

**146. Ernst Hanschke: Zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion,
I. Mitteil.: Über die Umsetzung von Butadien mit Formaldehyd**

[Aus Gendorf (Obb.) eingegangen am 23. März 1955]

Die Umsetzung von wäßriger Formaldehydlösung mit überschüssigem Butadien in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure ergibt Δ^3 -Dihydropyran, 4-Vinyl-1.3-dioxan, 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal und ein Isomeres desselben. Die Struktur des 4-Vinyl-1.3-dioxans wird bewiesen.

Die Reaktion von Butadien mit Formaldehyd bei Gegenwart von sauren Agenzien ist von verschiedenen Autoren¹⁻⁷⁾ bearbeitet worden, wobei in allen Fällen ein Überschuß an Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure angewandt wurde. Wir haben uns früher *) ebenfalls mit dieser Reaktion beschäftigt, mit dem Ziel, die billige wäßrige Formaldehyd-Lösung mit einem Überschuß von Olefinen möglichst quantitativ umzusetzen, da eine Wiedergewinnung des nicht umgesetzten Formaldehyds aus der Reaktionsmischung technisch unrentabel ist.

Als Hauptprodukte werden bei der Reaktion von Butadien mit Formaldehyd Vinyldioxan und 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal gebildet, neben geringen Mengen Dihydropyran. Bei der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel für den Paraformaldehyd entstehen außerdem noch die Acetate der entsprechenden Glykole^{4, 5)}.

Dem aus 1 Mol. Butadien und 2 Moll. Formaldehyd entstehenden Kondensationsprodukt erteilen Dermer, Kohn und Nelson²⁾ die Struktur eines 4-Vinyl-1.3-dioxans (I), Friedrichsen³⁾ dagegen die eines 5-Vinyl-1.3-dioxans (II) zu, ohne irgend einen Strukturbeweis zu erbringen. Wir legten die Struktur dieser Verbindung im Sinne der Formel I fest: Durch Hydrierung mittels Raney-Nickels wurde das Vinyldioxan in 4-Äthyl-1.3-dioxan und dieses durch Methanolyse in Pentandiol-(1.3) übergeführt. Veresterung des Glykols mit Bromwasserstoff, Umsetzung des Dibromids mit Kaliumcyanid und Verseifung des Dinitrils ergab α -Äthylglutarsäure, deren Monoanilid mit einem anderweitig hergestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Gegen die Annahme, daß das Vinyldioxan ein Isomerengemisch sei und die aus etwa vorhandenem 5-Vinyl-1.3-dioxan entstandene β -Äthylglutarsäure bei der Aufarbeitung entgangen wäre, spricht der konstante Siedepunkt des Vinyldioxans sowie die Erfahrung, daß bei der Prinsschen Reaktion

1) W. F. Gresham u. W. E. Grisby, Amer. Pat. 2493964; C. 1952, 3903.

2) O. C. Dermer, L. Kohn u. W. J. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5869 [1951].

3) W. Friedrichsen, Dtsch. Bundes-Pat. 800298; C. 1951 II, 1064.

4) S. Olsen, Acta. chem. scand. **5**, 1326 [1951].

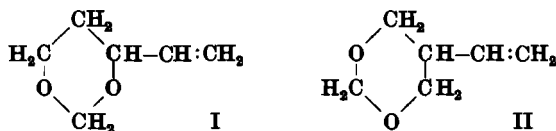
5) S. Olsen u. Mitarbb., Acta. chem. scand. **6**, 859 [1952].

6) O. C. Dermer u. J. J. Hawkins, Amer. Pat. 2524777; C. 1951 II, 1358.

7) K. Auwers u. A. W. Titherley, Liebigs Ann. Chem. **292**, 213 [1896].

*) Die Reaktion wurde von uns in den Jahren 1943–1944 bearbeitet. Die Veröffentlichung dieser Arbeit geschieht im Zusammenhang mit den beiden folgenden Mitteilungen. Die Mitteilungen I–III wurden in den Chemischen Werken Buna durchgeführt.

sich der Formaldehyd an die endständige Doppelbindung stets unter Verlängerung der Kohlenstoffkette anlagert.



Das zweite Reaktionsprodukt, 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal (III), kann auf zwei Wegen entstehen:

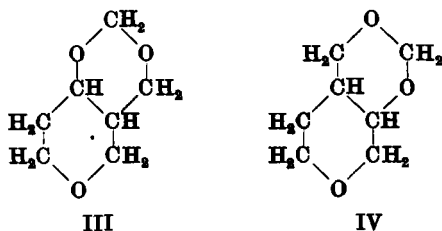
Durch Anlagerung von Formaldehyd an Δ^3 -Dihydropyran oder an Penten-(4)-diol-(1.3). Ersteres findet sich unter den niedrigsiedenden Reaktionsprodukten und verdankt seine Entstehung der Anlagerung von 1 Mol. Formaldehyd an Butadien, wahrscheinlich in 1.4-Stellung, letzteres der Anlagerung von Formaldehydhydrat in 1.2-Stellung oder der Hydrolyse von 4-Vinyl-1.3-dioxan.

Friedrichsen nahm Dihydropyran als Zwischenprodukt an, und Olsen konnte beweisen, daß durch Umsetzung mit Paraformaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure sowohl Dihydropyran als auch die Diacetate des Penten-(2)-diols-(1.5) und des Penten-(4)-diols-(1.3) in das Diacetat des 3-Methylol-tetrahydropyrans-(4) übergehen.

Wir konnten durch Umsetzung mit schwefelsaurer wäßriger Formaldehydlösung Dihydropyran nur mit mäßiger, Penten-(4)-diol-(1.3) mit guter Ausbeute in das cyclische Formal des 3-Methylol-tetrahydropyrans-(4) überführen. Letzteres wurde aus 4-Vinyl-1.3-dioxan nur in sehr geringer Menge erhalten. Diese Ergebnisse sprechen für eine primäre Anlagerung von Formaldehydhydrat in 1.2-Stellung. Das dadurch gebildete Penten-(4)-diol-(1.3) geht durch Umsetzung mit 1 Mol. Formaldehyd in 4-Vinyl-1.3-dioxan und daneben durch Umsetzung mit 2 Moll. Formaldehyd in 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal über.

Den Strukturbeweis für das 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal (III) erbrachte Olsen⁴⁾ durch dessen Überführung in Dihydrodesoxyapatulinsäure.

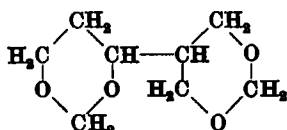
Bei der Anlagerung von Formaldehyd an Dihydropyran können 2 strukturisomere Verbindungen (III bzw. IV) entstehen:



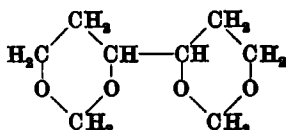
Hierauf haben bereits Gresham und Grisby¹⁾ sowie Olsen⁵⁾ hingewiesen, ohne jedoch ein Isomeres zu isolieren.

Es gelang uns, aus den zwischen dem 4-Vinyl-1.3-dioxan und dem 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal übergehenden Fraktionen in geringer Menge ein flüssiges Formal zu erhalten, welches das 4-Methylol-tetrahydropyranol-(3)-formal oder ein Stereoisomeres eines der beiden Formale (III bzw. IV) sein könnte. Das durch Spaltung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin daraus hergestellte Glykol gab ein in Methanol leicht lösliches Bis-[4-nitro-benzoat] vom Schmp. 129–130°, während das schwerlösliche Bis-[4-nitro-benzoat] des 3-Methylol-tetrahydropyranols-(4) bei 154–155° schmolz.

Bei der Umsetzung von 4-Vinyl-1.3-dioxan mit wäßriger Formaldehydlösung konnte aus dem Reaktionsprodukt nur in sehr geringer Menge eine Verbindung vom Schmp. 147–148° erhalten werden, welche Olsen⁴⁾ direkt aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Butadien mit Formaldehyd isoliert hat. Er erteilt dieser Verbindung die Strukturformel V zu, während wir der Formulierung nach VI aus den bereits erwähnten Gründen den Vorzug geben.



V



VI

Die Destillationsrückstände des 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formals bestehen im wesentlichen aus einem Glykologemisch, aus welchem 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4) isoliert und durch Misch-Schmelzpunkt des Bis-[4-nitro-benzoates] sowie als cyclisches Formal identifiziert wurde.

Verlängerung der Reaktionszeit erhöht den Anteil an Glykolen. In einem Versuch mit einer Reaktionsdauer von 40 Stdn. wurden nur wasserlösliche Produkte erhalten.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Butadien mit Formaldehyd

1. Versuch: 19 kg 30-proz. Formaldehydlösung, 2,6 kg konz. Schwefelsäure und 18 l flüss. Butadien wurden in einem emaillierten Rührautoklaven 6 Stdn. bei 80° gerührt; nach dem Erkalten wurde die zur Neutralisation nötige Menge 50-proz. Natronlauge eingedrückt, wieder abgekühlt und nach dem Abstellen des Rührers langsam entspannt. Das dadurch im Reaktionsprodukt gelöst bleibende Butadien erleichtert die Aufarbeitung, da dann die obere Ölschicht des Reaktionsproduktes weniger Wasser enthält. Die untere wäßrige Schicht wurde im Perforator mit Äther extrahiert und der Rückstand des Extraktes mit der mit Kaliumcarbonat getrockneten Ölschicht zusammen fraktioniert. Dabei wurden erhalten:

382 g (2.4%)*) Dihydropyran, 1539 g (14.2%) 4-Vinyl-1.3-dioxan, 1143 g (12.6%) 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal, 857 g Zwischenfraktion (Sdp. 145–105°/15 Torr) und 857 g Rückstand (Glykole).

*) Die eingeklammerten Zahlen sind Ausbeute in % d.Th., bez. auf Formaldehyd.

Konstanten der Reaktionsprodukte:

Δ^3 -Dihydropyran: Sdp.₇₅₀ 92–93°, d_4^{20} 0.9354, n_D^{20} 1.4475

4-Vinyl-1.3-dioxan: Sdp.₇₆₁ 142–143°, d_4^{20} 0.9893, n_D^{20} 1.4440

3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal: Schmp. 55–56° (Methylcyclohexan), Sdp.₁₂ 110°.

2. Versuch: 4 kg 30-proz. Formaldehydlösung, 600 g 36-proz. Salzsäure und 1.6 l flüss. Butadien wurden 1 Stde. bei 80° gerührt und wie zuvor aufgearbeitet. Erhalten wurden: 152 g (3.8%) Dihydropyran, 532 g (23.3%) 4-Vinyl-1.3-dioxan, 639 g (33.2%) 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal neben 140 g Zwischenfraktion und Rückstand.

3. Versuch: Nach den Angaben des Dtsch. Bundes-Pat. 800298³). Die Vorschrift wurde insofern abgeändert, als das Reaktionsprodukt nach dem Neutralisieren mit Natronlauge noch mit gasförmigem Ammoniak behandelt wurde, um den nicht umgesetzten Formaldehyd zu binden (bei einem Vorversuch verstopften sich laufend die Kolonnen durch Polymerisation des überschüssigen gelösten Formaldehyds). Erhalten wurden 105 g (3.4%) Dihydropyran, 326 g (15.3%) 4-Vinyl-1.3-dioxan, 218 g (12.2%) 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal, 146 g Zwischenfraktion und 254 g Rückstand.

4-Äthyl-1.3-dioxan: 228 g (2 Mol) 4-Vinyl-1.3-dioxan wurden mit 1 g Raney-Nickel in einer V2A-Drehbombe bei 100° und 100 atü Wasserstoff hydriert. Nach Fraktionierung über Natrium wurden 221 g (95.3% d. Th.) 4-Äthyl-1.3-dioxan erhalten: Sdp.₇₅₀ 138°, d_4^{20} 0.9562, n_D^{20} 1.4242.

Pentandiol-(1.3): 200 g 4-Äthyl-1.3-dioxan wurden mit 700 ccm Wasser, 700 ccm Methanol und 50 g 95-proz. Schwefelsäure umacetalisiert. Ausbeute an Methylal: 102 g (66.9% d. Th.). Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge wurde im Perforator mit Äther extrahiert. Durch Destillation des Extraktes konnten 108.7 g (60.8% d. Th.) Pentandiol-(1.3) erhalten werden: Sdp.₁₆ 120–122°, d_4^{20} 0.9863, n_D^{20} 1.4659; Bis-4-nitrobenzoat: Schmp. 89° (aus verd. Methanol).

1.3-Dibrom-pentan: Durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in das auf 110° erhitzte Glykol und anschließende Fraktionierung wurden 179.6 g (75.1% d. Th.) des Dibromids gewonnen: Sdp.₁₁ 75–77°, d_4^{20} 1.613, n_D^{20} 1.4992.

α -Äthylglutarsäure-dinitril: 152 g Kaliumcyanid wurden in einem Gemisch aus 500 ccm Alkohol und 250 ccm Wasser gelöst, in die siedende Lösung unter Rühren 179.6 g 1.3-Dibrom-pentan getropft und noch 5 Stdn. gerührt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgefallenen Kaliumbromid abfiltriert und der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Ätherextraktion und anschließende Fraktionierung ergaben 67.6 g (71.0% d. Th.) α -Äthylglutarsäure-dinitril: Sdp._{0.4} 110°, d_4^{20} 0.9531, n_D^{20} 1.4410.

α -Äthylglutarsäure: 30.5 g des α -Äthylglutarsäure-dinitrils wurden durch Kochen mit Natronlauge verseift, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Extrakt hinterließ 28.7 g (71.7% d. Th.) der Säure, welche nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

α -Äthylglutarsäure-monoanilid: 2 g der öligen Säure wurden mit 50 ccm Acetanhydrid gekocht und das überschüssige Anhydrid mit der gebildeten Essigsäure i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und mit 4 g Anilin versetzt. Über Nacht hatten sich reichlich Kristalle abgeschieden, welche aus Toluol umkristallisiert wurden. Der Schmp. lag bei 153–154°, der Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege⁷) hergestellten Präparat vom gleichen Schmp. zeigte keine Depression.

3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal aus Dihydropyran: 1 kg 30-proz. Formaldehydlösung, 200 g 95-proz. Schwefelsäure und 210 g Δ^3 -Dihydropyran wurden 3 Stdn. bei 80° gerührt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und im Perforator mit Äther extrahiert. Aus dem mit Kaliumcarbonat getrockneten Extrakt wurden durch Destillation 51 g Dihydropyran zurückgewonnen. An Reaktionsprodukten wurden erhalten: 34.7 g des cyclischen Formals vom Schmp. 55–56°, entspr. 9.7% d. Th., bez. auf eingesetztes, bzw. 16.5% d. Th., bez. auf umgesetztes Dihydropyran, 25.8 g Zwischenfraktion und 47.2 g Rückstand. Aus dem Rückstand war kein kristallisierendes 4-Nitrobenzoat zu erhalten.

Penten-(4)-diol-(1.3): 500 g 4-Vinyl-1.3-dioxan wurden mit 1500 g Methanol, 1500 g Wasser und 200 g 95-proz. Schwefelsäure langsam erhitzt, wobei 320 g (84.2% d. Th.) Methylal übergangen. Nach Neutralisation des Rückstandes mit Natronlauge und Extraktion mit Äther konnten aus dem mit Kaliumcarbonat getrockneten Extrakt 200 g (47.4% d. Th.) Penten-(4)-diol-(1.3) erhalten werden: Sdp.₁₀ 106–109°, d_4^{20} 0.9863, n_D^{20} 1.4621.

3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal aus Penten-(4)-diol-(1.3): Eine Mischung von 100 g des Glykols, 800 g 30-proz. Formaldehydlösung und 100 g 95-proz. Schwefelsäure wurde 6 Stdn. auf 80° erhitzt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und im Perforator mit Äther extrahiert. Aus dem mit Kaliumcarbonat getrockneten Extrakt konnten durch Destillation erhalten werden: 60 g 4-Vinyl-1.3-dioxan, 22.5 g 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal vom Schmp. 55–56° und 21.8 g nicht umgesetztes Glykol. Zieht man die dem Vinyldioxan entsprechende Menge Glykol und das Wiedergewonnene von der eingesetzten Menge ab, so verbleiben für die Umsetzung zum Pyranderivat III nur 24.2 g Glykol. Daraus errechnet sich eine Ausbeute von 67.2% d. Theorie.

4-Methylol-tetrahydropyranol-(3)-formal(?): Aus 2130 g Zwischenfraktion (Sdp. 145–105°/15 Torr) konnten durch 4malige Fraktionierung und Ausfrieren noch 265 g krist. 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal abgetrennt werden. Die bei 20 Torr zwischen 93° und 112° übergehenden Fraktionen wurden zur Entfernung von ungesättigten Verbindungen mit Brom in Chloroform versetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfand. Nach Fraktionierung und 24stdg. Behandlung des Destillates mit Kaliumhydroxyd wurde vom Bodensatz (KBr und KOH) abgegossen und letzterer mit Methylcyclohexan nachgewaschen, die Waschflüssigkeit mit dem Dekantat vereinigt und 6 Stdn. unter Rühren mit Natrium gekocht. Die Fraktionierung ergab nochmals 161 g 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal. Erneute Fraktionierung lieferte 283 g einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich auch durch Tiefkühlung keine Kristalle mehr abschieden: Sdp.₈ 83–84°, d_4^{20} 1.1579, n_D^{20} 1.4734.

$C_7H_{12}O_3$ (144.2) Ber. C 58.32 H 8.39 Gef. C 58.22 H 8.24

4-Methylol-tetrahydropyranol-(3)(?): 60 g des Formals vom Sdp.₈ 83–84° wurden unter Rühren zu einer auf 80° erhitzten Suspension von 70 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 500 g 10-proz. Schwefelsäure zugetropft. Hierbei schieden sich 82 g Formaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazin ab (Schmp. 166° aus Methylcyclohexan). Das Filtrat wurde mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft und der Salzurückstand mit Alkohol ausgezogen, der Extrakt eingengt und der Rückstand fraktioniert. Neben 15.1 g Vorlauf und Rückstand wurden 25.5 g (46.3% d. Th.) Diol erhalten: Sdp._{0.08} 127°, d_4^{20} 1.1762, n_D^{20} 1.4872; Bis-4-nitrobenzoat: Schmp. 129–130° (aus Methanol).

$C_{20}H_{18}O_9N_2$ (430.4) Ber. N 6.50 Gef. N 6.50

3-Methylol-tetrahydropyranol-(4): Durch Methanolyse des Formals III mit 2-proz. Salzsäure erhält man die Verbindung in einer Ausbeute von 83% d. Th., durch hydrierende Spaltung über einem Cu-Cr-Ni-Kontakt in Gegenwart von wenig Phosphorsäure in methanolisch-wässriger Lösung bei 220° und 300 atü Wasserstoff in ca. 20-proz. Ausbeute. Das durch Methanolyse erhaltene Diol zeigte folgende Konstanten: Sdp.₁ 147°, d_4^{25} 1.176, n_D^{20} 1.4884.

Aus 835 g Destillationsrückstand der Umsetzung von Butadien mit Formaldehyd wurden durch Fraktionierung 308 g des Diols erhalten: Sdp._{0.01} 118–126°, d_4^{20} 1.1436, n_D^{20} 1.4817. Die Identität beider Glykole wurde durch die Schmelz- und Misch-Schmp. des Formals und des Bis-4-nitrobenzoates sichergestellt.

Bis-4-nitrobenzoat: Schmp. 154–155° (aus Äthylacetat).

Diacetat: Schmp. 44.5° (aus Methylcyclohexan + Toluol), d_4^{20} 1.144 (unterkühlt!).

Dibenzoat: Schmp. 65.5° (aus Methylcyclohexan + Toluol).

Cyclisches Sulfit*): Durch Umsetzung des Glykols mit Thionylchlorid in Pyridin; Sdp._{0.2} 80–82°, d_4^{20} 1.356, n_D^{20} 1.4905.

*) Diese Verbindung wurde bei Versuchen, das Glykol über das Chlorhydrin in die Dihydrodesoxyapatulinsäure überzuführen, hergestellt.

Umsetzung von 4-Vinyl-1,3-dioxan mit Formaldehyd: 1140 g 4-Vinyl-1,3-dioxan wurden mit 2000 g 30-proz. Formaldehydlösung und 200 g 95-proz. Schwefelsäure 8 Stdn. bei 80° gerührt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und die wäßrige Schicht im Perforator mit Äther extrahiert. Der Rückstand des mit Kaliumcarbonat getrockneten Extraktes wurde mit der ebenfalls getrockneten Acetalschicht zusammen fraktioniert. Das Reaktionsprodukt bestand zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial neben nur 215 g höhersiedenden Verbindungen. Aus dem bei 18 Torr zwischen 130° und 150° übergehenden Destillat konnten 1,6 g einer krist. Substanz erhalten werden**), Schmp. 147–148° (aus Methylcyclohexan). Aus den Fraktionen vom Sdp.₁₈ 100–120° wurden durch Ausfrieren 23,8 g (1,6% d.Th.) 3-Methylol-tetrahydropyranol-(4)-formal erhalten; Schmp. 55–56° (aus Methylcyclohexan).

147. Ernst Hanschke: Zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion, II. Mitteil.¹⁾: Über die Umsetzung von Butylen mit Formaldehyd

[Aus Gendorf (Obb.) eingegangen am 23. März 1955]

Bei der Umsetzung eines Gemisches aus Buten-(1) und Buten-(2) mit wäßriger Formaldehydlösung reagiert vorzugsweise Buten-(2) unter Bildung von 4,5-Dimethyl-1,3-dioxan und 3-Methyl-tetrahydropyranol-(4). Die Struktur beider Verbindungen wird bewiesen. Unter den Nebenprodukten wurde 2-Methyl-tetrahydrofuran gefunden.

Nach einem Patent²⁾ entstehen bei der Umsetzung von Buten-(2) und anderen Olefinen mit Trioxymethylen in Eisessig-Schwefelsäure die Diacetate zweiwertiger Alkohole. Wie in der I. Mitteil. wurde wäßrige Formaldehydlösung mit einem Überschuß von Butylen umgesetzt und die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Dioxanderivates ermittelt. Es wurde ein techn. Butylengemisch angewandt, wie es bei der Hydrierung von Acetylen zu Äthylen anfällt. Dieses enthält ca. 53–54% Buten-(2); der Rest besteht aus Buten-(1), neben ca. 1% Isobutylen, 2–3% Butadien und etwas Hexen. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und Temperaturen zwischen 70° und 120° unter Variierung der Reaktionszeit untersucht (Versuche 1–3). Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des 1,3-Dioxan-Derivates waren folgende: Anwendung von ca. 20% Schwefelsäure, bez. auf Formaldehydlösung, Temperaturen von 80–90° und eine Reaktionsdauer von ca. 3 Stunden. Bei kontinuierlichen Versuchen in einem mit Raschig-Ringen gefüllten verbleiten Turm, wobei die Reaktionskomponenten von unten eingeführt wurden, erhielten wir bei 90° und einer Schwefelsäurekonzentration von ca. 12% die besten Resultate. Mit steigender Temperatur sinkt die Ausbeute an 1,3-Dioxan, während die höhersiedenden Verbindungen hierbei bevorzugt gebildet werden. Unter diesen Bedingungen wird der Formaldehyd fast vollständig umgesetzt. Bemerkenswert ist, daß das Buten-(1) nicht nachweisbar reagiert und sich im zurückgewonnenen Butylen anreichert.

Das bei der Reaktion erhaltene Rohprodukt wurde nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Natronlauge als obere Schicht abgetrennt, getrocknet und in folgende Fraktionen zerlegt:

**) vermutlich VI. ¹⁾ I. Mitteil.: E. Hanschke, Chem. Ber. 88, 1043 [1955].

²⁾ Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Franz. Pat. 717712; C. 1932 II, 771.