⁾. Das Licht könnte eine ähnliche Wirkung ausüben.

Der Wasserstoffbedarf von 1 Mol., der sowohl für die Bildung des Glykols als auch des Pentaglycerins erforderlich ist, wird wahrscheinlich durch Dehydrierung von Alkohol zu Acetaldehyd (oder direkte Dehydrierung von Äther) gedeckt. Acetaldehyd hat sich in beträchtlichen Mengen nachweisen lassen, Vinyläthyläther nicht. Im Teil III, 4 der Versuche ist die Wasserstoffbeschaffung zahlenmäßig näher erörtert. Im UV.-Licht ist eine Spaltung von Formaldehyd in Kohlenoxyd und Wasserstoff bekannt, doch haben wir bei unserer Anordnung in einem hinter den Kühler geschalteten Waschgefäß keine Entwicklung von CO feststellen können. Eine photochemische Spaltung von Formaldehyd in die anlagerungsfähigen Reste $\text{H} \dots\dots \text{HC}(\text{OH})_2$ oder $\text{H} \dots\dots \text{CHO}$ erscheint aber als Grundlage der Formalyse durchaus möglich. Das Schlüsselatom O am Formaldehyd-C dürfte dem Wasserstoff das Abdissoziieren als Atom unter Lichteinfluß erleichtern. Bei dem komplizierten Reaktionsverlauf müssen alle Formulierungen vorläufig hypothetisch bleiben, auch Kettenreaktionen, als deren erstes Glied photochemisch aktivierter Formaldehyd auftreten könnte.

Um unsere Anschauungen zu sichern, wurde in einigen Tastversuchen auch noch die photochemische Reaktion zwischen Dibutyläther und Formaldehyd untersucht. In analoger Umsetzung entstand das β -Propyl-trimethylenglykol (VIII), das wir als Acetat in reinem Zustand erhielten.



Die dem Pentaglycerin entsprechende Propyl-Verbindung 1.1.1-Tri-methylol-butan (IX) wurde nur in unreinem Zustand gefaßt, doch ist nach Siedepunkt und Ergebnis der Verseifung des Acetats kein Zweifel, daß auch sie entstanden ist.

¹⁵⁾ Ciamician u. Silber, B. **43**, 945 [1910]; **44**, 1280 [1911].

¹⁶⁾ Z. B. entsteht 2-Methyl-nonanol-(1) aus Natriumheptanolat u. Propylalkohol, Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 174 [1902]; **128**, 512, 1002 [1899].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, der Justus-Liebig-Gesellschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G. für die Gewährung von Stipendien.

Beschreibung der Versuche.

I) Herstellung der zu belichtenden Ätherlösungen.

1) Durch Ausschütteln von Formalinlösung: Eine technische Formalinlösung von 30–32 % Formaldehydgehalt wird mit Kochsalz gesättigt und mit dem doppelten Vol. Äther 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Die erhaltene Ätherlösung wird durch mehrstündiges Schütteln mit frisch geglühtem Natriumsulfat auf der Maschine getrocknet. Man erhält so Ätherlösungen mit einem Formaldehydgehalt von 2–2.5 g auf 100 ccm.

2) Durch Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in Äther: Der Formaldehyd wird durch Erhitzen von Paraformaldehyd entwickelt und in trocknen Äther, der durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt ist, eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehenlassen unter Luftabschluß wird vom ausgeschiedenen Paraformaldehyd abfiltriert. Hier erhält man Formaldehyd-Konzentrationen von 1.5–1.8 %. Die Lösungen riechen äußerst stechend und enthalten hydratfreien Formaldehyd, während die nach 1 hergestellten Ätherlösungen Formaldehyd-hydrat enthalten und viel schwächer riechen. Die meisten Versuche wurden mit den Lösungen nach 1 angestellt.

II) Belichtung am Sonnenlicht und Aufarbeitung der Ätherlösungen.

In 4 l einer nach I, 1 hergestellten 2.15-proz. Ätherlösung, welche also 86 g Formaldehyd enthielt, wurden 40 g Benzophenon als Sensibilisator aufgelöst. Die Ätherlösung wurde in einer 5-l-Flasche mit Gummistopfen verschlossen, zugebunden, an einen schattenfreien Ort auf das Dach gestellt und während der Monate Mai und Juni 8 Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dem Belichten hatte sich am Boden der Flasche eine dünne Schicht einer öligen Flüssigkeit abgesetzt. Überdruck war nach dem Abkühlen kaum vorhanden.

Nach dem Öffnen der Flasche wurde der Inhalt anteilweise in einen Kolben gespült und der Äther abdestilliert. Es hinterließ ein gelblich-weißer halbfester Rückstand von 98 g. Zu diesem wurde auf dem siedenden Wasserbad heißes Wasser hinzugegeben und dieses dann zur Entfernung des nicht umgesetzten Formaldehyds bei 10–40 mm abdestilliert. Beim Zufließen des Wassers fiel zunächst Benzpinakon als weißer, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde heiß abfiltriert (trocken 34 g). Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol 186°.

Die Wasserdampfdestillation wurde so lange fortgesetzt, bis Fuchsin-schweflige Säure das Destillat nicht mehr violett färbte und in dem Rückstand kein Geruch nach Formaldehyd mehr wahrzunehmen war.

Um nicht umgesetztes Benzophenon zu entfernen, wurde die wäßr. Rückstandslösung mit Benzol durchgeschüttelt und die Benzollösung abgetrennt. Dann wurde das Wasser möglichst abgedampft, der gelbe dickflüssige Rückstand in Aceton aufgenommen und diese Lösung mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Acetons betrug der Rückstand 53.2 g. Nach einigem Stehenlassen krystallisierte darin eine Verbindung aus. Wegen der sirupösen Konsistenz des flüssigen Teils und der gleichartigen Löslichkeit

beider Teile in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, Alkohol, Essigester, war eine genaue Abtrennung nicht möglich. Deshalb wurde das gesamte Rohöl im Hochvak. bei 0.3 mm in einem Mehrkugelskolben mit Claisen-Ansatz destilliert.

1) Sdp._{0.3} 75—85°: 20.1 g; 2) Sdp._{0.3} 85—120°: 5.3 g; 3) Sdp._{0.3} 125—140°: 0.4 g. Im Kolben verblieben 27 g eines braunen zähflüssigen Rückstandes, der langsam fest wurde.

Die Fraktion 2 wurde bei 0.3 mm nochmals fraktioniert: 1) Sdp._{0.3} 78—85°: 3.5 g; 2) Sdp._{0.3} 85—125°: 0.8 g; fester Rückstand: 1 g.

Die beiden Fraktionen 1 wurden vereinigt. Das Öl mischt sich leicht mit Wasser, ist schwach gelblich, schmeckt schwach süß und reagiert sofort mit Fehlingscher Lösung in der Kälte. Ebenso wurden die beiden festen Rückstände und die festgewordene Fraktion 3 vereinigt. Die Fraktion 2 der 2. Destillation (85—125°: 0.8 g) stellt eine Mischung von öligem und festem Produkt dar, die nicht weiter getrennt wurde. Die Ausbeute an Öl vom Sdp._{0.3} 75—85° beträgt also 23.6 g, die Ausbeute an höher siedenden Reaktionsprodukten 28.8 g.

III) Aufklärung der Reaktionsprodukte.

1) Identifizierung des festen Reaktionsproduktes (Pentaglycerin) (H. Kehlen).

Der feste braune Destillationsrückstand wurde destilliert. Es gingen bei 0.5 mm zwischen 140° und 150° 15.4 g einer Flüssigkeit über, die rasch zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Im Kolben blieben 13 g braunes Harz. Der krystallisierte Stoff ist leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, unlöslich in Äther, schmeckt süß und gibt keine Aldehyd- oder Keton-Reaktion. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton wurden prismatische Nadeln von Pentaglycerin¹⁷⁾ erhalten. Schmp. 201°.

5.618 mg Sbst.: 10.313 mg CO₂, 5.100 mg H₂O.

C₅H₁₂O₃. Ber. C 50.00, H 10.00. Gef. C 50.08, H 10.16.

Triacetat des Pentaglycerins: 1 g wurde mit 1.5 g Natriumacetat und 4 g Essigsäureanhydrid 3 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Wasser gelinde erwärmt, mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherextrakt lieferte bei 15 mm: 0.255 g Vorlauf, 0.880 g farbloses Hauptprodukt, Sdp.₁₅ 161—162°, und 0.100 g Rückstand.

0.1667 g Sbst.: 0.3261 g CO₂, 0.1136 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₆. Ber. C 53.66, H 7.32. Gef. C 53.35, H 7.62.

Verhalten des Pentaglycerins gegen Bleitetraacetat¹⁷⁾.

Es wurde eine Bleitetraacetatlösung in Eisessig hergestellt. 10 ccm dieser Lösung verbr. 13.5 ccm n/10-Thiosulfat.

1) Zu 0.0568 g Pentaglycerin wurden 20 ccm obiger Bleiacetatlösung und 10 ccm Eisessig zugesetzt. Nach 18-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurden verbr. 26.65 ccm n/10-Thiosulfat statt 27.0 ccm n/10-Thiosulfat.

2) 0.0500 g Pentaglycerin + 20 ccm Bleitetraacetatlösung verbr. nach 30-stdg. Stehenlassen 25.35 ccm n/10-Thiosulfat statt 27.0 ccm.

¹⁷⁾ Criegee, B. 64, 260 [1931].

Es konnte also auch bei der abnorm langen Einwirkung in 2) kein erheblicher Verbrauch an Bleitetraacetatlösung festgestellt werden, so daß eine Beimengung eines 1,2-Glykols nicht in Frage kommt. Diese Feststellung war wichtig wegen der möglichen Anwesenheit von zuckerartigen Photopolymerisaten des Formaldehyds.

2) Identifizierung des öligen Reaktionsproduktes (β -Methyltrimethylenglykol) (H. Hahn).

Versuche zur Gewinnung eines kristallisierten Benzoyl-Derivates mißlingen.

Bis-*m*-nitrobenzoyl-Produkt: Der Versuch einer Behandlung mit *m*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin blieb erfolglos. Dagegen gelang die Benzoylierung mit *m*-Nitro-benzoylchlorid und 10-proz. Natronlauge bei Wasserbadtemperatur¹⁸⁾. Das *m*-Nitro-benzoyl-Produkt, aus dem Reaktionsgemisch ausgeäthert und 4-mal aus Alkohol umkristallisiert, zeigte den Schmp. 116° (unkorr.) konstant (zugespitzte Prismen). Ausb. 1.4 g aus 1 g Öl.

5.254 mg Sbst.: 10.750 mg CO₂, 1.998 mg H₂O. — 4.640 mg Sbst.: 0.196 ccm (20°, 749 mm).

C₁₈H₁₆O₈N₂. Ber. C 55.65, H 4.16, N 7.22. Gef. C 55.80, H 4.26, N 7.32.

Um zu entscheiden, ob die Grundverbindung 4 oder 6 Kohlenstoffatome enthält, wurde eine Molekulargewichts-Bestimmung des *m*-Nitro-benzoyl-Produktes ausgeführt.

19.393 mg Sbst. in 14.53 g Benzol: $\Delta = 0.036^\circ$.

C₁₈H₁₆O₈N₂. Ber. Mol.-Gew. 388. Gef. Mol.-Gew. 402.

Die ölige Stammsubstanz hat also die Bruttoformel C₄H₁₀O₂ und enthält 2 Oxygruppen. Zur Reindarstellung wurde das Öl acetyliert und wieder verseift.

Acetylierung und Reinigung des Öls vom Sdp._{0.3} 75—85°: 6 g Öl wurden mit 140 g Pyridin und 20 g Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehengelassen. Dann wurden das überschüssige Essigsäureanhydrid und Pyridin im Vak. abgedampft und das zurückgebliebene Acetylprodukt im Hochvak. destilliert. Unter 0.5 mm wurden 3 Fraktionen erhalten: 1) Vorlauf bis 58°: 1.4 g; 2) Sdp._{0.5} 58—65°: 6.5 g; 3) Sdp._{0.5} 65—95°: 0.9 g.

Die Fraktion 2 wurde dann noch im Hochvak. fraktioniert. Es gingen innerhalb 61—63°/0.5 mm 4 g einer angenehm esterartig riechenden Flüssigkeit über. Die Diacetylverbindung hat die Summenformel C₈H₁₄O₄.

3.878 mg Sbst.: 7.908 mg CO₂, 2.757 mg H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 55.61, H 7.96.

3.4953 g der Acetylverbindung wurden mit 46.75 ccm 1-*n*. methylalkohol. Kalilauge 1 Stde. unter Einleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzt. Verbr. 39.05 ccm *n*-KOH = 2.343 g gebildete Essigsäure. Ber. für 2 Acetylgruppen 2.410 g Essigsäure.

Aus der neutralisierten Lösung vom Verseifungsversuch wurde der Methylalkohol abgedampft und die wäßr. Lösung nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natrium-

¹⁸⁾ Hänggi, Helv. chim. Acta 4, 23 [1921].

sulfat und Abdampfen des Essigesters gingen bei 75—76°/0.3 mm 1.1 g farbloses Öl über.

4.360 mg Subst.: 8.500 mg CO₂, 4.320 mg H₂O.

β-Methyl-trimethylenglykol C₄H₁₀O₂. Ber. C 53.28, H 11.19. Gef. C 53.17, H 11.02.

d₄²⁰ 1.0273; n_D⁴ 1.44992. Ber. Mol.-Refr. 23.54. Gef. Mol.-Refr. 23.72.

200 ccm reine Bleitetraacetatlösung machten eine Jodmenge frei, welche 23.6 ccm n/10-Thiosulfat entsprach. Nach Zugabe von 0.066 g Öl und 20-stdg. Stehenlassen war die verbrauchte Thiosulfatmenge 23.2 ccm. Es trat also kein wesentlicher Verbrauch an Bleitetraacetatlösung ein, womit die Abwesenheit eines 1.2-Glykols erwiesen ist.

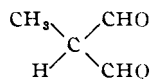
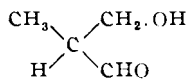
Oxydation des gereinigten Methyl-trimethylenglykols mit Salpetersäure zu Methylmalonsäure: 1 g Öl wurde in 60 ccm 5-proz. Salpetersäure gelöst. Nach einigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur trat Reaktion ein unter langsamer Entwicklung brauner Dämpfe. Die wäßr. Reaktionsmischung wurde dann genau auf Kongo neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und 4-mal mit dem gleichen Vol. Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Essigester-Petroläther-Mischung umkrystallisiert. Ausb. an reinem Produkt 0.35 g. Schmp. nach 3-maligem Umkrystallisieren 128°, übereinstimmend mit einem synthetischen Präparat (Methylmalonsäure nach Lit. schwankend 120—135°). Stark sauer reagierende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Benzol.

4.570 mg Subst.: 6.813 mg CO₂, 2.088 mg H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.86, H 5.12. Gef. C 40.94, H 5.11.

3) Untersuchung des reduzierenden Anteils in Öl und Wasserdampfdestillat.

Das Öl vom Sdp._{0.3} 75—85° reduziert sofort in der Kälte Fehlingsche Lösung. Man könnte daran denken, daß es als letzte Zwischenstufe (s. o.) von der Darstellung noch 2-Methyl-3-oxy-propionaldehyd enthält, der allenfalls auch noch in Methylmalon-dialdehyd hätte übergehen können.



Gegen die Anwesenheit des letzteren sprach das Fehlen jeglicher Eisenchlorid-Reaktion, die dieser β-Dialdehyd als Oxymethylenverbindung hätte geben sollen. Trotzdem wurde mit Dinitrophenylhydrazin ein Dihydrazon erhalten, das dem Methylmalon-dialdehyd entspricht und in einer früheren Arbeit¹⁹⁾ auch diesem Aldehyd zugeordnet wurde. Die Ausbeute an diesem Dihydrazon betrug aus 5 g Öl 2.6 g; eine Titration des Aldehyds nach Willstätter-Schudel mit Hypojodit ergab die Anwesenheit von 10.5% davon im Öl, was mit der aus dem Dihydrazon errechneten Menge gut übereinstimmen würde. Eine Anreicherung durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Vak. gelang nicht. Der Methylmalon-dialdehyd ist noch nicht in Substanz isoliert worden und ist wohl sehr unbeständig. Es wäre auch erstaunlich, daß er nicht vollständig in das Wasserdampfdestillat übergeht. Auch könnte

¹⁹⁾ Hahn, Dissertat. Erlangen 1937 (D 29).

man mit Phenylhydrazin analog der Reaktion des Oxymethylenacetons mit Hydrazin²⁰⁾ eigentlich die Bildung eines Pyrazolderivates und nicht die eines Dihydrazons erwarten.

Diese Gründe veranlassen uns, das Tetranitrodihydrazon vom Methylglyoxal bzw. durch Osazonbildung vom Oxyaceton abzuleiten, was nach seinen Löslichkeiten, auch nach der blauvioletten Lösungsfarbe in alkohol. Kalilauge und seinem Habitus durchaus möglich ist. Der Schmelzpunkt wird bei dieser Verbindung so verschieden gefunden, daß er keine sichere Identifizierung ermöglicht. Beim obigen Dihydrazon fanden wir stets 297°, früher bei anderer Darstellung des Methylglyoxal-osazons²¹⁾ 312° und 286°. Auch die Analyse erlaubt keine unbedingt sichere Entscheidung, da das Methylglyoxal-Derivat zwar um 1.38% niedrigere C-Werte hat, aber sehr leicht durch heftige Zersetzung zu hohe C-Werte und zu niedrige N-Werte liefert. So wäre es erklärlich, daß die von H. Hahn¹⁹⁾ beschriebenen Präparate wiederholt auf das Dihydrazon des Methyl-malondialdehyds stimmende Werte geliefert haben, während die später von Fr. Johne dargestellten auf Methylglyoxal-dihydrazon stimmten. Sie stammten allerdings aus einem Öl, das nach der Wasserdampfdestillation noch 8 Tage gestanden hatte, während Hahn sofort aufarbeitete. Eine restlose Klärung dieses Nebenproduktes konnte aus äußeren Gründen nicht mehr herbeigeführt werden.

Besonders stark für das Vorliegen von Oxyaceton — u. U. in dimolekularer oder Acetalform in dem Öl vom Sdp._{0,3} 75—85° — spricht die Auffindung von Oxyaceton bei der Wasserdampfdestillation, die zur Entfernung des polymeren Formaldehyds aus dem Öl immer durchgeführt wurde.

Das Wasserdampfdestillat riecht stechend nach Formaldehyd und wurde immer so lange aufgefangen, bis es mit Fuchsin-schwefliger Säure keine Violettfärbung mehr zeigte. Es verhält sich anders als reine Formaldehydlösung, da es mit Fehlingscher Lösung wie das Rohöl gelbes Kupferoxydul abscheidet. Mit Dinitrophenylhydrazin erhielt man wieder das obige Dihydrazon.

Zur Isolierung des reduzierenden Stoffs wurde versucht, zunächst kalt im Vak. das Wasser abzudampfen, wobei er aber immer mit überdestillierte. Schließlich wurde dann durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat, Ausäthern, Trocknen und Abdampfen des Äthers ein Rückstand erhalten, der bei 20 mm zwischen 35° und 53° übergang und bei nochmaliger Destillation eine Hauptfraktion vom Sdp.₂₀ 51—53° von folgenden Analysenwerten gab:

5.257 mg Sbst.: 9.422 mg CO₂, 4.111 mg H₂O.

C₃H₆O₂ (Oxyaceton). Ber. C 48.62, H 8.75. Gef. C 48.88, H 8.17.

Der Siedepunkt liegt für Oxyaceton etwas niedrig (Lit. 54°/18 mm), auch der H-Wert liegt zu niedrig. Trotzdem darf man annehmen, daß etwas verunreinigtes Oxyaceton vorlag; denn mit Dinitrophenylhydrazin entstand durch Osazonbildung das Dihydrazon des Methylglyoxals. Schmp. 308°, nach Umkrystallisieren aus Pyridin-Alkohol und 2-mal aus Chlorbenzol-Alkohol.

²⁰⁾ Nach v. Rothenburg entsteht dort 3-Methyl-pyrazol, B. 27, 955 [1894]; Journ. prakt. Chem. [2] 52, 49 [1895]; s. a. R. Hüttel, B. 74, 1826 [1941], wo der Übergang des Malondialdehyd-diphenylhydrazons in das 1-Phenyl-pyrazol angedeutet wird.

²¹⁾ Pummerer, Matthäus u. Socias-Viñals, B. 69, 180 [1936].

5.632 mg Sbst.: 8.525 mg CO₂, 1.269 mg H₂O. — 3.850 mg Sbst.: 0.860 ccm N (22°, 738 mm).

C₁₆H₁₂O₈N₈. Ber. C 41.65, H 2.80, N 25.93. Gef. C 41.28, H 2.51, N 25.10.

Wegen der Abweichungen vergl. Fußn. 21.

Das ausgeätherte Wasserdampfdestillat, das das Oxyaceton geliefert hatte, wurde nachträglich noch mit Dinitrophenylhydrazin behandelt und gab wieder das fast gleiche Dihydrizon wie auch oben das Öl mit den höheren Kohlenstoffwerten, die etwa dem Dihydrizon des Methylmalon-dialdehyds entsprechen. Schmp. aus Chlorbenzol-Alkohol (2-mal) 294°.

0.1202 g Sbst.: 0.1897 g CO₂, 0.0339 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₈N₈. Ber. C 43.03, H 3.16. Gef. C 43.38, H 3.09.

Von F. Johne wurden mehrere schonendste Versuche zur Oxydation von β-Methyl-trimethylen-glykol mit Chromsäure bei 0° durchgeführt, um vielleicht des Methylmalonaldehyds habhaft zu werden. Außer Ameisensäure, Formaldehyd und dem Osazon des Methylglyoxals hat sich keine definierte Verbindung nachweisen lassen. Das obige Osazon des Methylglyoxals wurde mit dem Schmp. 280—282° und den richtigen Analysenwerten erhalten. Mischprobe mit einem anderen von Dr. R. Meister gewonnenen Präparat vom Schmp. 279—280° gab 279°.

4) Bestimmung anderer Nebenprodukte bei der Belichtung, Herkunft des Wasserstoffs für unsere Reaktion.

Um zu prüfen, ob Wasserstoff durch Dehydrierung von Formaldehydhydrat für die Synthese unserer beiden verzweigten Alkohole zur Verfügung steht, wurde die Ätherlösung des Formaldehydhydrats vor und nach der Belichtung titriert. Die Zunahme des Säuregehaltes entsprach für 50 ccm Ätherlösung 1.93 ccm *n*/₁₀-NaOH oder 8.88 mg Ameisensäure, wenn man alle entstandene Säure als solche rechnet. Kohlensäure kommt nicht in Frage, wie in einem besonderen Versuch unter Durchleiten von Stickstoff mit vorgelegten Absorptionsapparaten ermittelt wurde; denn aus 500 ccm Ätherlösung wurden nur 3.8 mg CO₂ gefunden.

Auf 1 l Ätherlösung umgerechnet, ergibt der obige Titrationswert eine Menge von 0.1776 g Ameisensäure, das sind nicht ganz 0.004 Mol, die also auch nur eine entsprechende Menge Wasserstoff (2 H) liefern könnten, wenn sie durch Dehydrierung aus Formaldehydhydrat entstehen. Jedes Mol. Methyl-trimethylen-glykol²²⁾ und Pentaglycerin benötigt zu seiner Entstehung aber je 1 Mol. Wasserstoff. Aus 1 l Lösung entstehen 5.8 g des Glykols (Mol 90) und 2.8 g Pentaglycerin (Mol 120). Die erste Menge müßte also 0.129 g Wasserstoff, die zweite 0.047 g Wasserstoff bei der Entstehung verbrauchen. Dazu kommen noch 0.0465 g, die bei der Entstehung von 8.5 g Benzpinakon aus 10 g eingesetztem Benzophenon nötig sind, im ganzen also 0.222 g Wasserstoff, das sind 0.11 Mol H₂. Diese Menge ist 28-mal größer als das, was die entstandene Ameisensäure liefern könnte.

Wenn wir uns nach einer anderen Wasserstoffquelle umsehen, so kommt vor allem der Äther in Frage. Eine Dehydrierung zu Vinyläthyläther oder Divinyläther konnten wir nicht nachweisen, ungesättigte Fraktionen des Äthers waren nicht aufzufinden. Allerdings mögen die 13 g nicht näher

²²⁾ Wenn man bei Phase 3a Reduktionsspaltung annimmt. Andernfalls wird hier kein Wasserstoff verbraucht.

untersuchten braunen Rückstands nach dem Abdestillieren der mehrwertigen Alkohole (s. o.) wasserstoffärmere Kondensationsprodukte enthalten, die aber ebensogut auf Acetaldehyd als Zwischenprodukt zurückgehen können. Schon Ciamician und Silber¹⁵⁾ deuten an, daß sich bei der Belichtung von H-Acceptoren in Äther Acetaldehyd nur in Gegenwart von Feuchtigkeit nachweisen läßt. Wir haben daher einmal einen feuchten Formalin-Äther-Ansatz ohne Trocknung mit Natriumsulfat im Quarzgefäß an der Hanauer Lampe belichtet, um zu sehen, was an Acetaldehyd etwa auftritt. Wir trennten Formaldehyd und Acetaldehyd, soweit sie mit dem Äther abdestillierten, in üblicher Weise mit Methon nach Vorländer²³⁾ und konnten aus 1 l Ansatz 10.4 g Äthyliden-dimethon-anhydrid fassen, entsprechend 1.63 g Acetaldehyd. Diese hätten bei ihrer Entstehung aus Alkohol oder Äther 0.074 g Wasserstoff liefern können. Hier kommt man also schon eher an die oben benötigte Menge von 0.222 g heran; denn auch bei diesem Versuch wird ja der Acetaldehyd nicht restlos erfaßt, sondern teilweise zu Harzen verändert worden sein. So nehmen wir an, daß die Wasserstoffbeschaffung für den Aufbau unserer mehrwertigen, verzweigten Alkohole durch Dehydrierung von aus Äther gebildetem Alkohol, vielleicht z. Tl. auch durch direkte Dehydrierung von Äther gedeckt wird. Etwa gebildeter Vinyläthyläther könnte sofort hydrolytisch gespalten oder auch polymerisiert werden und sich so dem Nachweis entziehen.

IV) Belichtungsversuche mit Lösungen von Formaldehyd in normalem Dibutyläther (H. Hahn).

1) Herstellung, Belichtung und Aufarbeitung der Lösung: Die Ätherlösung wurde, wie unter I, 2 beschrieben, durch Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in gereinigten und getrockneten Dibutyläther hergestellt. 800 cm Dibutyläther enthielten 13.2 g Formaldehyd. Die Belichtung geschah ohne Zusatz von Benzophenon in einem Uviolglas kolben unter der Hanauer Ultraviolett-Lampe. Bei Beginn der Belichtung fiel ein Teil des Formaldehyds in polymerisierter Form als flockiger Niederschlag aus. Im Laufe der Belichtung löste sich dieser langsam wieder auf, weil er mit dem Dibutyläther in Reaktion trat. Nach einer Belichtungsdauer von 10 Tagen und Nächten war der polymere Formaldehyd vollständig aufgelöst, und weitere 1½ Tage danach wurde die Belichtung beendet.

Dann wurde der Dibutyläther auf dem Wasserbad bei Wasserstrahlvak. abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des nicht umgesetzten Formaldehyds mit Wasserdampf destilliert, bis das übergelassene Wasser keine Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure mehr zeigte. Das Rückstandswasser wurde möglichst vollständig abgedampft, der gelbbraune dickflüssige Rückstand mit trockenem Aceton aufgenommen und diese Lösung mit Natriumsulfat getrocknet.

2) Aufklärung der Reaktionsprodukte (β -Propyl-trimethylenglykol oder 1.1-Dimethylol-butan, VIII, und 1.1.1-Trimethylol-butan): Nach dem Abdampfen des Acetons aus der getrockneten Lösung betrug der gelbbraune, zähflüssige Rückstand 9.5 g. Er wurde im Kugelkolben bei 0.05 mm destilliert.

1) Sdp._{0.05} 73—95°: 0.4 g; 2) Sdp._{0.05} 95—108°: 4.7 g; 3) Sdp._{0.05} 108—141°: 1.3 g.

²³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 321 [1929].

Im Kolben blieb ein dickflüssiger Rückstand von 3 g, der trotz der hohen Badtemperatur und des niedrigen Druckes nicht mehr überdestilliert werden konnte.

Diacetyl-Verbindung von β -Propyl-trimethylenglykol: Von der Hauptfraktion 2 wurden 1.8 g mit 4.5 g Essigsäureanhydrid und 28 g Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und dann noch über Nacht stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisches ging die Hauptfraktion von 1.1 g bei 72—76°/0.05 mm über. Nochmals destilliert: Sdp._{0.05} 73—75°.

5.897 mg Sbst.: 12.775 mg CO₂, 4.470 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₄. Ber. C 59.36, H 8.97. Gef. C 59.08, H 8.48.

d₄¹⁹ 1.0201; n_D¹⁹ 1.43196.

C₁₀H₁₈O₄. Ber. Mol.-Refr. 51.45. Gef. Mol.-Refr. 51.36.

0.3470 g Acetylprodukt wurden mit 19.54 ccm $n_{1/2}$ -wäßr.-acetonischer (1:1)-NaOH 1 Stde. unter Einleiten von Stickstoff zum gelinden Sieden erhitzt. Verbr. 6.62 ccm $n_{1/2}$ -NaOH = 0.199 g gebildete Essigsäure. Ber. für 2 Acetylgruppen 0.206 g Essigsäure.

Mit dem Öl der Fraktion 2 (Sdp._{0.05} 95—108°) wurde eine Titration mit Bleitetraacetat nach Criegee ausgeführt: 20 ccm Bleitetraacetatlösung verbrauchten vor Zugabe des Öls 22.8 ccm n_{10} -Thiosulfat. Nach Zugabe von 0.072 g Öl und 20-stdg. Stehenlassen wurden 22.5 ccm n_{10} -Thiosulfat verbraucht. Es trat also praktisch kein Verbrauch an Bleitetraacetat ein, deshalb können die beiden Oxygruppen nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

0.6 g des Öls der Fraktion 2 (Sdp._{0.05} 95—108°) wurden zur Darstellung einer *m*-Nitro-benzoyl-Verbindung mit *m*-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt. Es entstand ein öliges Produkt, das weder für sich noch beim Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln in Kältemischung krystallisierte. Es ist denkbar, daß der Schmelzpunkt dieses *m*-Nitro-benzoyl-Produktes ziemlich niedrig liegt, denn der Schmelzpunkt des Methylesters der *m*-Nitro-benzoesäure liegt bei 78.5°, der des Äthylesters bei 47°, der ϵ -Amylester ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit. Ebenso dürfte der Ester von unserem Hexylenglykol einen niedrigen Schmelzpunkt haben.

Die Fraktion 2 des Rohöls (Sdp._{0.05} 95—108°) bei reagiert mit Fehlingscher Lösung in der Kälte. Sie gibt auch eine Fällung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung, die jedoch gegenüber der Fällung des Äthyläther-Öls verschwindend gering ist, so daß dieser aldehydische Bestandteil für den Reaktionsverlauf wenig wichtig erscheint.

Endlich wurde auch der dickflüssige Destillationsrückstand von 3 g untersucht, der dem bei der Belichtung von Äthyläther-Formaldehyd-Lösungen entstandenen Pentaglycerin entspricht. Es gelang nicht, ihn für sich oder durch Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln zur Krystallisation zu bringen. Deshalb wurde seine Identifizierung durch Acetylierung versucht: 1.5 g des Rückstandes wurden mit 2.5 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser erwärmt, dann mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvak. bei 0.1 mm Druck destilliert:

Vorlauf bis 136°: 0.3 g; 1. Fraktion 136—140°: 0.5 g (Hauptmenge bei 137—138°); 2. Fraktion 140—175°: 0.2 g (Anstieg ohne Haltepunkt); Rückstand 1.0 g.

Die Analyse der 1. Fraktion gab jedoch einen Kohlenstoffwert, der auf den C-Wert des vermuteten, dem Triacetat des Pentaglycerins homologen Triacetyl-Produktes (IX) sehr schlecht stimmte.

6.345 mg Sbst.: 13.575 mg CO₂, 4.468 mg H₂O.

C₁₃H₂₂O₆. Ber. C 56.77, H 8.09. Gef. C 58.24, H 7.88.

Dagegen lieferte die quantitative Verseifung einen Wert, der auf dieses Triacetyl-Produkt stimmte.

0.3782 g Sbst. spalteten 0.240 g Essigsäure ab. Ber. für die Abspaltung von 3 Acetylgruppen 0.248 g Essigsäure.

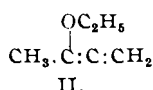
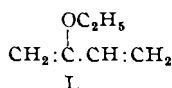
125. Hans Fiesselmann: Diensynthesen mit Oxyprenen, I. Mitteil.: Über 4-Methoxy-, 4-Äthoxy- und 4-Methoxy-1-methyl- Δ³-tetrahydrobenzaldehyd.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Juni 1942.)

Für die Synthese physiologisch interessanter Verbindungen benötigten wir hydrierte Benzaldehyde, die in der 4-Stellung eine Oxy-, Acyloxy- oder Alkoxygruppe tragen. Aus bestimmten, später dargelegten Gründen wandten wir uns den letztgenannten zu. Für den Aufbau dieser Verbindungen kommen hauptsächlich zwei Wege in Frage: einmal die Umsetzung von 4-Alkoxy-cyclohexylmagnesiumhalogeniden mit Orthoameisensäureester, eine Reaktion, die auf die analoge Darstellung des Hexahydrobenzaldehyds nach Sabatier und Mailhe¹⁾ zurückgeht; wir wählten den zweiten Weg, der durch die Diensynthese gegeben ist, nicht zuletzt weil er durch die Veränderung der Additionskomponenten es ermöglicht, eine Reihe von Verbindungen herzustellen, die wir ebenfalls für unsere synthetischen Versuche benötigten. Als Dienkomponenten kommen 2-Alkoxy-butadiene (Alkoxyprene) in Betracht.

Klebanski und Mitarbeiter²⁾ berichten, daß sie durch Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Monovinylacetylen bei 150° mit Quecksilberoxyd und BorIII-fluorid als Katalysator und ebenso auch ohne Katalysator 2-Äthoxy-butadien-(1.3) erhalten konnten. Über dieselbe Darstellungsmethode berichtet dann auch Rotenberg³⁾. Nach ihren Versuchangaben scheinen aber beide Autoren nicht 2-Äthoxy-butadien-(1.3) (I), sondern 2-Äthoxy-butadien-(3.4) (II) in Händen gehabt zu haben.



¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 343 [1904].

²⁾ Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [7] **1935**, 189 (C. **1935** II, 3844).

³⁾ Chem. Journ. Ser. A, Journ. allgem. Chem. **6** [68] 185 [1936] (C. **1936** II, 1895).