

braunroter Niederschlag aus, der sich aber nicht als das gesuchte leicht zu identifizierende  $\beta$ -Chinacridon von St. v. Niementowski erwies<sup>9)</sup>.

b) 6-Nitro-veratrumaldehyd: Die Lösung von 2.1 g des Aldehyds (0.01 Mol) in 42 ccm Methanol + Palladium-Tierkohle aus 10 ccm 2-proz.  $\text{PdCl}_2$ -Lösung wurde nach Aufnahme von  $3\text{H}_2$  filtriert und nach Zugabe von 1.55 g 4-Chlor-acetophenon und 10 Tropfen Piperidin 1 Tag auf dem Wasserbad gekocht. Bei der Destillation des Gemischs mit Wasserdampf blieb ein braunes Harz zurück. Es lieferte beim Umkrystallisieren aus Methanol 1.8 g 2-[4'-Chlor-phenyl]-6.7-dimethoxy-chinolin (IX) vom richtigen Schmp. 144<sup>0</sup>).

c) 6-Nitro-piperonal: 2 g des Aldehyds in 50 ccm Methanol ergaben bei derselben Arbeitsweise (nur wurde in diesem Fall statt mit Piperidin mit 16 ccm 2-n. Natronlauge kondensiert!) 2 g 2-[4'-Chlor-phenyl]-6.7-methylendioxy-chinolin (IX)<sup>2)</sup>, dessen Abscheidung bereits nach 20 Min. begann. Bei einem Parallelversuch mit 2 g 4-Methoxy-acetophenon erhielten wir 2.2 g (statt der ber. 2.8 g) 2-[4'-Methoxy-phenyl]-6.7-methylendioxy-chinolin vom Schmp. 181<sup>0</sup>).

## 160. Gerhard Meier: Die Herstellung von 1.1.3-Trimethoxy-butan aus Crotonaldehyd und Methylalkohol.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke, Krs. Merseburg.]

(Eingegangen am 11. Mai 1943.)

Aus bestimmten Gründen wurde das Dimethylacetal des Crotonaldehyds benötigt, in welchem im Gegensatz zum Crotonaldehyd selbst das konjugierte System von Doppelbindungen beseitigt und nur eine einfache Doppelbindung übriggeblieben ist.

Das Crotonaldehyddimethylacetal ist zuerst von Helferich und Hausen<sup>1)</sup> aus Crotonaldehyd und Orthokieselsäuremethylester hergestellt und als Flüssigkeit vom Sdp. 124—128<sup>0</sup> und  $d_4^{20}$  0.8829 beschrieben worden.

Zur Darstellung des Dimethylacetals wurde zunächst das von Wohl und Franke<sup>2)</sup> für das entsprechende Diäthylacetal benutzte einfachere Verfahren der Destillation von  $\beta$ -Chlor-butyraldehyd-dimethylacetal mit gepulvertem, trockenem Kali angewendet, wobei das  $\beta$ -Chlor-butyraldehyd-dimethylacetal analog dem Diäthylacetal aus Crotonaldehyd und konzentriert salzsaurem Methylalkohol hergestellt wurde<sup>3)</sup> (Sdp.<sub>16</sub> 58<sup>0</sup>,  $d_{20}$  1.066). Dieses Verfahren wurde aber wegen schlechter Ausbeuten wieder verlassen. Bei der direkten Acetalisierung von Crotonaldehyd mit Methylalkohol in Gegenwart von geringen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure wurde infolge von Anlagerung eines Moleküls Methylalkohol an die Doppelbindung des Aldehyds überraschenderweise das bisher noch nicht dargestellte  $\beta$ -Methoxy-butyraldehyd-dimethylacetal oder 1.1.3-Trimethoxy-butan  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  erhalten.

<sup>9)</sup> B. **39**, 385 [1906]. Vergl. auch W. Borsche, M. Wagner-Roemmich u. J. Barthenheier, A. **550**, 160 [1942].

<sup>1)</sup> B. **57**, 799 [1924].

<sup>2)</sup> B. **35**, 1906 [1902].

<sup>3)</sup> B. **35**, 1905 [1902].

Die entsprechende Äthoxyverbindung ist dagegen bereits von Claisen<sup>4)</sup> aus Crotonaldehyd und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol erhalten worden.

Zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen werden diese gewöhnlich in einem größeren Überschuß des Alkohols mit einem Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure, oder Salzen, wie Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Eisenchlorid erwärmt oder längere Zeit stehen gelassen. Im vorliegenden Fall waren nur mit Salzsäure und Schwefelsäure gute Umsätze zu erreichen, während die anderen aufgeführten Stoffe die Acetalisierung nur in sehr geringem Maß bewirkten. Die Acetal-Ausbeuten waren bei beiden Säuren annähernd gleich; die Acetalisierungsgeschwindigkeit dagegen war in salzsaurem Medium erheblich größer. Die Geschwindigkeit einer Acetalisierung ist bekanntlich der Wasserstoff-Ionenkonzentration direkt proportional. Es wäre daher vorteilhaft, eine große Menge einer stark dissoziierenden Säure anzuwenden. Andererseits wird man bestrebt sein, im Interesse eines geringen Chemikalienverbrauchs für das Ansäuern selbst und die nachher notwendige Neutralisation in möglichst schwach saurer Lösung zu arbeiten. Um die optimale Säurekonzentration feststellen zu können, wurde die Acetalisierungsgeschwindigkeit mit steigenden Mengen Salzsäure und Schwefelsäure bestimmt. Sie wurde in einem Wasserbad gemessen, das durch einen Höppler-Thermostaten auf genau 50° gehalten wurde. Die Acetalisierungslösungen wurden gemischt und nach kräftigem Umschütteln in Röhrchen gegossen, in denen sich bereits Aräometer im Meßbereich von 0.800—0.900 befanden. Diese Messung ist sehr einfach, da es infolge der starken Volumverminderung bei der Acetalisierung nur nötig ist, den Anstieg der Dichte des Ansatzes mit der Zeit zu verfolgen. Es zeigte sich hierbei, daß die Salzsäure der Schwefelsäure bei jeweils gleichen Konzentrationen weit überlegen ist und daß man vorteilhaft mit einer HCl-Konzentration von 5—10 g/l Methylalkohol arbeitet.

Auf 1 Mol Crotonaldehyd = 70 g = 81.4 ccm werden bei der Acetalisierung 3 Mol Methylalkohol = 96 g = 121.5 ccm verbraucht. Das ergibt für 500 ccm Crotonaldehyd rund 750 ccm Methylalkohol (Volumenverhältnis 1:1.5). Wie gefunden wurde, wird bei einem Volumenverhältnis von 1:3 eine höhere Ausbeute an Acetal erhalten als bei dem Verhältnis 1:2. Das Maximum der Acetalausbeute liegt jedoch bei dem Volumenverhältnis 1:4. Bei dem Verhältnis 1:6 tritt keine weitere Steigerung der Ausbeute ein.

Es ist häufig notwendig, die Reaktionspartner einer Acetalisierung (Aldehyd und angesäuertes Alkohol) unter (Eis-)Kühlung zusammenzugeben. Beim Mischen von Crotonaldehyd und salzsaurem Methylalkohol (5 g HCl/l) ist diese Vorsichtsmaßregel jedoch nicht nötig, da hierbei nur eine sehr geringe Erwärmung (3—4°) festgestellt wurde. Bei Zimmertemperatur ist die Acetalisierung erst nach 5—6 Tagen beendet, bei +50° schon nach 14 Stdn. Wird der Ansatz gekocht (etwa 70°), so ist die Enddichte bereits nach 2 Stdn. erreicht. Der Ansatz hat aber eine braungelbe Farbe angenommen, während er sonst blaßgelb bleibt, und die Ausbeute ist zurückgegangen.

Gewöhnlich tritt gegen Ende von Acetalisierungen eine Schichtentrennung ein. Die untere Schicht besteht dann aus stark saurem, wäbrigem Alkohol, die obere aus schwach saurem Acetal, das sich mit Sodalösung leicht neutral

<sup>4)</sup> B. 31, 1015 [1898]; s. a. Helferich u. Hausen, B. 57, 799 [1924].

waschen läßt. Im vorliegenden Falle tritt selbst nach Zugabe der zur Neutralisation dienenden wäßrigen Sodalösung (etwa 10-proz.) keine Schichten-trennung ein. Erst bei Zugabe von viel Wasser werden zwei Schichten erhalten; die untere, wäßrige Schicht enthält dann aber beträchtliche Mengen des Trimethoxybutans gelöst. Daher wurde der Methylalkohol nach der Neutralisation mit Sodalösung bei Atmosphärendruck abdestilliert. Es bleiben dann das Trimethoxybutan und eine wäßrige Soda-Kochsalzlösung zurück, die sich leicht voneinander trennen lassen. Das Acetal wurde darauf im Vak. destilliert.

Eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute an Trimethoxybutan von unter 60% auf über 70% gelang durch Neutralisation des Ansatzes mit festem Calciumhydroxyd. Dadurch wird außer dem hierbei entstehenden kein Wasser in den Acetalisierungsansatz eingeschleppt und eine Rückspaltung des Acetals fast völlig vermieden. Calciumoxyd selbst reagiert erheblich langsamer als Calciumhydroxyd.

Weiterhin wurde versucht, den Acetalisierungsansatz mit einem anionen-austauschenden Kunstharz (Wofatit) zu neutralisieren. Diese Arbeitsweise bot keine Vorteile, da hierbei entweder mit sehr großen Mengen des Austauschers gearbeitet werden oder eine sehr häufige Regenerierung stattfinden müßte.

Bei einfacher Destillation des fertigen Acetalisierungsansatzes ohne vorherige Neutralisierung geht nicht nur die Ausbeute zurück, sondern das erhaltene Acetal ist auch chlorhaltig (2—3% Cl). Die Salzsäure katalysiert also die Rückspaltung des Acetals und lagert sich außerdem an die Doppelbindung des Crotonaldehyds an, indem sie ein Molekül Methylalkohol verdrängt und das 1.1.3-Trimethoxybutan in  $\beta$ -Chlor-butyr-aldehyddimethylacetal umwandelt. Das nach einer Neutralisation erhaltene Acetal ist praktisch chlorfrei (<0.01% Chlor).

Das 1.1.3-Trimethoxybutan ist eine wasserhelle, schwach acetalartig riechende Flüssigkeit,  $d_{20}$  0.921. Sie siedet unter Atmosphärendruck bei 157° und im Vak. von 15 mm bei 55°. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Dioxan bestimmt und dabei der theoretische Wert von 148 erhalten.

$C_7H_{18}O_3$ . Ber. C 56.76, H 10.81. Gef. C 56.89, H 10.88.

Als geeignetste Darstellungsweise erwies sich die nachstehend beschriebene: Zunächst wird der Methylalkohol in der gewünschten Stärke (5—10 g/l) angesäuert und darauf zu 4 Vol. Methylalkohol 1 Vol. Crotonaldehyd gegeben. Es wird dann so lange stehengelassen oder bis auf etwa 50° erwärmt, bis die Enddichte erreicht ist. Hierauf wird mit festem Calciumhydroxyd in der ber. Menge warm und unter Rühren neutralisiert.

Danach wird die Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Man erhält einen Vorlauf, der aus wäßrigem Methylalkohol besteht, eine Zwischenfraktion aus wasserhaltigem Acetal, und eine Hauptfraktion (Sdp.<sub>20</sub> 60—62°,  $d_{20}$  0.922) sowie einen geringen Rückstand. Aus der Zwischenfraktion können noch weitere Mengen Reinacetal erhalten werden. Gesamtausb. über 70% der Theorie.

In der beigefügten Tafel sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt, die den Einfluß verschiedener Faktoren bei der Darstellung des Trimethoxybutans erkennen lassen. Es wurden jeweils 500 ccm Crotonaldehyd und 5 g HCl je l Methylalkohol angewandt.

Daß Salzsäure der im übrigen gleichwertigen Schwefelsäure in bezug auf die Acetalisierungsgeschwindigkeit weit überlegen ist, geht daraus hervor, daß bei Verwendung von 5 g/l HCl bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Gleichgewicht nach 14

Versuch-Nr. ....	1	2	3	4	5	6	7	8
Methylalkohol ccm ...	1500	2000	3000	1500	3000	1500	2000	3000
Arbeitstemperatur ...	50°	50°	50°	Siede- temp. (etwa 70°)	50°	50°	50°	50°
Neutralisationsart ...	mit Sodalösung				nicht neutra- lisiert	mit festem Ca(OH) <sub>2</sub>		
Enddichte bei 20° ...	0.882	0.864	0.845	0.878	0.842	0.881	0.862	0.843
Dichte des Acetals bei 20° .....	0.921	0.921	0.921	0.922	0.927	0.921	0.922	0.922
Ausbeute } in g (The- } an 910) .	510	540	535	430	468	640	670	660
Acetal } in % ....	56.0	59.4	58.8	47.4	51.5	70.4	73.6	72.5

bzw. nach 45 Stdn. erreicht war. Bei 10 g/l waren die entsprechenden Werte 6 bzw. 21 Stdn.

Zum Schluß sei noch kurz die analoge Darstellung der beiden nächst höheren Homologen mit ihren Eigenschaften angegeben<sup>5)</sup>.

1.1.3-Triäthoxy-butan: 2500 ccm Äthylalkohol (mit 5 g HCl/l) + 500 g Crotonaldehyd. Ausb. 60%, Sdp.<sub>760</sub> 190°, Sdp.<sub>18</sub> 85—86°, d<sub>20</sub> 0.876.

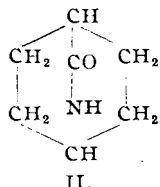
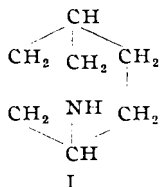
1.1.3-Tripropyloxy-butan: 3000 ccm Propylalkohol (mit 5 g HCl/l + 500 g Crotonaldehyd. Ausb. 45—50%, Sdp.<sub>760</sub> 230° (geringe Abspaltung von Propylalkohol), Sdp.<sub>5</sub> 101—103°, d<sub>20</sub> 0.872.

Die Zahlen für die Ausbeute beziehen sich auf einmaligen Ansatz.

### 161. Erwin Ferber und Hans Brückner: Über das Isochinclidin.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule u. Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 6. August 1943.)

Das Isochinclidin (I) hat in 2-facher Hinsicht Interesse. Einmal steht es in naher Beziehung zu dem in den Chinaalkaloiden vorkommenden Chinclidin, zum anderen hat dieses bisher unbekannte bicyclische Ringgebilde in der Literatur einmal insofern eine Rolle gespielt, als Merling<sup>1)</sup> und Einhorn<sup>2)</sup> sein Vorhandensein in den Cocaalkaloiden bis zur Aufklärung dieses



<sup>5)</sup> Nachträglicher Zusatz, eingegangen am 11. August 1943

<sup>1)</sup> B. 24, 3116 [1891].

<sup>2)</sup> B. 26, 324 [1893].