

und vom Pentatrien-(1.2.4) unterscheiden¹⁰⁾. Aus dem Vorhergesagten folgt, daß das von HERBERTZ¹¹⁾ gebrauchte und von V. GRIGNARD und Mitarbb.⁸⁾ beschriebene Penten-(1)-in-(4) nicht die ihm zugeschriebene Konstitution hatte; das daraus bereitete „2-Methyl-hepten-(6)-in-(3)-ol-(2)“ kann also nicht dazu dienen, aus dem Tiefkühlkondensat des Lichtbogenacetylens isoliertes und in analoger Weise umgewandeltes Penten-(1)-in-(4) zu identifizieren.

HERBERTZ erhielt bei der Kondensation des Methylacetylens mit Methyläthylketon „das bisher unbekannte 3-Methyl-hexin-(4)-ol-(3)“ vom Sdp. 7 $49 - 50^\circ$ und n_D^{20} 1.4740 . IOSITCH und Mitarbb. fanden im Jahre 1910¹¹⁾ für diesen Alkohol den Sdp. bei 147° , während A. F. THOMPSON und C. MARGNETTI¹²⁾ als Sdp. $132 - 135^\circ$ und n_D^{25} 1.4308 anführen.

Wir sind uns der Tatsache, daß die von HERBERTZ¹³⁾ beschriebenen Untersuchungen vor vielen Jahren ausgeführt wurden, voll bewußt. Eine jetzt vorgenommene Veröffentlichung dieser Arbeiten dürfte aber nicht ohne Berücksichtigung und Erwähnung der in den letzten 20 Jahren in anderen Laboratorien gemachten Fortschritte erfolgen.

Die Berichtigung dieser Unstimmigkeiten erscheint uns angebracht, um einer Verwirrung in der Referatenliteratur vorzubeugen.

¹⁰⁾ E. R. H. JONES, H. H. LEE und M. C. WHITING, unveröffentlicht.

¹¹⁾ G. I. IOSITCH, CHOLOKHOF, ANDEREG und LEVINSON, Bull. Soc. chim. France [4] 8, 889 [1910].

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 573 [1942].

— — —

THEO HERBERTZ

Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von E. R. H. Jones und M. C. Whiting

(Eingegangen am 7. Oktober 1959)

1. *Pentadiin-(1.3)*: Angesichts des lange zurückliegenden Zeitpunktes¹⁾ läßt sich der Siedepunkt des damaligen Präparats nicht mehr nachprüfen. Offensichtlich enthielt es überwiegend die zugegebene Verbindung. Mehrfach wurden nämlich nach TH. HERBERTZ²⁾ hergestelltes Pentadiin-(1.3) sowie aus höhersiedenden Anteilen des Hülser Lichtbogenacetylens angereichertes Pentadiin-(1.3) mit Aceton zum gleichen 2-Methyl-heptadiin-(3.5)-ol-(2) vom Schmp. 46° kondensiert³⁾. Ein weiterer Strukturbeweis liegt darin, daß die Anlagerung von Methanol an das Pentadien-(1.3)³⁾ zum gleichen 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3) führte, wie die Methylierung von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)²⁾.

2. *3-Phenyl-butin-(1)-ol-(3)*: Bei dem Schmp. -52° handelt es sich um einen Schreibfehler, der beim Korrekturlesen übersehen wurde. Der von HERBERTZ gefundene und sowohl während des Krieges werksintern in Hüls, als auch 1949 in seiner Aachener Habilitationsarbeit veröffentlichte Schmp. $+52^\circ$ stimmte mit dem von H. RUPE und L. GIESLER⁴⁾ veröffentlichten

¹⁾ Die Veröffentlichungen des Verfassers (TH. HERBERTZ) sind, wie von E. R. H. JONES und M. C. WHITING ja auch bemerkt wurde, unverändert entsprechend den werksinternen Veröffentlichungen bei den Chemischen Werken Hüls zwischen 1941 und 1944 herausgegeben worden.

²⁾ Chem. Ber. 85, 475 [1952].

³⁾ TH. HERBERTZ, Chem. Ber. 92, 541 [1959].

Schmp. so gut überein, daß sich eine Angabe der Analysendaten usw. erübrigte, zumal hier keine neue Darstellung vorlag, sondern nur eine Variation.

3. *Penten-(1)-in-(4)*: Es ist durchaus möglich, daß die von V. GRIGNARD und Mitarbb.⁵⁾ angegebenen Werte für die Dichte und den Brechungsindex nicht stimmen. Die Darstellungsmethode führt aber jedenfalls zu einem Kohlenwasserstoff C_5H_6 vom Sdp. 41–42° mit einer endständigen Acetylengruppe, welcher ein gelbes Kupfersalz gibt. Die endständige Acetylengruppe läßt sich mit Acetonnatrium kondensieren, wobei sowohl die Dreifachbindung als auch die Doppelbindung erhalten bleiben (Analyse)³⁾. Wenn die von und nach V. GRIGNARD und Mitarbb.⁵⁾ dargestellte Substanz kein Penten-(1)-in-(4) wäre, so könnte es nur Penten-(2)-in-(4) sein, was jedoch auf Grund der Darstellungsmethode sehr unwahrscheinlich ist. Für TH. HERBERTZ³⁾ bestand kein Anlaß, Dichte und Brechungsindex der nach GRIGNARD dargestellten Substanz neu zu bestimmen.

4. *3-Methyl-hexin-(4)-ol-(3)*: Bei der Darstellung (1942) und Suche nach Literaturzitaten fand der Verfasser seinerzeit keinen Hinweis auf die Darstellung durch G. I. Iositch und Mitarbb.⁶⁾, deren Priorität nicht angezweifelt werden soll.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **11**, 656 [1928].

⁵⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **187**, 519 [1928].

⁶⁾ G. I. Iositch, CHOLOKHOF, ANDEREG und LEVINSON, Bull. Soc. chim. France [4] **8**, 889 [1910].