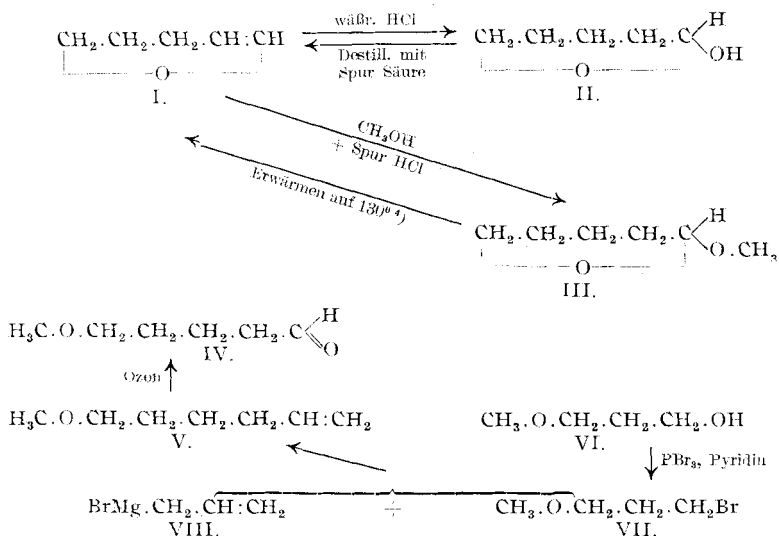


### 306. Rudolf Pummerer und Matthäus Schönamsgruber: Über die Darstellung des $\delta$ -Methoxy-valeraldehyds: III. Mitteil. über Oxyaldehyde.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 28. August 1939.)

In der I. und II. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der Mechanismus der Lävulinsäurebildung aus Hexosen durch kochende Säure auf eine merkwürdige innere Dismutation des  $\delta$ -Oxy-lävulinaldehyds zurückgeführt; denn der durch Aufspaltung von Furfuralkohol mit absolut-methylakoholischer Salzsäure erhaltene  $\delta$ -Methoxy-lävulinaldehyd gab beim Kochen mit wäßriger Salzsäure ebenfalls Lävulinsäure. Auch der durch katalytische Hydrierung daraus erhaltene  $\delta$ -Methoxy- $\gamma$ -oxy-valeraldehyd zeigt diese merkwürdige Dismutation mit der  $\delta$ -ständigen Methoxygruppe, indem beim Kochen mit Mineralsäure  $\gamma$ -Valerolacton entsteht.

Zum Vergleich mit diesen beiden Oxyaldehyden interessierte es uns, einfachere Oxy- und Methoxyaldehyde kennenzulernen, z. B. den noch unbekanntenen  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd. Wir berichten heute nur über seine Darstellung.



Aldehyde mit  $\delta$ -ständiger freier Oxygruppe sind seit längerem bekannt, so z. B. der  $\delta$ -Oxy-capronaldehyd<sup>2)</sup> und auch der  $\delta$ -Oxy-valeraldehyd<sup>3)</sup>. Ausgehend vom Furfurol stellte R. Paul durch katalytische Hydrierung den Tetrahydro-furfuralkohol dar, der beim Überleiten über auf  $380^\circ$  erwärmtes Aluminiumoxyd unter Ringerweiterung und Wasser-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: R. Pummerer u. W. Gump: Über die Aufspaltung des Furfuralkohols und den Mechanismus der Lävulinsäurebildung aus Hexosen, B. **56**, 999 [1923]. II. Mitteil. R. Pummerer, O. Guyot u. L. Birkofer: Über den Mechanismus der Lävulinsäurebildung aus Hexosen und einen hydroxyfreien glucosanartigen Körper. B. **68**, 480 [1935]. <sup>2)</sup> B. Helferich u. Th. Malkolmes, B. **55**, 703 [1922].

<sup>3)</sup> R. Paul, Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 1652 [1933].

<sup>4)</sup> R. Paul, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 971 [1934].

abspaltung in Dihydropyran (I) übergeht. Letzteres hydratisiert sich beim Stehenlassen oder kurzen Kochen mit  $n/_{50}$ - bis  $n/_{70}$ -HCl zur Cycloform des  $\delta$ -Oxy-valeraldehyds (II), die hier also bereits in der ungesättigten Verbindung vorgebildet ist und bei der Destillation mit einer Spur Salzsäure auch wieder in diese übergeht. Auch Methylalkohol wird analog Wasser unter dem Einfluß einer Spur methylalkoholischer Salzsäure an die Doppelbindung des Dihydropyrans addiert und liefert das Methylhalb-acetal des  $\delta$ -Oxy-valeraldehyds (III).

Zum Vergleich mit dem  $\delta$ -Methoxy-lävulinaldehyd brauchten wir nicht III, sondern die damit isomere Verbindung IV, den  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd. Zu ihrer Darstellung wurden zwei Wege eingeschlagen.

Der erste Weg benutzte das vielfach von C. D. Harries<sup>5)</sup> und von B. Helferich<sup>2)</sup> geübte Verfahren, eine ungesättigte Verbindung mit geeigneter Lage der Doppelbindung zu ozonisieren und anschließend das Ozonid reaktiv zu spalten. Als ungesättigte Verbindung benötigten wir das 1-Methoxy-hexen-(5.6) (V), das als Nebenprodukt bereits von Dionneau<sup>6)</sup> bei der Einwirkung von Natrium auf Methyljodpropyläther bzw. auf [5.6-Dibrom-hexyl]-1-methyläther erhalten worden ist. Zur besseren Gewinnung des Methoxyhexens haben wir folgendes Verfahren ausgearbeitet. Trimethylenglykol wurde über die Mononatriumverbindung in den Monomethyläther (VI) übergeführt und dieser mit Phosphortribromid und Pyridin in das Methoxytrimethylenbromid (VII) verwandelt. Diese Verbindung hat bereits Karvonen<sup>7)</sup> aus Trimethylenbromid, Methanol und Zinkoxyd erhalten. Schließlich erfolgte die Umsetzung von VII mit Allylmagnesiumbromid (VIII) zum 1-Methoxyhexen-(5.6) (V). Dieser Weg scheint uns allgemein geeignet zu sein,  $\gamma$ - und höher substituierte Aldehyde zu erhalten, indem man statt des Methoxytrimethylenbromids andere substituierte Alkylhalogenide mit dem Allylmagnesiumbromid umsetzt und die entstehende ungesättigte Verbindung ozonisiert.

Bei der Umsetzung des Methoxybromids VII mit der Grignard-Verbindung trat insofern eine Schwierigkeit auf, als der entstandene Methylhexenyläther stets noch Brom enthielt in Form von noch nicht ungesetztem Methoxytrimethylenbromid. Das Präparat wurde fortlaufend durch Dichte-Bestimmung kontrolliert. Man erhält nach der untenstehenden Vorschrift einen Körper der Dichte 0.85–0.86. Setzt man diesen verunreinigten Äther nochmals mit Grignard-Verbindung um, so nimmt die Dichte auf 0.81 ab. Doch ist auch dieser Äther noch mit Bromid verunreinigt. Da es für die Synthese notwendig war, reinen Methylhexenyläther zu verwenden — denn der daraus entstehende Aldehyd ist bei Verwendung bromhaltigen Äthers ebenfalls mit Bromid verunreinigt und kaum durch Destillation rein zu erhalten —, mußte eine Methode gefunden werden, das Bromid daraus zu entfernen. Als brauchbar erwies sich das Kochen des Methylhexenyläthers mit Pyridin. Dabei wurde sogleich der Körper mit der Dichte 0.85 zur Reinigung benutzt, da auch bei nochmaliger Umsetzung mit der Grignard-Verbindung und nachfolgender Reinigung mit Pyridin keine besseren Ausbeuten erzielt wurden. Wie wir nach genauer Kenntnis unseres Aldehyds feststellten, kann man auch den bromhaltigen Äther direkt ozonisieren und nach der üblichen Aufarbeitung den unreinen Aldehyd in Bisulfit aufnehmen. Diese Lösung wird mit Äther zur Entfernung von Methoxytrimethylenbromid durchgeschüttelt, worauf man den reinen Aldehyd

<sup>5)</sup> A. **410**, 5 [1915].

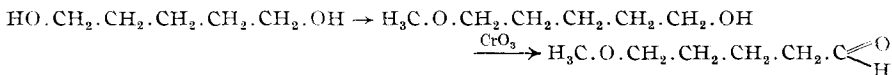
<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France **7**, 330 [1909]; Ann. Chim. [9] **3**, 217 [1915].

<sup>7)</sup> Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **10**, Nr. 9, S. 7 [1916].

durch Ansäuern und Vertreiben der Schwefligen Säure im Wasserbad mit Stickstoff unter Rückfluß in Freiheit setzt und in Äther aufnimmt. Doch sind die Ausbeuten auf diesem zweiten Weg schlechter als bei dem von uns gewählten der Reinigung des Äthers mit Pyridin.

Der  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd, der aus dem Ozonid des Methoxyhexens durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig mit nachfolgendem Zusatz von Äther und etwas Wasser gewonnen und mit Bisulfit gereinigt ist, stellt eine stechend und ätherartig riechende Flüssigkeit dar. Ihm kommt zweifellos die offene Form IV zu, da er sich vom Methylhalbacetal Pauls wesentlich unterscheidet. Er zeigt alle Reaktionen der freien Aldehydgruppe: sofortige Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte, kräftige Reduktion von heißer Fehlingscher Lösung, starke Rötung von Fuchsinchwefliger Säure in wenigen Sekunden. Auch die Molekularrefraktion spricht eindeutig für die offene Formel IV. Zwischen dem Paulschen Methylhalbacetal und unserem damit isomeren Methoxyaldehyd bestehen dieselben Unterschiede wie zwischen dem von Helferrich<sup>8)</sup> dargestellten  $\gamma$ -Methoxy-valeraldehyd und dem Methylhalbacetal des  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyds. Bei der großen Dismutationsneigung des  $\delta$ -Methoxy-lävulinaldehyds zur Lävulinsäure und ihrem Ester war uns gerade die offene Verbindung als Vergleichsobjekt nötig. Eine Neigung zur Cyclisierung und Isomerisierung zu III schien auch beim  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd nicht völlig ausgeschlossen. Wir haben aber ganz normale Beständigkeit beobachtet, und vorläufige Versuche, durch die gleichen Mittel eine Dismutation des  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyds zur Valeriansäure zu erzielen, wie sie beim  $\delta$ -Methoxy-lävulinaldehyd zu Lävulinsäure führen, hatten bisher kein einwandfrei positives Ergebnis.

Ein zweiter einfacherer Weg, der bereits vor der eben beschriebenen Synthese des  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyds von uns besprochen wurde, führte nun, nach Kenntnis der Eigenschaften des reinen Aldehyds, ebenfalls zum gewünschten Ziel. Die Absicht war ursprünglich, ausgehend von Glutarsäure bzw. deren Diäthylester, diesen nach Bouveault-Blanc zum Pentamethylenglykol zu reduzieren<sup>9)</sup>, als uns durch eine Notiz in der Chemikerzeitung bekannt wurde, daß die Deutschen Hydrierwerke in Rodleben Pentamethylenglykol in den Handel bringen. Für die Überlassung von Pentan-diol-(1.5) sprechen wir auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Hentrich und den Deutschen Hydrierwerken unseren besten Dank aus.



Das Pentan-diol wurde in analoger Weise, wie beim Trimethylenglykol beschrieben, in 5-Methoxy-pentanol-(1) (IX) übergeführt, das M. Palomaa<sup>10)</sup> aus der Grignard-Verbindung des Methoxy-trimethylenchlorids durch Umsetzung mit Äthylenoxyd erhalten hatte. Beim Versuch, diesen Monoäther mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung zum Aldehyd zu oxydieren, erhielten wir drei verschiedene, voneinander schlecht trennbare Fraktionen, welche alle mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung in wech-

<sup>8)</sup> B. **52**, 1128, 1806 [1919].

<sup>9)</sup> A. Müller u. E. Rölz, Monatsh. Chem. **50**, 105 [1928].

<sup>10)</sup> B. **64**, 1609 [1931].

selbsten prozentualen Mengen Fällungen von 2.4-Dinitro-phenylhydrazonen gaben, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäbr. Äthanol bzw. Methanol Schmelzpunkte von 74—77° (korr.) zeigten, ohne daß ihre Mischschmelzpunkte untereinander Depressionen aufweisen. Da sich jedoch bei der Mikroanalyse des Hydrazons vom Schmp. 77° (korr.) der C-Gehalt um 1.4% zu hoch ergab, wurde das Pentandiol einer Prüfung auf Reinheit bzw. auf die Stellung der Oxygruppen unterzogen.

Wie allerdings erst nachträglich festgestellt werden konnte, gibt auch der auf dem ersten Weg hergestellte Aldehyd, im analysenreinen Zustand, mit aus Alkohol umkrystallisiertem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin aus analysenreinem Dinitrochlorbenzol und Hydrazin ein aus Methanol in schönen goldgelben Blättchen krystallisierendes Hydrazon vom Schmp. 77—78° (korr.), das ebenfalls einen um 1.4% zu hohen C-Gehalt zeigt. Eine Erklärung für diese Erscheinung können wir bis jetzt noch nicht geben. Auch durch die folgenden Feststellungen erwies sich das Mißtrauen gegen den auf dem 2. Weg dargestellten Methoxyaldehyd als unbegründet.

Bei dem Versuch, die Stellung der Oxygruppen im Pentan-diol-(1.5) durch Oxydation zur Glutarsäure zu beweisen, ergab sich, daß die Einwirkung von Kaliumpermanganat in der Hitze auch bei Anwesenheit genügender Mengen Schwefelsäure eine außerordentlich starke Mangandioxydabscheidung bewirkte. Die Oxydation scheint demnach in anderer Richtung zu verlaufen. Auch das Auftreten eines stechend riechenden Gases während der Reaktion, vermutlich Formaldehyd, das bei Einwirkung auf 2.4-Dinitro-phenylhydrazin eine Fällung gab, deutete hierauf hin. Als Oxydationsprodukte wurden nach der Aufarbeitung der Lösung gefaßt: Bernsteinsäure (vergl. Formaldehyd) (etwa 9%, Schmp. 185°, korr., Mischschmp. 187°, identifiziert durch den Pyrrrol-Nachweis), welche aus dem Hauptprodukt, einem etwas ranzig riechenden gelben Öl vom Sdp.<sub>32</sub> 130°, auskrystallisierte. Dieses zeigte Lactoncharakter und könnte nach dem Siedepunkt  $\delta$ -Valerolacton sein. Auf eine nähere Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde verzichtet.

Läßt man dagegen 2-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung unter Zusatz von etwas Alkali auf das Diol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man über 80% fast reiner Glutarsäure vom Schmp. 95° (korr.).

Setzt man ferner das Diol mit Phosphorpentachlorid um, so entsteht das Pentamethyldichlorid vom Sdp.<sub>21</sub> 76—78°, das, mit Natriumcyanid umgesetzt, nach Verseifen des entstehenden Dinitrils Pimelinsäure vom Schmp. 104° (korr.) liefert, die mit Pimelinsäure, aus 6-Chlorhexansäure (ebenfalls durch Umsetzung mit NaCN erhalten), keine Depression des Mischschmp. gibt. Die Versuche beweisen also, daß das verwendete Diol die Hydroxylgruppen ausschließlich in 1.5-Stellung trägt und daß das erhaltene Methoxyderivat das 5-Methoxy-pentanol-(1) darstellt.

Um schließlich den Aldehyd in reinem Zustand zu fassen, wurde das nach dem Ausäthern der Oxydationslösung und Abdampfen des Äthers erhaltene Öl in Bisulfit aufgenommen. Der nicht in Bisulfit lösliche Anteil erwies sich als noch nicht oxydiertes 5-Methoxy-pentanol-(1), das außer durch seinen Siedepunkt durch Darstellung seines Anthrachinon- $\beta$ -carbon säureesters charakterisiert wurde. Nach Zersetzung der Bisulfitverbindung und der üblichen Aufarbeitung wurden 0.6 g reiner Aldehyd gewonnen, was einer Ausbeute von 7% entspricht, berechnet auf angewandtes Pentandiol-natriumsalz.

Vergleicht man diese Ausbeute mit der bei der 1. Synthese erhaltenen, wobei 10.5% des angewandten Trimethylenglykols schließlich in Aldehyd übergeführt werden, so ist in Anbetracht des kürzeren Weges beim Pentandiol die 2. Synthese mit der vorher beschriebenen fast gleichwertig und vielleicht bei weiterer Ausarbeitung aussichtsvoller.

Die Reinigung über die Bisulfitverbindung ist infolge der relativ guten Löslichkeit des Aldehyds in Wasser bei Verarbeitung so kleiner Mengen wie bisher mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Hinzu kommt noch, daß der Aldehyd sowohl durch das saure Medium bei der Oxydation als auch später bei der Isolierung aus der Bisulfitverbindung Aldolkondensation erleidet; denn man erhält stets einige Gramm an hochsiedender Substanz, Sdp.<sub>16</sub> 156°, die alle Eigenschaften des bereits beschriebenen Aldols bzw. ungesättigten Aldehyds zeigt. Der Grund für die ungünstigen Ausbeuten an Aldehyd liegt also in der beträchtlichen Löslichkeit des Aldehyds in Wasser und der auch in saurer Lösung verlaufenden Aldolkondensation, während der Verlust durch Weiteroxydation zur Carbonsäure nur 20% bis höchstens 30% beträgt.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Weg über das 1-Methoxy-hexen-(5.6).

##### 1) Trimethylenglykolmonomethyläther (3-Methoxy-propanol-(1) (IV).

In 300 g Trimethylenglykol werden bei ständigem mechanischen Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß 28 g Natrium in dünnen Scheiben langsam eingetragen. Die erhaltene schwach gelbe dickflüssige Lösung der Mononatriumverbindung in überschüssigem Trimethylenglykol wird kalt mit 175 g Methyljodid versetzt und unter Rückfluß im Ölbad langsam auf 70° erhitzt, bei welcher Temperatur die Reaktion unter kräftigem Aufsieden eintritt und in 1/2 Stde. beendet ist. Die Lösung ist dann nur noch schwach alkalisch und wird zur vollständigen Umsetzung noch 1 Stde. auf 140° gehalten.

Zur Isolierung des Monomethyläthers wird direkt aus dem Kolben destilliert und nach einem geringen Vorlauf (wahrscheinlich dem Dimethyläther des Propandiols) der Monoäther vom Sdp.<sub>14</sub> 58—61° aufgefangen. Rohausb. 98 g = 90%. Zur gründlichen Reinigung wird an der Widmer-Spirale fraktioniert:

Sdp.<sub>788</sub> 150—150.5°, Sdp.<sub>18</sub> 76—68°, Ausb. 90 g = 82%.

Die Reinheit des Präparats wurde refraktometrisch geprüft, die Konstanten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den von Karvonen angegebenen.

$$d_4^{20}(\text{vac.}) = 0.9455, \quad n_D^{20} = 1.41292.$$

$$d_4^{20}(\text{vac.}) = 0.9434, \quad n_D^{20} = 1.41259 \text{ (nach Karvonen).}$$

$$M_D: \text{Ber. } 23.84, \quad \text{Gef. } 23.75.$$

Zur näheren Charakterisierung des Monoäthers wurde sein Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester dargestellt durch vorsichtiges Verschmelzen von ber. Mengen Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäurechlorid und Monoäther über kleiner Flamme bis zum Nachlassen der HCl-Entwicklung. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in heißem Ligroin gelöst, woraus sich der Ester in sternförmig angeordneten gelben Krystallen abschied, die sich aus mikroskopischen, oft zu Blättchen verwachsenen Stäbchen zusammensetzen und gerade Auslöschung zeigten. Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren 132° (korr.).

4.314 mg Stbst.: 11.128 mg CO<sub>2</sub>, 1.914 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (324.13). Ber. C 70.34, H 4.98. Gef. C 70.35, H 4.97.

##### 2) Methoxytrimethylenbromid (VII).

a) 240 g Monomethyläther VI werden mit 42 g Pyridin vermischt<sup>11)</sup> und bei ständigem, mechanischem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß in 322 g frisch destilliertes Phosphortribromid langsam innerhalb von 4 Stdn.

<sup>11)</sup> A. Juvala, B. **63**, 1990 [1930]. Juvala setzt bei der Überführung ungesättigter Alkohole mit PBr<sub>3</sub> in die entsprechenden Bromide den Alkoholen Pyridin zu.

bei Eiswasserkühlung eingetropft. Man läßt dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Zimmer-temperatur stehen und destilliert direkt aus dem Kolben, am besten im Vak., ab. Man fängt das Destillat zwischen 29—60° bei 15 mm Druck auf. Etwa 275 g Rohbromid. Das Destillat wird mit Sodalösung zur Neutralisation der Säure geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird an der Widmer-Spirale fraktioniert.

Sdp.<sub>15</sub> 29—30°. Sdp.<sub>736</sub> 129.5—131°.  $d_4^{20}$  (vac.) = 1.3592.  $n_D^{20}$  = 1.44667.

M<sub>D</sub>: Ber. 30.09. Gef. 30.05.

Ausb. 135 g = 32% reines, angenehm süßlich riechendes Methoxytrimethylenbromid.

221 mg Sbst.: 271.9 mg AgBr.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OBr (152.988). Ber. Br 52.24. Gef. Br 52.36.

b) Bei einem Versuch, die Phthalimid-Verbindung dieses Körpers durch Einwirkung von Phthalimidkalium mit ber. Mengen des Bromids bei 190° während 24 Stdn. zu erhalten, konnte nur das Trimethylen-di-phthalimid erhalten werden<sup>12)</sup>. Nach Aufnahme der Schmelze in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol wurde die Verbindung in Form zugespitzter Stäbchen rein erhalten: Schmp. 202° (korr.).

4.570 mg Sbst.: 11.435 mg CO<sub>2</sub>, 1.797 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (334.13). Ber. C 68.23, H 4.22. Gef. C 68.24, H 4.40.

Die Einwirkung ist also unter teilweiser Abspaltung der Methoxygruppe verlaufen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß in der alkohol. Mutterlauge noch das Methoxytrimethylenphthalimid enthalten ist.

### 3) 1-Methoxy-hexen-(5.6).

a) Eine ätherische Lösung von Allylmagnesiumbromid wird nach der Vorschrift von Gilman<sup>13)</sup> bereitet durch sehr langsames Zutropfen von 60 g Allylbromid in 250 ccm Äther auf 36 g Magnesium, die mit 100 ccm Äther bedeckt sind, bei ständigem mechanischem Rühren unter Rückfluß und 4-stdg. gelindes Sieden. Die Magnesiumspäne werden durch direktes Erhitzen in einer Porzellanschale von Öl und Feuchtigkeit befreit und im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd abkühlen gelassen<sup>14)</sup>. Nach Filtrieren der Grignard-Lösung über Glaswolle und Absitzenlassen des feinen Magnesiumoxyd-Schlammes im hohen verschlossenen Standzylinder wird der Gehalt der Lösung an gebildeter Grignard-Verbindung durch Titration von 5 ccm mit  $n_{1/2}$ -Säure bzw. Lauge bestimmt<sup>15)</sup>. Ausbeute je nach Länge der Einwirkungsdauer 80—93%. Gelegentlich scheidet sich bei längerem Stehenlassen der Grignard-Lösung das Ätherat des Allylmagnesiumbromids in großen derben Krystallen aus, die bei guter Ausbildung Oktaedern ähnlich sind.

b) Auf 60 g Methoxytrimethylenbromid gelangt etwas mehr als die äquivalente Menge an Allylmagnesiumbromid zur Einwirkung. Das entspricht ungefähr dem unter a) angegebenen Ansatz. Die ätherische Lösung der Grignard-Verbindung wird auf ein Drittel ihres Volumens eingengt (150 ccm), und nach dem Erkalten wird portionsweise zu je 10 g das Methoxybromid durch den Rückflußkühler eingetragen, wobei man durch zeitweiliges

<sup>12)</sup> S. Gabriel u. J. Weiner, B. **21**, 2669 [1888].

<sup>13)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1324 [1928].

<sup>14)</sup> M. Palomaa, B. **64**, 1606 [1931].

<sup>15)</sup> H. Gilman u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 150 [1923].

Kühlen mit Wasser dafür sorgt, daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Zu rasches Eintragen kann ein Herausschleudern der Substanz zur Folge haben. Man überläßt die Mischung nach beendeter Zugabe bei Zimmertemperatur 48 Stdn. sich selbst und erhitzt dann noch innerhalb von 3 Stdn. langsam gegen 100°. Ein noch höheres Erhitzen ist zu vermeiden, da hierbei anscheinend das Allylmagnesiumbromid zerstört wird. Dies ist deshalb wahrscheinlich, weil eine Probe des bromhaltigen Methylhexenyläthers der Dichte 0.85 bei nochmaliger Umsetzung mit Allylmagnesiumbromid bei 140° keine Abnahme der Dichte zeigte, während bei Behandlung der gleichen Probe mit der Grignard-Verbindung unter 100° die Dichte auf 0.81 zurückgeht.

Zur Aufarbeitung wird die etwas zähflüssige Reaktionsmasse auf 150 g Eis gegossen und noch vorhandenes Magnesiumoxyd mit verd. Schwefelsäure (1:5) gelöst, dann trennt man die obere Ölschicht ab und schüttelt die wäßr. Lösung mit wenig Äther aus. Ein Zuviel hiervon ist wegen der bedeutenden Flüchtigkeit des Hexenylmethyläthers mit Diäthyläther möglichst zu vermeiden. Aus dem gleichen Grunde wird die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat an einer Widmer-Spirale fraktioniert und nach Abdestillieren des Diäthyläthers der Methylhexenyläther von 120—125° bei Atmosphärendruck aufgefangen. Ausbeute aus 2 Ansätzen (120 g) Methoxytrimethylenbromid mindestens 56 g Rohprod. der Dichte 0.85. Aus dem im Kolben verbleibenden höher siedenden Rückstand kann noch weiterer Äther der Dichte 0.88 gewonnen werden. Diese Destillate werden gesondert gereinigt und verarbeitet.

c) Obige 56 g Hexenylmethyläther werden mit 15 g Pyridin unter Rückfluß 10 Stdn. auf 120—130° erhitzt; dabei scheidet sich unten eine viscose braune Masse ab, von der dekantiert wird. Nach nochmaligem Zusatz von 5 g Pyridin wird erneut 5 Stdn. erhitzt. War der Äther bereits rein, so erfolgt keine weitere Abscheidung. Man destilliert dann direkt Äther und Pyridin aus dem Kolben ab, gießt das Destillat in so viel wäßr. Schwefelsäure (1:5), daß der Pyridingeruch verschwunden ist, trennt die obere Schicht, den Hexenyläther, ab und schüttelt die Flüssigkeit mit wenig Äther durch (siehe oben). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird fraktioniert. Sdp.<sub>742</sub> 124°. Süßlich ätherartig riechendes, leicht bewegliches Öl. Ausb. 45 g = 50% des angewandten Bromids.

3.467 mg Sbst.: 9.348 mg CO<sub>2</sub>, 3.775 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (114.112). Ber. C 73.61, H 12.37. Gef. C 73.54, H 12.19.

$d_4^{20}$  (vac.) = 0.7916.  $n_D^{20}$  = 1.41173.

M<sub>D</sub>: Ber. (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O <  $\bar{C}$ ) 35.70. Gef. 35.85.

#### 4) $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd.

a) Darstellung. 20 g reines 1-Methoxy-hexen-(5.6) in 30 ccm Eisessig gelöst, werden unter Kühlung mit Eis mit 3-proz. Ozon bis zur vollständigen Absättigung der Doppelbindung (Prüfung mit Brom in Eisessig) behandelt (Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs 6—7 l je Stde.)<sup>2)</sup>. Nach Verdünnung der Ozonidlösung mit 150 ccm Äther wird das Ozonid bei kräftigem mechanischen Rühren unter Rückfluß mit 35 g Zinkstaub, der in 2 Portionen zugegeben wird, reduziert; zugleich mäßigt man durch zeitweiliges Kühlen mit Eiswasser die Reaktion und fügt, wenn diese nachgelassen hat, einige Male je 5 ccm Wasser hinzu, wobei man wiederum durch Kühlung sorgt, daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Die Reduktion ist beendet, wenn Kaliumjodid-Stärkepapier auch nach einigen Minuten nicht mehr

gebläut wird. Nach Absaugen der ätherischen Lösung von Zinkstaub und gründlichem Nachwaschen mit Äther wird sie mit kalter konz. Kaliumcarbonatlösung zur Entfernung freier Säure durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers der schwach gelbliche Rückstand destilliert. Der Aldehyd geht bei 14.5 mm Druck konstant zwischen 58.5—59° über. Ausb. 15.5 g = 78%. Zur Analyse wurde nochmals destilliert. Sdp.<sub>14.5</sub> 59°.

5.639, 3.700 mg Sbst.: 12.753, 8.451 mg CO<sub>2</sub>, 5.220, 3.552 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (116.1). Ber. C 62.02, H 10.42.

Gef. „, 61.68, 62.29, „, 10.36, 10.74.

$d_4^{20}$  (vac.) = 0.9198;  $n_D^{20}$  = 1.41625.

M<sub>D</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> <). Ber. 31.56. Gef. 31.69.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> <. Ber. 30.99.

Der Aldehyd ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von nicht besonders angenehmem, stechendem, ätherartigem Geruch, der dumpfer ist als der des  $\gamma$ -Isomeren; sein Geschmack ist sehr brennend, adstringierend. Er ist in Wasser etwa 1:3 löslich, zeigt, wie bereits erwähnt, alle typischen Aldehydreaktionen (s. o.) und gibt mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin eine krystalline Fällung; er ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, löst sich unter starker Erwärmung in Bisulfit und in Methanol. Er löst sich klar in konz. Salzsäure und wird von konz. Schwefelsäure braun gefärbt mit grüner Fluorescenz. Mit Phloroglucin in konz. Salzsäure entsteht ein lachsfarbener amorpher Niederschlag, der beim Verdünnen mit Wasser weiß wird, desgleichen gibt Resorcin in konz. Salzsäure eine weiße amorphe Fällung.

b) Reinigung. Bei Abscheidung des Aldehyds aus seiner Bisulfitverbindung mit starkem Alkali tritt Aldolkondensation ein, denn nach der üblichen Aufarbeitung erhält man bei 14 mm Druck ein Destillat vom Sdp. 152° unter Zersetzung. Wahrscheinlich erfolgt zum Teil Wasserabspaltung zu 2-[ $\omega$ -Methoxy-pentenyl]-5-methoxy-pentanal(1); denn das in Wasser schwer lösliche Öl von angenehmem, ätherartig erfrischendem Geruch entfärbt Brom sofort und gibt außerdem alle obengenannten Aldehydreaktionen; auch mit Phloroglucin-Salzsäure wird eine gelbe Fällung erhalten.

4.473 mg Sbst.: 10.750 mg CO<sub>2</sub>, 4.123 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (232.19). Ber. C 62.02, H 10.24.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (214.18). „, „, 67.23, „, 10.35. Gef. C 65.54, H 10.31.

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß die Wasserabspaltung noch nicht vollständig war. Zur Reindarstellung der beiden Körper reichte das vorhandene Material nicht aus.

c) Dimethylacetal des  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyds. 4 g  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd werden nach der Methode von E. Fischer<sup>16)</sup> in das Dimethylacetal übergeführt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird eine Verbindung vom Sdp.<sub>15</sub> 77—78° erhalten.

Das Acetal ist ein leicht bewegliches Öl von intensivem, ätherartigem, angenehmem Geruch, leicht brennendem, etwas bitterem, harzigem Geschmack. Es reduziert heiße Fehlingsche Lösung erst nach kurzem Kochen mit Säure, wobei der stechende Geruch des freien Aldehyds auftritt. Rötung von Fuchsin-schwefliger Säure erfolgte erst nach einigen Minuten. Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung erfolgt bei Zimmertemp. langsam

<sup>16)</sup> E. Fischer u. G. Giebe, B. 30, 3053 [1890].



unter Abscheidung eines Silberspiegels. Das Acetal ist leicht flüchtig mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. Ausb. an reinem Acetal 3 g.

Zur Analyse wurde nochmals destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 81.5°.

4.238 mg Sbst.: 9.223 mg  $\text{CO}_2$ , 4.260 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$  (162.144). Ber. C 59.32, H 11.21. Gef. C 59.42, H 11.25.

$d_4^{20}$  (vac.) = 0.9247.  $n_D^{20}$  1.41456.

M<sub>p</sub> Ber. ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) 44.07. Gef. 43.87.

d) Umlagerungsversuche durch Säure. Analog wie beim  $\delta$ -Methoxy-lävulinaldehyd wurden 2,035 g  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd + 10 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Die Säurezunahme betrug nur 1% (+ 0.3%) des Aldehyds, und die entstandenen Säurespuren wurden nicht gefaßt und identifiziert. Die Säurekochung veranlaßte hier andere Reaktionen. Die Aufarbeitung ergab 1.6 g, wovon noch 0.1 g unveränderter Aldehyd war; 1.2 g waren Aldol und 0.3 g höher siedende Produkte.

0.2618 g Dimethylacetal (c) wurden in gleicher Weise 3 Stdn. gekocht und lieferten 6.5% Säurezuwachs, auf Acetal berechnet ( $\pm 3\%$ ). Auch hier war noch keine Identifizierung der geringen Säuremenge möglich.

## II. Weg über das Pentan-diol-(1.5).

### 1) Pentandiol-(1.5), Oxydation und Derivate.

a) Oxydation. 3 g durch Fraktionieren an der Widmer-Spirale gereinigtes Diol werden mit 13 g einer 2-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung unter Zusatz von etwas Alkali bei Zimmer-temperatur bis zum vollständigen Verschwinden der Permanganatfarbe stehen gelassen (etwa 2—3 Wochen). In die Suspension von Mangandioxyd wird bis zu seiner Auflösung Schweflige Säure eingeleitet, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Salzzückstand mit starker Salzsäure gut angefeuchtet. Nach nochmaligem Trocknen wird im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung kristallisiert beim Abkühlen Glutar-säure vom Schmp. 95° (korr.) aus (Mischschmp. 95.5°). Ausb. mindestens 3 g = 80%.

b) 1.5-Dichlor-pentan. Zu einer Mischung von 100 g Tetrachlorkohlenstoff und 40 g Phosphorpentachlorid läßt man unter ständigem mechanischen Rühren langsam 20 g Diol zutropfen, gießt nach der Umsetzung auf Eis, trennt die Tetrachlorkohlenstoff-Schicht ab, wäscht sie mit etwas Alkali und fraktioniert nach dem Trocknen mit Chlorcalcium: man erhält in guter Ausbeute das Pentamethylen-1.5-dichlorid vom Sdp.<sub>21</sub> 76—78°

Eine kleine Probe wurde im Bombenrohr bei 130° 5 Stdn. mit NaCN in Methanol behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Dinitril mit 20 ccm konz. Salzsäure im Rohr bei 110° während 5 Stdn. gespalten. Beim Eindampfen der Lösung, Ausziehen des Salzzückstandes mit Äther und Abdampfen erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol die Pimelinsäure rein. Schmp. 104° (korr.), Mischschmp. 104°.

c) Nach A. Müller u. E. Rölz<sup>9)</sup> wurde das Bisurethan des Pentandiols nach Umkrystallisieren aus Äthanol in langen büschelig angeordneten Stäbchen vom Schmp. 176° (korr.) erhalten. Der doppelte Schmp., den die Verfasser angeben, konnte nicht gefunden werden, gleichgültig aus welchem Lösungsmittel umkrystallisiert wurde: als solche eignen sich am besten Äthanol, wäßriges Aceton, Diäthylketon; schlechter Essigester und Chloroform. Die Substanz ist ferner sehr leicht löslich in Dioxan und Benzol.

d) Der Bis-anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure-ester des Pentandiols-(1.5) wird in analoger Weise wie der entsprechende Ester des 3-Methoxy-propanols (I) dargestellt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Ligroin, Benzol und Toluol, läßt sich aber ausgezeichnet aus Monochlorbenzol infolge seines starken Löslichkeitsunterschiedes bei verschiedener Temperatur umkrystallisieren. Nach 2-maligem Umkrystallisieren wird der Ester in feinen, sehr langen und stark verfilzten blaßgelben Nadeln vom Schmp. 218.5° (korr.) erhalten.

4.298 g Sbst.: 11.550 mg  $\text{CO}_2$ , 1.702 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (572.2). Ber. C 73.40, H 4.23. Gef. C 73.29, H 4.43.

## 2) Pentamethylenglykolmonomethyläther, 5-Methoxy-pentanol-(1).

a) Auf 200 g Diol werden 10 g Na angewandt; im übrigen ist seine Darstellung analog der des Methoxy-propanols (s. 1a). Das überschüssige Diol wird zur Einschränkung der Bildung von Diäther angewandt und nach Abdestillieren des Monoäthers ebenfalls direkt vom NaJ abdestilliert, um nach Zusatz von frischem Diol für den nächsten Ansatz verwendet zu werden. Der Monoäther ist eine nicht besonders bewegliche, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>17</sub> 95° (Sdp.<sub>20</sub> 98.5°).

4.561, 34.50 mg Sbst.: 10.170, 76.70 mg CO<sub>2</sub>, 4.647, 37.20 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (118.11). Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 60.81, 60.64, H 11.40, 12.06.

Ausb. 36 g Monoäther, d. s. 70%.

Ein kryst. Urethan des Monoäthers konnte nicht erhalten werden; der Versuch, das Urethan durch Destillation zu reinigen, wie es uns im Laufe einer verwandten Arbeit beim Urethan des 5,6-Hexen-ols-(1) gelungen ist<sup>17)</sup>, führt zur Zersetzung der Substanz. Ebenso wenig krystallisiert der saure Phthalsäureester. Bei seiner Destillation spaltet er Phthalsäureanhydrid ab.

b) Dagegen bewährt sich auch hier wieder der Anthrachinon- $\beta$ -carbon-säureester, der aus Ligroin in etwas grünstichig gelben, sehr dünnen Stäbchen, die meist büschelig angeordnet sind und gerade Auslöschung zeigen, erhalten wird. Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren 88° (korr.).

4.277 mg Sbst.: 11.230 mg CO<sub>2</sub>, 2.281 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (352.2). Ber. C 71.56, H 5.73. Gef. C 71.61, H 5.97.

3)  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd.

Die konz. Lösung von 8.3 g Kaliumbichromat wird mit 21.5 g Schwefelsäure vermischt. Diese Mischung läßt man vorsichtig unter Umschütteln zu 10 g Monoäther, der sich in einem Rundkolben mit Rückflußkühler befindet, fließen, erhitzt langsam, bis die Reaktion unter kräftigem Aufsieden eintritt, und hält zur vollständigen Oxydation noch einige Zeit in schwachem Sieden (Prüfung mit Silbernitrat auf Chromat). Nach Abkühlung der Oxydationslösung wird der Aldehyd in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung von Säure mit eiskalter konz. Sodalösung durchgeschüttelt und nach Abdampfen des Äthers das verbleibende Öl (7—8 g) mit 40 ccm konz. Bisulfitlösung 2 Stdn. geschüttelt. Der nicht in Bisulfit gelöste Teil des Öles wird abgetrennt und zur Entfernung aller nicht aldehydartigen Bestandteile die Bisulfitlösung des Aldehyds mit Äther durchgeschüttelt. Auf diese Weise werden 4 g an nicht oxydiertem Äther zurückgewonnen.

Die Bisulfitlösung wird mit starker Schwefelsäure versetzt und durch Einleiten von Stickstoff bei gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbad unter Rückfluß die Schweflige Säure ausgetrieben. Man äthert möglichst vollständig aus und erhält nach Aufarbeitung 0.6 g reinen Aldehyd vom Sdp.<sub>15</sub> 60° mit allen bereits beschriebenen Eigenschaften. Als Rückstand verbleiben im Kolben noch 2 g hochsiedendes Aldol.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (116.1). Ber. C 62.02, H 10.42. Gef. C 61.10, H 10.26.

Wegen der geringen Menge war keine weitere Reinigung möglich, doch ist an der Identität der Substanz mit dem auf dem ersten Weg gewonnenen  $\delta$ -Methoxy-valeraldehyd trotz des zu niedrigen C-Wertes nicht zu zweifeln.

<sup>17)</sup> Wir bemerken dies, weil Reif, B. 41, 2740 [1908] angibt, daß sich bei anderen Hexenolen Urethane nicht fassen lassen. Tatsächlich gelang das auch im obigen Fall erst durch Vak.-Destillation, und das sehr tief schmelzende Urethan krystallisierte erst nach längerem Stehenlassen.