

loger Methode aus anderen Säurechloriden und aus dem *tert.* Butylalkohol herstellen lassen. Wir gelangten jedoch zu den erhofften Äthyl-*tert.* butyl- und *n*-Propyl-*tert.*-butyl-carbonaten, indem wir die Äthyl- und *n*-Propylchlorcarbonate auf Na-*tert.*-Butylat einwirken ließen. Dieses läßt sich alkoholfrei darstellen, indem man Natriumamid mit der berechneten Menge *tert.* Butylalkohol in Ätherlösung umsetzt. Das bei der Reaktion freiwerdende Ammoniak wird durch Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Nach dem Zusatz des Äthers läßt man das Alkoholat mit dem zutropften Chlorcarbonat reagieren. Die gebildeten Carbonate werden im Vak. fraktioniert. Unsere zahlreichen Versuche zur Darstellung des Methyl-*tert.*-butyl-carbonats scheiterten trotz der Zuhilfenahme des Na-Butylat-Verfahrens.

Äthyl-*tert.*-butyl-carbonat,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O.CO.O.C}(\text{CH}_3)_3$ : Sdp.<sub>1-2</sub> 23.8—24.4°. —  $d_4^{20}$ : 0.9385. —  $n_D^{20}$ : 1.39275,  $n_D^{25}$ : 1.39468,  $n_D^{30}$ : 1.39932,  $n_D^{35}$ : 1.40750. —  $M_a$  = 37.16 (ber. 37.65),  $M_D$  = 37.32 (37.82),  $M_\beta$  = 37.71 (38.22),  $M_\gamma$  = 38.37 (38.56).

0.1311 g Sbst.: 0.2753 g  $\text{CO}_2$ , 0.1151 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 57.49, H 9.66. Gef. C 57.27, H 9.83.

*n*-Propyl-*tert.*-butyl-carbonat,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O.CO.O.C}(\text{CH}_3)_3$ : Sdp.<sub>12-13</sub> 58.0° bis 59.0°. —  $d_4^{20}$ : 0.9302. —  $n_D^{20}$ : 1.40018,  $n_D^{25}$ : 1.40213,  $n_D^{30}$ : 1.40690,  $n_D^{35}$ : 1.41503. —  $M_a$  = 41.75 (ber. 42.25),  $M_D$  = 41.93 (42.44),  $M_\beta$  = 42.36 (42.89),  $M_\gamma$  = 43.11 (43.27).

0.1262 g Sbst.: 0.2786 g  $\text{CO}_2$ , 0.1126 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 59.95, H 10.07. Gef. C 60.21, H 9.98.

### 57. Matti Herman Palomaa und Tauno Kalevi Kaski: Studien über ätherartige Verbindungen, XXII, Mitteil.\*): Synthese der Äther-acetale mit Hilfe der 3-Halogen-äther.

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

(Eingegangen am 7. Januar 1939.)

Nachdem festgestellt war, daß die 3-Halogen-äther, namentlich der Methyl-3-chlorpropyl-äther,  $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , leicht zu gewinnen und in normaler Weise mit Magnesium in Reaktion zu bringen sind<sup>1)</sup>, schien es von Interesse, einige weitere synthetische Versuche mit dem erhaltenen Grignard-Reagens anzustellen. Unser Bestreben galt diesmal der Auffindung einer Methode zur Verlängerung der homologen Reihe Äther-acetale,  $\text{R.O.}[\text{CH}_2]_n\text{CH(O.R')}_2$ , deren erste Glieder mit  $n = 0, 1, 2$  schon bekannt sind, deren höhere mit  $n \geq 3$  dagegen unbekannt sein dürften.

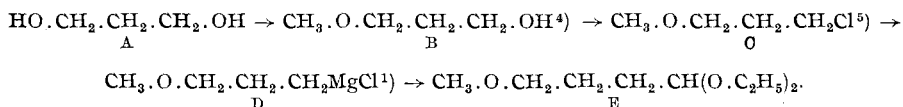
Als Reaktions-Partner benutzten wir den von Tschitschibabin<sup>2)</sup> und von Bodroux<sup>3)</sup> zur Acetal- bzw. Aldehyd-Synthese angewandten Orthoameisensäure-ester. Die Reaktionsfolge ist also:

\*) XXI. Mitteil.: Palomaa, Salmi u. Suoja, s. die vorangehende Mitteil.

1) Palomaa u. R. Jansson, B. **64**, 1606 [1931]; Palomaa u. Erikoski, B. **71**, 574 [1938].

2) B. **37**, 187 [1904].

3) Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92, 700 [1904].



Die Versuche in unserem Laboratorium haben gezeigt, daß die Monoäther der höheren diprimären Glykole und die entsprechenden Chloride wenigstens bis zu denen des Heptamethylenglykols mit befriedigender Ausbeute zu gewinnen sind. Es bleibt uns daher noch die Aufgabe, die Reaktion D→E in bezug auf die höheren Äther-acetale vorbereitend zu untersuchen.

Diese Reaktion liefert je nach den benutzten magnesium-organischen Verbindungen ganz verschiedene Ausbeuten<sup>6)</sup>. Zur Erzielung guter Ausbeuten an den gesuchten Acetalen bzw. Aldehyden sind bestimmte Bedingungen einzuhalten<sup>7)</sup>. Wegen der trägen Reaktion haben wir die Reaktionstemperatur durch Zusatz von Benzol oder Toluol und Verjagen des Äthers erhöht. Das Verfahren ergab jedoch ziemlich niedrige Ausbeuten am gesuchten Acetal:

$\gamma$ -Methoxy-butyr-aldehyd-diäthylacetal,  $\delta$ -Methoxy- $\alpha$ ,  $\alpha$ -diäthoxybutan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Aus der wie früher<sup>1)</sup> bereiteten ätherischen Lösung der komplexen Magnesium-Verbindung des Methyl-3-chlorpropyl-äthers ( $1/2$  Mol) wurde der überschüssige Äther abdestilliert, dann etwa 100 g trocknes, reines Toluol (Benzol) zugegeben, der noch vorhandene Äther verjagt, danach frisch destillierter, reiner Orthoameisensäure-ester ( $1/2$  Mol) zugefügt und das Gemisch 18 Stdn. erhitzt, dann erkalten gelassen und mit Eis und natriumacetathaltiger verd. Essigsäure behandelt. Die gebildete obere Schicht wurde abgehoben, die untere 3-mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. destilliert. Das gesuchte Acetal ging bei  $71-74^0/5-6$  mm über (Ausb. etwa 18% d. Th.). Wasserhelle, mild angenehm riechende Flüssigkeit.

$d_4^{20}$ : 0.8975. —  $n_D^{20}$ : 1.40827,  $n_D^{30}$ : 1.41050,  $n_D^{50}$ : 1.41518. —  $M_n$  = 48.45 (ber. 48.48),  $M_D$  = 48.68 (48.69)  $M_p$  = 49.17 (49.19),  $M_{p-n}$  = 0.72 (0.72).

0.1205 g Sbst.: 0.2716 g  $\text{CO}_2$ , 0.1259 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Ber. C 61.31, H 11.44, Mol.-Gew. 176.2. Gef. C 61.47, H 11.69, Mol.-Gew. 172.5.

Eine Probe gab nach der Hydrolyse typische Aldehyd-Reaktionen.

Die Äther-acetale sollen u. z. zur Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit der Acetale in Abhängigkeit von der Entfernung des beeinflussenden Äther-Sauerstoffs in der Atomkette angewandt werden.

4) Palomaa, B. **42**, 3874 [1909].

5) Palomaa u. Kenetti, B. **64**, 797 [1931].

6) s. F. Runge, „Organo-Metallverbindungen“, I, 176, Stuttgart 1932; H. Meyer, „Synthese der Kohlenstoffverbindungen“, I, 110, Wien 1938.

7) C. E. Wood u. M. A. Comley, C. **1924** I, 418.