

HERBERT MEISTER

Addition von Carbonylverbindungen an Diacetylenalkohole

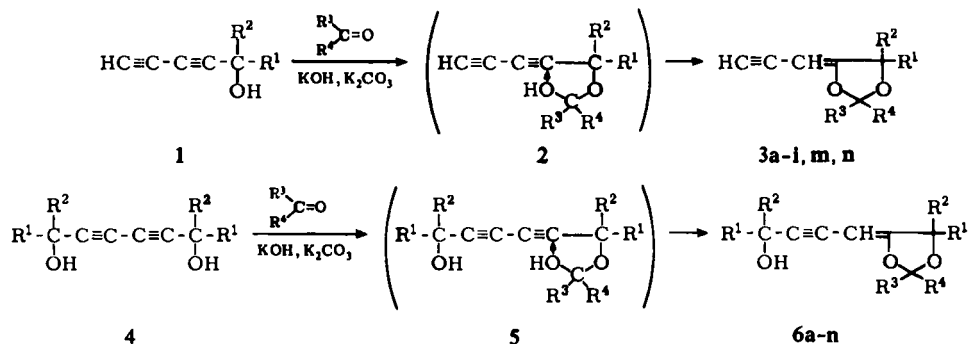
Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Chemische Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 6. März 1965)

Durch Addition von Carbonylverbindungen an α -Diacetylenalkohole und α,α' -Diacetylendialkohole werden 4-Propinyliden- bzw. 4-[4-Hydroxy-buten-(2)-yliden]-1,3-dioxolane erhalten. Die optimalen Herstellungsbedingungen sowie einige chemische Eigenschaften der neu synthetisierten Verbindungen werden beschrieben.

α -Diacetylenalkohole (1) und α,α' -Diacetylendialkohole (4) addieren in alkalischer Lösung Carbonylverbindungen unter Bildung von Dioxolanen der Formeln 3 und 6^{1,2)}. Als Primärprodukte sind Halbacetale (2) und (5) anzunehmen, deren OH-Gruppen unter Anlagerung an die Dreifachbindung³⁾ den Dioxolanring bilden. Eine doppelseitige Anlagerung der Carbonylverbindung an 4 erfolgt nicht.

Die Reaktion tritt bei mehrstündigem Erhitzen in einem oberhalb von 50° siedenden Lösungsmittel wie z. B. Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Alkalihydroxids



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	H	H	h	-[CH ₂] ₅ -	H	H	
b	CH ₃	H	H	H	i	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	j	H	H	CH ₃	CH ₃
d	-[CH ₂] ₅ -		CH ₃	CH ₃	k	H	H	-[CH ₂] ₅ -	
e	CH ₃	CH ₃	H	H	l	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H
f	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	m	-[CH ₂] ₅ -		-[CH ₂] ₅ -	
g	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	n	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅

1) *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. H. Meister), Dtsch. Bundes-Pat. 1 139 849 vom 7. 8. 1958/22. 11. 1962, C. A. 58, 11 219d (1963).

2) H. Meister, Z. Naturforsch. 19b, 771 (1964).

3) vgl. G. Eglinton, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1952, 2873.

oder -carbonats ein. Eine Anlagerung der als Lösungsmittel dienenden niederen Alkohole an die Acetylenbindung⁴⁾ kann durch Verdünnen mit inerten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran, weitgehend eingeschränkt werden. Ketone werden leichter addiert als Aldehyde, ausgenommen Formaldehyd. Sehr alkaliempfindliche Aldehyde, wie z. B. der Acet-, Propion- oder n-Butyraldehyd, sind für die Umsetzung nicht geeignet. Der weniger leicht aldolisierbare Isobutyraldehyd reagiert erst oberhalb von 80°. Zur vollständigen Umsetzung der Diacetylenalkohole ist ein Überschuß von 2–4 Mol Carbonylverbindung erforderlich; dabei geht ein Teil derselben durch Selbstkondensation verloren. Bei Umsetzungen mit Formaldehyd bildet sich durch Cannizzaro-Reaktion Ameisensäure, die den alkalischen Katalysator teilweise neutralisiert und in seiner Wirksamkeit abschwächt.

Für die Umsetzung sind α -Diacetylenalkohole bzw. α,α' -Diacetylendialkohole mit prim., sek. und tert. Hydroxygruppen gleichermaßen geeignet (s. Formelschema auf S. 2862). Bei Diacetylendialkoholen mit primärer und tertiärer Hydroxygruppe erfolgt die Addition vorzugsweise an der tertiären (s. S. 2867). Die resultierenden Dioxolane unterscheiden sich jedoch in ihrer Beständigkeit, wobei die am C-Atom 5 doppelt substituierten Verbindungen stabiler sind als die einfach substituierten. Mit Ausnahme des 4-[4-Hydroxy-butin-(2)-yliden]-1.3-dioxolans⁵⁾ (**6a**) sind sämtliche hergestellten Verbindungen im Vakuum unzersetzt destillierbar. Die Dioxolane **6** sind lagerungsbeständiger als die der Struktur **3**. Die höher substituierten Dioxolane **6** bleiben jahrelang unverändert.

Das Octadiin-(3.5)-diol-(2.7) (**4**, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$) kommt gemäß seiner Struktur in einer *meso*- und in einer *racem*-Form vor. Beide wurden in die Reaktion mit Formaldehyd eingesetzt. Dabei lieferte die bei 68° schmelzende Diol-Form das Dioxolan **6b** in einer flüssigen Form, die bei 112° schmelzende Diol-Form ein kristallines Stereoisomeres von **6b** vom Schmp. 50°.

Beim Dioxolan **3m** konnten die *cis-trans*-Isomeren mit den Schmelzpunkten 70 bzw. 123° isoliert werden; die Konfigurations-Zuordnung steht noch aus.

Die Dioxolane **3a** und **6a** sind in weniger guter Ausbeute auch direkt aus Diacetylen durch Anlagerung von 2 bzw. 3 Moll. Formaldehyd zugänglich; als Nebenprodukte bilden sich die Diacetylenalkohole **1** und **4**. In besserer Ausbeute lassen sie sich durch stufenweise Synthese darstellen, indem man zuerst bei niedriger Temperatur und höherer Alkalikonzentration Diacetylen mit Formaldehyd zu den Diacetylenalkoholen **1** und **4** ($R^1 = R^2 = \text{H}$) umsetzt und diese wenig beständigen Zwischenverbindungen in einem zweiten Reaktionsschritt in Gegenwart katalytischer Mengen Alkalihydroxid oder -carbonat bei erhöhter Temperatur mit weiterem Formaldehyd reagieren läßt.

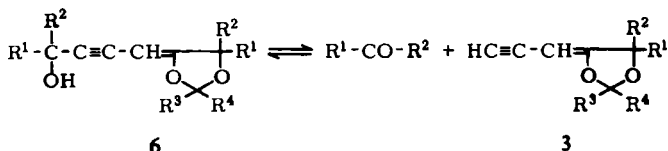
Die Dioxolane **3** sind in Gegenwart von Alkalihydroxid sehr beständig; Zersetzung tritt erst oberhalb von 180° unter zunehmender Verharzung ein. Die niedriger siedenden, in 5-Stellung substituierten Verbindungen dieser Reihe können zur Reinigung über Kaliumhydroxid i. Vak. destilliert werden. Beim Erwärmen mit Carbonylverbindungen

4) B. P. Gusev und V. Kucarov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1964, 1318.

5) Zur Handhabung dieser thermisch nicht sehr stabilen Verbindung s. S. 2866.

in homogen alkalischer Lösung tritt Äthinylierung ein. In saurer Lösung erfolgt, ebenso wie bei Dioxolanen 6, hydrolytische Aufspaltung des Dioxolanringes unter Bildung von Dihydrofuranonderivaten^{6,7)}.

Wie alle α -Acetylenalkohole werden die Dioxolane 6 beim Erwärmen in Gegenwart von Alkalihydroxid reversibel gespalten, wobei neben der Carbonylverbindung die Dioxolane 3 entstehen. Das Gleichgewicht liegt bei niedriger Temperatur weitgehend auf der Seite der Dioxolane 6:



Man findet daher bei der Darstellung der Dioxolane 6, insbesondere der leicht spaltbaren mit tert. Hydroxygruppe, die Dioxolane 3 als Nebenprodukte. Umgekehrt entstehen bei der Darstellung der Dioxolane 3 aus 1 und Carbonylverbindungen durch Äthinylierung auch Dioxolane 6.

Dioxolane 6 mit prim. oder sek. Hydroxygruppen werden erwartungsgemäß schwieriger gespalten als solche mit tert. Hydroxygruppen.

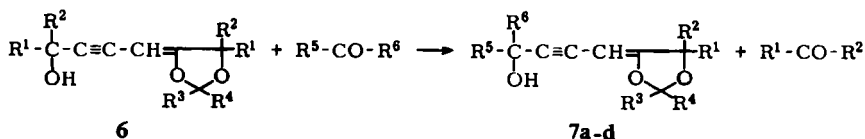
Die bei Dioxolanen 6 mit tert. Hydroxygruppen leicht erfolgende und in einfacher Weise durchführbare Spaltung kann zur Darstellung der entsprechenden Dioxolane 3 dienen. Die im Gleichgewicht vorhandene Carbonylverbindung läßt sich, sofern sie niedriger als das Lösungsmittel siedet, nahezu vollständig aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Auch durch Erhitzen der unverdünnten Dioxolane 6 in Gegenwart von 2–5% Alkalihydroxid läßt sich die Spaltung durchführen, wobei zunächst die Carbonylverbindung und anschließend das Dioxolan 3 überdestilliert werden⁸⁾. Eine merkliche Zersetzung der gebildeten Dioxolane 3 tritt dabei nicht ein. In dieser Weise sind die Dioxolane 3 meist leichter und mit höherer Ausbeute zugänglich als durch Addition von Carbonylverbindungen an die oft schwer zugänglichen und wenig beständigen Diacetylenalkohole 1.

In Dioxolanen 6 mit Alkylresten niedriger Kohlenstoffzahl (z. B. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) läßt sich die abspaltbare Carbonylverbindung durch eine andere mit Alkylresten einer höheren Kohlenstoffzahl (z. B. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$) austauschen. Diese Umäthinylierung wird am besten unter Abdestillieren der niedriger siedenden Carbonylverbindung durchgeführt. Der Dioxolanring bleibt dabei unverändert. Auf diese Weise werden von unsymmetrischen Diacetylendialkoholen abgeleitete Dioxolane der Struktur 7 erhalten.

⁶⁾ *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. H. Meister), Dtsch. Bundes-Pat. 1 147 593 vom 30. 12. 1960/25. 4. 1963, C. A. 59, 11 427 b (1963) und Dtsch. Bundes-Pat. 1 150 685 vom 27. 10. 1960/27. 6. 1963, C. A. 60, 2895 e (1964).

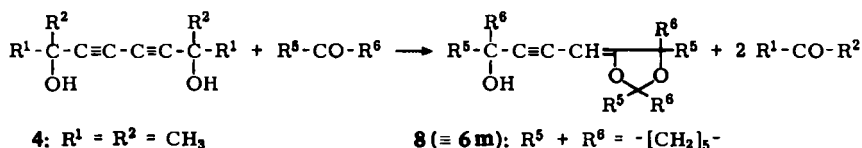
⁷⁾ Über diese und weitere Reaktionen der Dioxolane 3 und 6 soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

⁸⁾ *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. H. Meister), Dtsch. Bundes-Pat. 1 156 418 vom 31. 1. 1961/31. 10. 1963, C. A. 60, 2935 d (1964).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
b	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
c	CH ₃	CH ₃	H	H	-[CH ₂] ₅ -	
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-[CH ₂] ₅ -	

Ein Austausch von Carbonylverbindungen kann auch am Diacetylenalkohol vor der Bildung des Dioxolanringes stattfinden, wenn die Alkylreste der anzulagernden Carbonylverbindungen von denen des Diacetylenalkohols verschieden sind. Diese unerwünschte Umäthinylierung führt zu einem Gemisch verschieden substituierter Dioxolane, aus dem sich die Hauptkomponente nur unter Verlusten durch mehrmaliges Umkristallisieren oder Destillieren isolieren läßt. Ein Beispiel dafür ist die Umsetzung von 1,4-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen mit Aceton, bei dem 6d mit nur ca. 15% erhalten wird. Die Umäthinylierung hängt u. a. von der Konzentration des Alkalihydroxids, vom Lösungsmittel und auch von der Konstitution der zu addierenden Carbonylverbindung ab. Durch Abdestillieren der aus dem Diacetylenalkohol abgespaltenen, niedriger als das angewandte Lösungsmittel siedenden Carbonylverbindung und Anwendung eines ausreichenden Überschusses der zu addierenden höhersiedenden Carbonylverbindung läßt sich die Umäthinylierung zur Hauptreaktion gestalten. Es werden dann einheitliche Dioxolane 8 erhalten.



Z. B. läßt sich durch Umsetzung von 4, R¹ = R² = CH₃, mit Cyclohexanon 4-[4-Hydroxy-4,4-pentamethylen-butin-(2)-yliden]-2,2;5,5-bis-pentamethylen-1,3-dioxolan 8 = 6m mit ca. 50-proz. Ausbeute darstellen.

Zum Strukturbeweis für den Dioxolanring wurde 6a hydriert und das erhaltene 4-[4-Hydroxy-butyl]-1,3-dioxolan zum Hexantriol-(1,2,6) hydrolysiert. Das aus letzterem durch Abspaltung von Wasser erhaltene 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran war identisch mit dem durch Hydrierung von 2-Formyl-2,3-dihydro-pyran dargestellten Vergleichsprodukt.

Die Konstitution der beschriebenen Verbindungen wurde weiterhin durch die IR-Spektren belegt, die im Einklang mit den angegebenen Strukturen stehen.

Herrn Prof. Dr. W. Franke bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Für die Ausführung der Analysen danke ich Frau Dr. Böhm-Göbl, Herrn Dr. F. Salzer und Herrn Ing. G. Peitscher, U-Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-[4-Hydroxy-butin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (6a): 55.0 g Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (4, $R^1 = R^2 = H$) werden in 250 ccm Methanol mit 45 g Paraformaldehyd, 20 g Kaliumcarbonat und 0.2 g Hydrochinon 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man neutralisiert mit Essigsäure, destilliert i. Vak. bei maximal 50° das Methanol ab und extrahiert den verbliebenen Rückstand nach Zugabe von wenig Wasser mit Benzol. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterbleibt die Dioxolanverbindung als gelbes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 52.5 g (75%), Sdp.₁ 121–123°. Die Verbindung kristallisiert beim Anreiben. Schmp. 41–42° (aus Äther); n_D^{20} 1.539.

$C_7H_8O_3$ (140.1) Ber. C 59.99 H 5.75 Gef. C 59.59 H 5.79

In Anwesenheit von Hexadiindiol tritt bei der Destillation der Dioxolanverbindung explosionsartige Zersetzung ein. Deshalb haben wir zur Extraktion der Dioxolanverbindung statt Äther Benzol vorgezogen, weil es nur sehr wenig Diol löst.

4-[Propin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (3a): In eine Lösung von 135 g KOH und 60 g Paraformaldehyd in 400 ccm Methanol werden unter Rühren bei 20° im Laufe von 2½ Stdn. 600 ccm einer ca. 20-proz. methanol. Diacetylen-Lösung eingetropf. Nach 3stdg. Nachrühren neutralisiert man mit Essigsäure, destilliert i. Vak. das Methanol ab und äthert aus. Nach dem Verjagen des Äthers löst man den vorwiegend aus 1 und 4, $R^1 = R^2 = H$, bestehenden Rückstand (87 g) in 200 ccm Methanol, gibt 50 g Paraformaldehyd und 12 g NaOH zu und kocht 8 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure destilliert man bei schwachem Vak. das Lösungsmittel ab und extrahiert den verbliebenen Rückstand zunächst fünfmal mit je 100 ccm eines Gemisches von Benzol/Cyclohexan (2:1) und dann fünfmal mit je 100 ccm Äther. Die Destillation des Benzol/Cyclohexan-Auszuges ergibt zwei scharf getrennte Fraktionen: die erste besteht aus 13.5 g 3a, Sdp._{0.5} 34–35°; Sdp.₂₀ 85–87°; Schmp. –4 bis –5° (aus Methanol); d_4^{20} 1.108; n_D^{20} 1.5173.

$C_6H_6O_2$ (110.1) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 66.02 H 5.56

Als höher siedende Fraktion werden 11.5 g 6a erhalten. Sdp.₃ 136–137°.

Aus dem Ätherauszug kristallisieren nach dem Abdunsten 17 g Ausgangsstoff.

5-Methyl-4-[4-hydroxy-pentin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (6b)

a) *Kristallisierte Form:* 34.5 g 4, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, Schmp. 108–110°, in 100 ccm Methanol, werden mit 25 g Paraformaldehyd und 10 g Kaliumcarbonat 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Methanol bei schwachem Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Durch Destillation der Ätherlösung werden 40.2 g (95%) 6b erhalten. Sdp.₁ 110°, Schmp. 49–50° (aus Äther).

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.23 H 7.25

b) *Flüssige Form:* In gleicher Weise werden durch Umsetzung von 27.6 g 4, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, Schmp. 65–68°, mit 20 g Paraformaldehyd in Gegenwart von 8 g Kaliumcarbonat in 90 ccm Methanol 30.3 g (90%) 6b erhalten. Sdp._{0.4} 96°, d_4^{20} 1.111; n_D^{20} 1.524.

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.33 H 7.36

2.2.5.5-Tetramethyl-4-[4-hydroxy-4-methyl-pentin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (6c): Die Mischung von 41.5 g 4, $R^1 = R^2 = CH_3$, 100 ccm Aceton, 25 ccm Methanol und 5 g KOH wird 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Äther wäscht man mit Natriumchloridlösung und dann mit Wasser sorgfältig alkalifrei und destilliert die Ätherlösung. Man trennt

in zwei Fraktionen; aus der ersten (22 g) vom Siedebereich 35–75°/1 Torr kristallisieren nach Zugabe von ca. 40 ccm niedrigsiedendem Petroläther und Abkühlen in CO₂/Methanol-Kältemischung 6.0 g (14 %) **3c**. Schmp. 35–36°; Sdp.₈ 69–70°.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.30 H 8.76

In der gleichen Weise werden aus der höhersiedenden Fraktion (46.6 g) vom Siedebereich 70–100°/0.8 Torr nach dem Verdünnen mit etwa der zweifachen Menge Petroläther 26.0 g (46 %) **6c** erhalten, das nach Anreiben kristallisiert und zur weiteren Reinigung nochmals umkristallisiert wird; Sdp.₁ 96°; Schmp. 41–43°.

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.99 Gef. C 69.71 H 9.02

In Anwesenheit von Spuren von KOH wird **6c** bei der Destillation zum Teil gespalten. Der Anteil an **3c** steigt dann auf Kosten von **6c** entsprechend an.

2.2-Dimethyl-4-[4-hydroxy-4.4-pentamethylen-butin-(2)-yliden]-5.5-pentamethylen-1.3-dioxolan (6d): 123.0 g *1.4-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen*, 100 ccm Tetrahydrofuran, 200 ccm Aceton, 20 g KOH und 0.2 g Hydrochinon werden 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Äther wird mit Natriumchloridlösung und Wasser neutral gewaschen und die Ätherlösung destilliert. Man erhält ein Destillat mit zunehmender Viskosität, aus dem sich zwei krist. Verbindungen isolieren lassen. Aus der Fraktion vom Sdp._{0.5} 110–130° (18.0 g) werden nach Zugabe von Petroläther und Abkühlen in Eis 3.2 g **7d** vom Schmp. 101–102° erhalten, das mit der auf S. 2869 beschriebenen Verbindung identisch ist. Aus der Hauptfraktion vom Sdp._{0.5} 140–160° (50.6 g) lassen sich in gleicher Weise 21.5 g (14 %) **6d** isolieren. Sdp._{0.3} 145–147°; Schmp. 62–65°.

C₁₉H₂₈O₃ (304.4) Ber. C 74.96 H 9.27 Gef. C 75.17 H 9.54

Weitere Dioxolane **6** s. Tab. 1.

5.5-Dimethyl-4-[propin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (3e)

a) aus *2-methyl-hexadiin-(3.5)-ol-(2)* (**1**, R¹ = R² = CH₃) und Formaldehyd: 54 g **1**, R¹ = R² = CH₃, werden in 100 ccm Methanol und 150 ccm Tetrahydrofuran mit 45 g Paraformaldehyd und 25 g KOH 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure wird die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. abgedampft, der Rest in Äther aufgenommen und mit Natriumchloridlösung gewaschen. Abdampfen und Destillation liefern 33.5 g (48 %) rohes **3e** vom Sdp.₈ 70–75°, das zur weiteren Reinigung aus Methanol ausgefroren wird. Schmp. 14°; Sdp.₈ 72–74°; *d*₄²⁰ 1.023; *n*_D²⁰ 1.4948.

C₈H₁₀O₂ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.22 H 7.16

Als Nebenprodukt fallen 14.5 g (17 %) **7a** an. Sdp._{0.4} 93–96°; *d*₄²⁰ 1.116; *n*_D²⁰ 1.525.

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.16 H 7.27

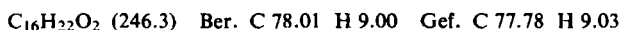
Die Verbindung entsteht aus primär gebildetem 2-Methyl-heptadiin-(3.5)-diol-(2.7) durch Addition von Formaldehyd an der tert. Hydroxygruppe.

Unter gleichen Bedingungen wird sie bei der Umsetzung von **3e** mit Formaldehyd mit nur 4-proz. Ausbeute erhalten.

b) aus *5.5-Dimethyl-4-[4-hydroxy-4-methyl-pentin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (6e)* durch Spaltung: 49.0 g **6e** und 10 g KOH werden in 120 ccm Äthanol über einer mit feinen Drahtwendeln gefüllten Kolonne unter Abdestillieren von Aceton (ca. 17 ccm) 7½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Äther wird das Gemisch mittels Natriumchloridlösung neutral gewaschen und die Ätherlösung destilliert. Man erhält 28.3 g (82 %) **3e** vom Sdp.₁₁ 80–81°; Schmp. 14–15° (aus Methanol); die Verbindung ist mit der oben erhaltenen identisch.

Die gleiche Verbindung wird auch durch Erhitzen von 6e auf 150–160° in Gegenwart von 3% Natriummethylat oder Natriumhydroxid erhalten, wobei zunächst Aceton und anschließend im Wasserstrahlvakuum 3e überdestilliert werden⁷⁾. Ausb. 90%.

4-[Propin-(2)-yliden]-2,2;5,5-bis-pentamethylen-1,3-dioxolan (3m): Zu 40 g 6m (\equiv 8) werden 2 g gepulvertes KOH gegeben und das Gemisch bei ca. 180° Badtemperatur bei 2–3 Torr destilliert. Man erhält 38 g einer bei 130–135°/2.5 Torr siedenden Fraktion, die noch Cyclohexanon enthält; sie wird aus etwa der gleichen Menge Methanol fraktioniert kristallisiert. Bei 0° kristallisieren zunächst ca. 1.3 g der in Methanol schwerer löslichen, vermutlichen *trans*-Verbindung vom Schmp. 122–123° aus, die sich oberhalb von 125° blau färbt.



Tab. 1. Dioxolanderivate 6 aus 4 und Carbonylverbindungen

Verb. 6	Ausb. %	Sdp.°C/Torr	Schmp. °C	d_4^{20} n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
e	85	146–147/10	37–38 (Äther)	n_D^{45} 1.493	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.3)	Ber. 67.32 8.22 Gef. 67.17 8.43
f	60	102/0.2		1.0244 1.506	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224.3)	Ber. 69.61 8.99 Gef. 69.74 8.95
g	40	205–210/0.8	108–109 (Äther/ Petroläther)		$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (320.4)	Ber. 78.72 6.29 Gef. 78.72 6.35
h	60	149–151/0.2	56–59 (Petroläther)		$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (276.4)	Ber. 73.88 8.75 Gef. 73.77 8.80
i	73	118–120/1		1.0249 1.5092	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224.3)	Ber. 69.61 8.99 Gef. 69.94 9.00
j	23	100–102/0.6	73–74 (Benzol/ Cyclohexan)		$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (168.2)	Ber. 64.27 7.19 Gef. 63.93 7.45
k	50	138–141/0.5		1.131 1.542	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3)	Ber. 69.21 7.74 Gef. 69.38 7.94
l		144–147/9	53–55 (Petroläther)		$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238.3)	Ber. 70.55 9.31 Gef. 70.70 9.37
n		85–90/0.2		0.982 1.4925	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238.3)	Ber. 70.55 9.31 Gef. 70.97 9.48

Tab. 2. Dioxolanderivate 3 aus 6 durch Spaltung

Verb. 3	Ausb. %	Sdp.°C/Torr	Schmp. °C	d_4^{20} n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
b	55	36/1		1.0604 1.5039	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ (124.1)	Ber. 67.73 6.50 Gef. 67.56 6.54
d	80	64–66/0.4	51–52 (Methanol)		$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3)	Ber. 75.69 8.80 Gef. 75.57 8.63
f	83	82–84/9		1.0092 1.4942	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2)	Ber. 71.02 7.95 Gef. 71.23 7.98
g	84	91–92/0.5		1.1124 1.5670	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.2)	Ber. 77.98 6.04 Gef. 78.12 6.14
h	95	74–75/0.5	31 (Methanol)		$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2)	Ber. 74.13 7.92 Gef. 74.25 8.05
i	45	38–40/0.5		1.005 1.4933	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2)	Ber. 71.02 7.95 Gef. 71.15 8.20
n		74–78/8	4 (Äther)	0.954 1.478	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180.2)	Ber. 73.30 8.95 Gef. 73.33 8.90

Bei weiterem Abkühlen, gegebenenfalls nach Einengen, kristallisiert das vermutliche *cis*-Isomere von **3m** aus. Ausb. 22.1 g (77%). Sdp.₁ 109–111°; Schmp. 68–70°.

$C_{16}H_{22}O_2$ (246.3) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 77.90 H 9.14

Bei der Destillation des Isomerengemisches findet man die hochschmelzende Form im Vorlauf. Beide Verbindungen werden durch saure Hydrolyse in das gleiche 5-Methyl-2.2-pentamethylen-2.3-dihydro-furanon-(3) vom Schmp. 68°⁶⁾ übergeführt. Weitere Dioxolane **3** s. Tab. 2.

5.5-Dimethyl-4-[4-hydroxy-4.4-pentamethylen-butin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (7c)

a) aus **3e** und Cyclohexanon durch Äthinylierung: Ein Gemisch von 34.5 g **3e**, 75 g Cyclohexanon, 60 ccm Methanol und 15 g KOH wird 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein dick viskoses Öl, das nach Zugabe von Petroläther kristallisiert. Man beläßt einige Zeit bei 0° und saugt dann die farblosen Kristalle ab. Ausb. 59 g (74%). Schmp. 77–78° (Äther/Petroläther); Sdp.₁ 139–140°.

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.26 H 8.60

b) aus **6e** und Cyclohexanon durch Umäthinylierung: 49.0 g **6e**, 75 g Cyclohexanon, 40 ccm Methanol und 10 g KOH werden unter Abdestillieren des abgespaltenen Acetons unter einer guten Kolonne unter Rückfluß gekocht. Nach insgesamt 4stdg. Sieden wird wie oben angegeben aufgearbeitet. Man erhält 40.7 g (69%) **7c**, das, nochmals umkristallisiert, bei 77–78° schmilzt.

5.5-Dimethyl-4-[4-hydroxy-4-äthyl-hexin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (7b): Analog werden 98.0 g **6e**, 120 g Diäthylketon, 120 ccm Methanol und 20 g KOH unter Abdestillieren des gebildeten Acetons 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Destillation der Ätherlösung ergibt zwei Fraktionen, von denen die erste aus 24.8 g (36 Mol-%) reinem **3e** besteht. Sdp._g 72–76°; Schmp. 12°; die Mischprobe mit der auf S. 2867 beschriebenen Verbindung zeigt keine Depression. Die Verbindung entsteht aus **7b** durch Abspaltung von Diäthylketon.

Als höhersiedende Fraktion werden 32.5 g (29 Mol-%) **7b** erhalten. Sdp.₁ 109–111°; d_4^{20} 1.0254; n_D^{20} 1.5048.

$C_{13}H_{20}O_3$ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.99 Gef. C 69.86 H 9.09

2.2.5.5-Tetramethyl-4-[4-hydroxy-4.4-pentamethylen-butin-(2)-yliden]-1.3-dioxolan (7d)

a) aus **3c** und Cyclohexanon: 41.5 g **3c**, 75 g Cyclohexanon, 40 ccm Methanol und 10 g KOH werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie für **7c** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 48.5 g (73%) farblos kristallisiertes **7d**; Schmp. 101–102° (Äther/Petroläther); Sdp._{0.4} 112–115°.

$C_{16}H_{24}O_3$ (264.4) Ber. C 72.69 H 9.15 Gef. C 72.71 H 9.13

b) aus **6c** und Cyclohexanon: In gleicher Weise werden aus 56 g **6c** und 75 g Cyclohexanon 41.9 g (63.5%) **7d** erhalten. Schmp. 101–102°.

4-[4-Hydroxy-4.4-pentamethylen-butin-(2)-yliden]-2.2;5.5-bis-pentamethylen-1.3-dioxolan (6m ≡ 8)

a) aus **4**, $R^1 = R^2 = CH_3$, und Cyclohexanon: 41.5 g **4**, $R^1 = R^2 = CH_3$, 170 g Cyclohexanon, 80 ccm Methanol und 15 g KOH werden unter Abdestillieren des abgespaltenen Acetons 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Äther wird das Gemisch mit Wasser neutral gewaschen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Als Vorlauf wird die von 70–140°/0.3 Torr siedende Fraktion (60 g) abgetrennt. Die bei 140–190°/

0.3 Torr übergelende, stark viskose Fraktion (74 g) wird in etwa der doppelten Menge Petroläther gelöst und durch Abkühlen und Anreiben zum Kristallisieren gebracht. Es werden 45 g (52%) farbloses **6m** erhalten. Schmp. 88–90° (nach zweimaligem Umkristallisieren). Sdp._{0.7} 184°.

$C_{22}H_{32}O_3$ (344.5) Ber. C 76.70 H 9.36 Gef. C 76.77 H 9.44

b) aus **4**, $R^1 + R^2 = -[CH_2]_5-$, und Cyclohexanon: 246 g **4**, $R^1 + R^2 = -[CH_2]_5-$, werden in 350 g Cyclohexanon und 150 ccm Methanol mit 20 g KOH und 2 g Hydrochinon 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure wird in Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen und Benzol sowie überschüss. Cyclohexanon im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der dickflüssige Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält als erste Kristallfraktion 233 g und durch Einengen weitere 55 g, entspr. einer Gesamtausbeute von 83%.

4-[4-Hydroxy-butyl]-1.3-dioxolan: 77 g **6a** werden in 200 ccm Methanol mit Raney-Nickel bei 200 at und einer von 50–130° ansteigenden Temperatur hydriert. Die Destillation ergibt 63 g (75%) 4-[4-Hydroxy-butyl]-1.3-dioxolan. Sdp.₂₁ 145–148°; n_D^{20} 1.455; d_4^{20} 1.071.

$C_7H_{14}O_3$ (146.2) Ber. C 57.51 H 9.65; Gef. C 57.83 H 9.80

Hexantriol-(1.2.6): 146 g 4-[4-Hydroxy-butyl]-1.3-dioxolan in 200 ccm Methanol werden mit 50 ccm Wasser und 6 ccm konz. Salzsäure an einer mit Dephlegmator versehenen Kolonne unter Abdestillieren des gebildeten Dimethylformals 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Destillation i. Vak. liefert 115 g (86%) Hexantriol-(1.2.6). Sdp.₂ 165–167°; n_D^{20} 1.476; d_4^{20} 1.101.

$C_6H_{14}O_3$ (134.2) Ber. C 53.71 H 10.52 OH-Zahl 1254.5

Gef. C 53.85 H 10.05 OH-Zahl 1182

Benachbarte OH-Gruppen nach Malaprade: Ber. 25.35 Gef. 23.5.

2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran: 100 g Hexantriol-(1.2.6) werden mit 7 g Kaliumhydrogensulfat im Wasserstrahlvak. destilliert. Nach dem Abtrennen des gebildeten Wassers (7.7 g) und Redestillation werden 34 g (39%) reines 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran erhalten. Sdp.₇₆₀ 182–182.5°; n_D^{20} 1.4581; d_4^{20} 1.0246.

$C_6H_{12}O_2$ (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 OH-Zahl 483.0 Gef. C 62.41 H 10.55 OH-Zahl 481.5

Phenylurethan: Schmp. 88–89°. Die Mischprobe mit authent. Material war ohne Depression.

[104/65]