

Durch Erwärmen der Substanz mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin auf dem Wasserbade erhält man das farblose Acetylderivat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 216° schmilzt.

6.193 mg Sbst.: 17.269 mg CO<sub>2</sub>, 2.195 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.94, H 3.91. Gef. C 76.08, H 3.96.

In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid wird das Benzoylderivat C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> vom Schmp. 213° erhalten.

Abbau des *peri*-(1.8)-Phthaloyl-2-naphthols zu 7-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure: 2 g Substanz werden mit 6 g fein gepulvertem Ätznatron innig verrieben und mit wenig Wasser zu einer dicken Paste angerührt. Diese bringt man in ein Rundkölbchen von etwa 25 ccml Inhalt, welches zur Hälfte in ein Metallbad eintaucht; die Temperatur des Bades wird im Verlaufe von 45 Min. langsam von 240° auf 280° gesteigert. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei man stark grüne Fluoreszenz beobachten kann, vom Rückstand abfiltriert und angesäuert. Die ausfallende rohe Säure von fahlgelber Farbe schmilzt bei 248—249°. Sie wird aus Chlor-benzol umkrystallisiert, wonach sie nahezu farblos erscheint und bei 252—253° schmilzt.

6.009 mg Sbst.: 15.328 mg CO<sub>2</sub>, 2.368 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.20, H 4.29. Gef. C 69.60, H 4.41.

Das Acetylderivat wurde dargestellt durch Lösen der Substanz in wenig Essigsäure-anhydrid, Zugabe eines Tropfens Pyridin und kurzes Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade. Das beim Erkalten auskrystallisierende Produkt wurde aus heißem Alkohol, in dem es spielend leicht löslich ist, umkrystallisiert und zeigte den Schmp. von 222—223°.

#### 248. M. H. Palomaa und Runar Jansson: Studien über ätherartige Verbindungen, V<sup>1)</sup>. Mittel.: Synthese der Mono-äther einiger höherer diprimärer Glykole.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Die höheren Glieder der Äther-alkohol-Reihe R.O.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.OH oder die Monoäther der höheren normalen diprimären Glykole sind von n = 4 ab bisher schwer zugängliche Körper gewesen und dementsprechend selten dargestellt worden. v. Braun, Deutsch und Schmatloch<sup>2)</sup> haben den Monophenyl-äther des Hexamethylenglykols, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.OH, aus ε-Phenoxyamyl-magnesiumjodid und Trioxymethylen in einer Ausbeute von 40% erhalten. Die analoge Synthese des Heptamethylenglykol-monophenyl-äthers mit Hilfe von Äthylen-chlorhydrin führte dagegen nicht zum Ziel, und auch die Synthese des Pentamethylenglykol-äthers durch Einwirkung von Sauerstoff fiel weniger günstig aus. Dionneau<sup>3)</sup> hat den Monomethyl-äther des Hexamethylenglykols durch Behandeln des Dimethyläthers mit Bromwasserstoff unrein und in schlechter Ausbeute gewonnen. Marvel und Tanenbaum<sup>4)</sup> stellten den Monophenyl-äther des Tetramethylenglykols,

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: M. H. Palomaa u. Arno Kenetti, B. **64**, 797 [1931].

<sup>2)</sup> B. **45**, 1246 [1912]: „Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion.“

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. [9] **3**, 228 [1914].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2648 [1922]; vergl. auch Hill u. Hibbert, *ibid.* **45**, 3130 [1923]; Albert, B. **42**, 548 [1909].

$C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$ , in der Weise dar, daß sie, von Trimethylenbromid ausgehend, nacheinander den Phenyl-3-brompropyl-äther, das  $\gamma$ -Phenoxy-butyronitril, den  $\gamma$ -Phenoxy-buttersäure-äthylester und schließlich den genannten Monophenyl-äther bereiteten.

Wir haben Versuche zum gleichen Zwecke mit den 3-Chlorpropyl-äthern  $R \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot Cl$ , welche aus Trimethylen-chlorobromid nach der Vorschrift von Haworth und Perkin<sup>5)</sup> erhältlich sind, angestellt. Es zeigte sich, daß die dargestellten Methyl- und Äthyl-Verbindungen unmittelbar mit Magnesium in Reaktion gebracht werden können<sup>6)</sup>. Werden die resultierenden ätherischen Lösungen mit Formaldehyd oder mit Trioxymethylen behandelt, so entstehen als Hauptprodukte die gewünschten Mono-äther des Tetramethylenglykols,  $R \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$ . Entsprechend werden die Mono-äther des Pentamethylenglykols,  $R \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$ , in überwiegender Menge gebildet, wenn man die ätherischen Lösungen mit Äthylenoxyd zusammenbringt.

Nach dem angegebenen Verfahren haben wir die bis dahin unbekanntenen Monomethyl- und Monoäthyl-äther des Tetramethylenglykols und des Pentamethylenglykols in Ausbeuten von ca. 30–50% d. Th. als farblose, angenehm riechende, etwas dickliche Flüssigkeiten gewonnen. Die drei ersten Äther-alkohole wurden in die entsprechenden Äther-chloride,  $R \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot Cl$  und  $R \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot Cl$ , die ebenfalls neu sind, nach der Phosphorhaloid-Pyridin-Methode (s. IV. Mitteil.) verwandelt. Diese 4- und 5-Chloräther dürften zum Aufbau der Monoäther der noch höheren diprimären Glykole anwendbar sein<sup>7)</sup>.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Trimethylen-chlorobromid wurde uns in größerer Menge und vorzüglicher Qualität von der Firma E. Merck, Darmstadt, geliefert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

### Beschreibung der Versuche.

Monomethyl-äther des Tetramethylenglykols,  $CH_3 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$ .

In einen Reaktionskolben mit mechanischer Rührvorrichtung wurden 400 ccm absol. Äther, 25 g Magnesium, 30 g Trioxymethylen und etwas wasser-freies Zinkchlorid<sup>8)</sup> hineingebracht. Die Magnesiumspäne wurden durch Erhitzen in einer Porzellanschale, bis sich kein Rauch mehr entwickelte, und Erkaltenlassen in einem Exsiccator scharf getrocknet<sup>9)</sup>. Das Trioxy-

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **65**, 597 [1894]; vergl. Dionneau, l. c., S. 200.

<sup>6)</sup> Hamonet, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 527–528 [1905], teilt mit, daß der Amyl-3-chlorpropyl-äther kein Magnesium-Derivat lieferte, weshalb dieses und auch andere Chloride in die Jodide übergeführt werden mußten. Ebenso ist Dionneau, l. c., verfahren. Nach v. Braun, Deutsch u. Schmatloch (l. c., S. 1249) ist der Phenyl-3-jodpropyl-äther „noch ebenso wenig wie das Brom-phenetol imstande, sich mit Magnesium zu einer komplexen Verbindung umzusetzen, er bleibt vielmehr fast völlig unverändert. Schon die Verlängerung der Polymethylen-Kette um ein Glied genügt aber, um einen normalen Verlauf der Reaktion zu ermöglichen.“

<sup>7)</sup> vergl. v. Braun, Deutsch u. Schmatloch, l. c.

<sup>8)</sup> vergl. die fördernde Wirkung des Zinkäthyls: Reychler, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1080 [1906].— Es ist zu bemerken, daß die Reaktion auch ohne Zusatz von Zinkchlorid stattfindet. <sup>9)</sup> vergl. Juvala, Dissertat. 1929; B. **63**, 1991 [1930].

methylen war durch 1-tägiges Verweilen im Vakuum-Exsiccator über Phosphoroxyd von Feuchtigkeit befreit worden. Der Kolben wurde auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden des Äthers erwärmt und dann eine ätherische Lösung von 108 g Methyl-3-chlorpropyl-äther und ein wenig Jod unter Turbinieren sehr langsam zugetropft, wobei nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. eine lebhaftere Reaktion eintrat. Nachdem die ganze Chlorid-Menge zugegeben war, wurde noch 1 Tag unter fortgesetztem Rühren erwärmt. Dann wurde der größte Teil des Äthers verjagt, der Rückstand mit Eis und verd. Schwefelsäure versetzt, der Glykol-monoäther mit Wasserdampf übergetrieben und nach Sättigung des Destillats mit Kaliumcarbonat in Äther aufgenommen, die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der bei der Destillation im Vakuum unter 7 mm bei 63–64° siedende Anteil von 38 g (36.5% d. Th.) war reiner Monomethyl-äther des Tetramethylenglykols<sup>10</sup>). Farblose, angenehm riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

$$d_4^{20} = 0.9286, n_D^{20} = 1.41923, n_D^{20} = 1.42130, n_D^{20} = 1.42644, n_D^{20} = 1.43069.$$

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> —M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>
Gef.	28.32	28.45	28.75	29.00	0.42	0.68
Ber.	28.33	28.46	28.75	28.99	0.42	0.66
E	—0.01	—0.01	±0.00	+0.01	±0.00	+0.02

0.1900 g Sbst.: 0.4022 g CO<sub>2</sub>, 0.1970 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 57.64, H 11.62. Gef. C 57.73, H 11.60.

Ein Versuch mit gasförmigem Formaldehyd statt mit Trioxymethylen ergab ungefähr die gleiche Ausbeute (38.8% d. Th.) an reiner Substanz.

#### Methyl-4-chlorbutyl-äther, CH<sub>3</sub>.O.[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>.Cl.

Zu 8.9 g Phosphortrichlorid in einem mit Eiswasser gekühlten Fraktionierkolben wurde ein Gemisch von 15.0 g Tetramethylenglykolmonomethyläther und 2.6 g Pyridin unter Umschwenken des Kolbens hinzugetropft, dann der bis 150° übergehende Teil aus demselben Kolben im Ölbad unter Vermeidung zu rascher Temperatur-Steigerung destilliert, mit Pottasche-Lösung, verd. Schwefelsäure und wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Hilfe eines Dephlegmators fraktioniert<sup>11</sup>). Ausbeute 9.2 g (56.4% d. Th.) einer farblosen, analysenreinen Flüssigkeit.

$$\text{Sdp.}_{751} = 142.5\text{—}142.8^\circ, d_4^{20} = 0.9875, n_D^{20} = 1.42230, n_D^{20} = 1.42444, n_D^{20} = 1.42987, n_D^{20} = 1.43370.$$

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> —M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>
Gef.	31.55	31.77	32.05	32.30	0.49	0.74
Ber.	31.65	31.80	32.15	32.43	0.50	0.78
E	—0.10	—0.03	—0.10	—0.13	—0.01	—0.04

0.2089 g Sbst. verbrauchten 16.91 ccm 0.1008-n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCl. Ber. Cl 28.93. Gef. Cl 28.82.

<sup>10</sup>) Die Ausbeuten beziehen sich auf Fälle, wo besonders reiner Äther (Scherings „Äther pro narcosi puriss. absol. Ph. G. V.“, mit Natrium wiederholt absolut gemacht) in Anwendung kam. Wenn der absol. Äther aus der gewöhnlichen Handelsware in Finnland bereitet war, schlug die Synthese mehr oder minder fehl. Über ähnliche Befunde vergl. insbesondere Freundler u. Dameron d., Compt. rend. Acad. Sciences 141, 830 [1905]; C. 1906, I 130.

<sup>11</sup>) vergl. IV. Mitteil.

Monoäthyl-äther des Tetramethylenglykols,  $C_2H_5.O.[CH_2]_4.OH$ .

Um befriedigende Ausbeuten an reiner Substanz zu gewinnen, muß der Äthyl-3-chlorpropyl-äther durch Destillation sorgfältig gereinigt werden (er siedet nur ca.  $10^0$  niedriger als das Trimethylen-chlorbromid). In das Grignard-Reagens, das in der vorher angegebenen Weise bereitet war, wurde Formaldehyd-Gas aus einer eigens konstruierten kleinen Retorte<sup>12)</sup> eingeleitet. Ausbeute ca. 35% d. Th. eines noch etwas unreinen und 29.2% d. Th. eines beinahe analysenreinen Produkts (19.2 g aus 54.0 g Äthyl-3-chlorpropyl-äther). Farblose Flüssigkeit.

Sdp.<sub>8</sub> =  $72^0$ ,  $d_4^{20} = 0.9079$ ,  $n_D^{20} = 1.42079$ ,  $n_D^{20} = 1.42290$ ,  $n_D^{20} = 1.42808$ ,  $n_D^{20} = 1.43239$ .

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta}$	$M_{\gamma}$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Gef.	32.94	33.09	33.43	33.73	0.49	0.79
Ber.	32.93	33.08	33.42	33.70	0.49	0.78
E	+0.01	+0.01	+0.01	+0.03	$\pm 0.00$	+0.01

0.1783 g Stbst.: 0.3961 g  $CO_2$ , 0.1904 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_2$ . Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 60.59, H 11.95.

Äthyl-4-chlorbutyl-äther,  $C_2H_5.O.[CH_2]_4.Cl$ .

Aus 10.0 g Tetramethylenglykol-monoäthyläther, 1.6 g Pyridin und 4.6 g Phosphortrichlorid wurden 8 g (68% d. Th.) analysenreiner Substanz erhalten.

Sdp.<sub>780</sub> =  $157.0-157.5^0$ ,  $d_4^{20} = 0.9603$ ,  $n_D^{20} = 1.42279$ ,  $n_D^{20} = 1.42493$ ,  $n_D^{20} = 1.43033$ ,  $n_D^{20} = 1.43487$ .

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta}$	$M_{\gamma}$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Gef.	36.20	36.40	36.75	37.09	0.56	0.90
Ber.	36.25	36.42	36.81	37.15	0.57	0.90
E	-0.05	-0.02	-0.06	-0.06	-0.01	$\pm 0.00$

0.2096 g Stbst.: 0.2207 g AgCl (nach Carius).

$C_8H_{13}OCl$ . Ber. Cl 26.04. Gef. Cl 25.96.

Monomethyl-äther des Pentamethylenglykols,  $CH_3.O.[CH_2]_5.OH$ .

Aus 1 Mol. Methyl-3-chlorpropyl-äther wurde die Magnesium-Verbindung in der angegebenen Weise bereitet, eine ätherische Lösung von Äthylenoxyd im Überschuß zugegeben und der gebildete Äther-alkohol nach dem beschriebenen Verfahren in einer Ausbeute von 55.0 g (46.5% d. Th.) analysenrein gewonnen. Farblose, etwas dickliche, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit.

Sdp.<sub>8</sub> =  $83-84^0$ ,  $d_4^{20} = 0.9215$ ,  $n_D^{20} = 1.42598$ ,  $n_D^{20} = 1.42812$ ,  $n_D^{20} = 1.43332$ ,  $n_D^{20} = 1.43759$ .

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta}$	$M_{\gamma}$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Gef.	32.84	32.98	33.33	33.62	0.49	0.78
Ber.	32.93	33.08	33.33	33.61	0.49	0.77
E	-0.09	-0.10	$\pm 0.00$	+0.01	$\pm 0.00$	+0.01

0.10615 g Stbst.: 0.2380 g  $CO_2$ , 0.1110 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_2$ . Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 61.12, H 11.80.

<sup>12)</sup> vergl. Ziegler u. Tiemann, B. 54, 737 [1921], 55, 3408 [1922].

Methyl-5-chloramyl-äther,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}^{13}$ .

Aus 10 g Monomethyl-äther des Pentamethylenglykols, 1.6 g Pyridin und 4.6 g Phosphortrichlorid erhielten wir ca. 7 g (60% d. Th.) Chlor-äther vom Sdp. 168° unter 758 mm Druck. Da die Flüssigkeit bei der Destillation etwas trüb geworden war (Zersetzung?), wurde sie durch Vakuum-Destillation gereinigt und so vollkommen klar gewonnen.

Sdp.<sub>s</sub> = 41°,  $d_4^{20}$  = 0.9714,  $n_D^{20}$  = 1.42817,  $n_D^{20}$  = 1.43036,  $n_D^{20}$  = 1.43586,  $n_D^{20}$  = 1.44042.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	35.18	36.34	36.75	37.08	0.57	0.90
Ber.	35.25	36.42	36.81	37.15	0.57	0.90
E	-0.07	-0.08	-0.06	-0.07	±0.00	±0.00

0.1293 g Sbst.: 0.1380 g AgCl (nach Carius).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCl}$ . Ber. Cl 25.97. Gef. Cl 26.40.

Monoäthyl-äther des Pentamethylenglykols,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{OH}$ .

Die Einwirkung des Magnesiums auf Äthyl-3-chlorpropyl-äther wurde in diesem Falle erst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade sichtbar. Die Darstellung geschah dann weiter, wie bei dem entsprechenden Monomethyl-äther angegeben ist. Ausbeute ca. 28% d. Th.

Sdp.<sub>9</sub> = 89—91°, Sdp.<sub>773</sub> = 203.0—203.2°,  $d_4^{20}$  = 0.9067,  $n_D^{20}$  = 1.42695,  $n_D^{20}$  = 1.42907,  $n_D^{20}$  = 1.43434,  $n_D^{20}$  = 1.43862.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	37.41	37.57	37.98	38.30	0.57	0.89
Ber.	37.52	37.69	38.09	38.41	0.57	0.89
E	-0.11	-0.12	-0.11	-0.11	±0.00	±0.00

0.1406 g Sbst.: 0.3260 g  $\text{CO}_2$ , 0.1535 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 63.58, H 12.19. Gef. C 63.25, H 12.36.

## 249. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, I. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Carbonsäure-Reduktion durch induzierte, intramolekulare Umlagerung von Siloxen-Säurederivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. April 1931.)

Die erste Untersuchung über Energie-Übertragungen an Grenzflächen ist eigentlich die Synthese einer Farbstoff-Chemiluminescenz<sup>1)</sup>, welche von einigem Wert für das Fortschreiten der Aufklärung biologischer Leuchtvorgänge<sup>2)</sup> war; sie findet sich schon in früheren ausführlichen Arbeiten<sup>1)</sup>. An dieser Stelle sei nur mit wenigen Worten das Wesentlichste herausgegriffen: An Oberflächen leicht oxydabler, selbst nicht emissions-fähiger, permutoider Siliciumverbindungen (Siloxen,  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ , teilweise oxydiert) wurden basische,

<sup>13)</sup> Frühere synthetische Versuche: v. Braun, B. **42**, 1435 [1909]; A. **382**, 37 [1911].

<sup>1)</sup> H. Kautsky u. H. Zocher, Ztschr. Physik **9**, 267 [1922], **29**, 308 [1923]; Naturwiss. **11**, 194 [1923]; — H. Kautsky u. Neitzke, Ztschr. Physik **31**, 60 [1925].

<sup>2)</sup> E. N. Harvey, Bull. Nat. Research Council **59**, 59 [1927].