

in hellockerfarbigen Prismen gewonnen, die bei 280° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit einer durch Methylierung des Chrysin-glykosids erhaltenen Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

6.8-Dibrom-5-methoxy-7-acetoxy-flavon (XVII): Die bei obiger Bromierung erhaltene Verbindung B wird mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Die Acetylverbindung bildet lange gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 213°.

$C_{18}H_{12}O_6Br_2$ (468.11). Ber. 1 CH_3O 6.62. Gef. CH_3O 6.65.

6.8-Dibrom-7-oxy-5-methoxy-flavon (XVI). $C_{16}H_{10}O_4Br_2$ (426.07): Es entsteht bei der Verseifung von XVII in alkohol. Lösung mit 3-proz. Natronlauge, Verdünnen mit Wasser und Ansäuern. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 288° nach Sinterung bei 281°.

6.8-Dibrom-5.7-dimethoxy-flavon (XVIII), $C_{17}H_{12}O_4Br_2$ (440.09): 0.1 g XVI werden in einem Gemisch aus 5 ccm Aceton + 5 ccm Alkohol suspendiert und mit 20 ccm einer äther. Diazomethan-Lösung (1.8 g CH_2N_2 in 100 ccm) methyliert. Nach 24 Stdn. wird die Lösung im Vak. verdampft und die Methylierung wiederholt. Die wiederum verdampfte Lösung hinterläßt einen Rückstand, der in 15 ccm heißem Alkohol gelöst und filtriert wird. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe Nadeln (0.07 g) der Dimethylverbindung vom Schmp. 251° nach Sinterung bei 243° ab. Die Verbindung von Kostanecki und Lampe schmolz bei 253°.

$C_{17}H_{12}O_4Br_2$ (440.09). Ber. 1 CH_3O 14.1. Gef. CH_3O 13.6.

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchényi danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

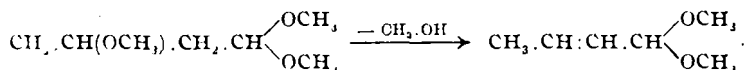
23. Gerhard Meier: Herstellung von 1-Methoxy-butadien durch katalytische Spaltung von 1.1.3-Trimethoxy-butan.

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

(Eingegangen am 10. Januar 1944.)

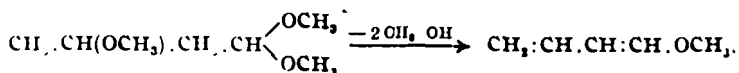
Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt, daß bei der Acetalisierung von Crotonaldehyd mit Methylalkohol und Säure, unter Anlagerung von 1 Mol. Methylalkohol an die Doppelbindung des Crotonaldehyds, β -Methoxy-butyraldehyddimethylacetal oder 1.1.3-Trimethoxy-butan entsteht¹⁾.

In Fortführung dieser Arbeit wurde versucht, das gewünschte Crotonaldehyddimethylacetal durch Abspaltung eines Moleküls Methylalkohol aus dem so entstandenen 1.1.3-Trimethoxy-butan darzustellen:



Aber auch in diesem Falle nahm die Reaktion einen anderen Verlauf, indem unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen nicht ein, sondern zwei Mol. Methylalkohol abgespalten wurden, wobei das bisher unbekannte 1-Methoxy-butadien entstand.

¹⁾ B. 76, 1016 [1943].



Der Konstitutionsbeweis für das erhaltene 1-Methoxy-butadien konnte durch seine Hydrierung zu dem bereits bekannten 1-Methoxy-butan (Methyl-*n*-butyläther)²⁾ vom Sdp.₇₆₀ 70° erbracht werden. Das isomere 2-Methoxybutan ist ebenfalls bereits beschrieben und siedet bei 59—60°/760 mm³⁾.

Die Abspaltung von Methylalkohol aus dem Trimethoxybutan wurde katalytisch in der Gasphase bewerkstelligt. Unter den verschiedenen Katalysatoren, die versucht wurden, erwies sich als besonders geeignet ein Bariumoxyd-Kieselsäure-Kontakt der ungefähren Zusammensetzung BaO.5SiO₂, mit Hilfe dessen bei 250° unter gewöhnlichem Druck bei einer Kontaktbelastung von 0.2 Vol (flüssig gemessen)/Vol/h ein etwa 50-proz. Umsatz in einem Durchgang erzielt werden konnte. Beim Arbeiten unter 5 Atm. Druck konnte die Kontaktbelastung erhöht werden (0.25 Vol/Vol/h), und der Umsatz betrug dauernd 70—80%.

Versuche, eine Abspaltung von Methylalkohol in homogener Reaktion durchzuführen, z. B. durch Erhitzen von Trimethoxybutan mit Mineral-säuren oder mit in ihm löslichen wasserfreien Metallsalzen (Chlorzink, Eisen (III)-chlorid), führten zwar zur Bildung von Methylalkohol, das Methoxybutadien erlitt aber dabei sogleich Polymerisation zu einem dunkelbraunen Öl.

Das 1-Methoxy-butadien bildet mit dem gebildeten Methylalkohol ein bei 62—63°/760 mm siedendes azeotropes Gemisch, das aus etwa 45% Methoxybutadien und 55% Methylalkohol besteht. d_{20} 0.811—0.813. Aus dem Destillationsrückstand, bestehend hauptsächlich aus 1.1.3-Trimethoxybutan und geringen Mengen von Polymerisationsprodukten, wird das Trimethoxybutan herausdestilliert und wieder in den Reaktionsofen eingespritzt. Zur Gewinnung des 1-Methoxy-butadiens aus dem azeotropen Gemisch versetzt man dieses mit Wasser, wobei Schichttrennung eintritt. Die obere Schicht enthält das 1-Methoxy-butadien, das nach dem Trocknen rektifiziert wird.

Beschreibung der Versuche.

1.1.3-Trimethoxybutan wurde nach der früher beschriebenen Arbeitsweise hergestellt¹⁾.

Herstellung des Katalysators: Bariumnitrat wird durch 2-stdg. Erhitzen auf 500° denitriert, das so erhaltene Bariumoxyd mit gefällter Kieselsäure in 20-proz. Ammoniaklösung 16 Stdn. vermahlen und die erhaltene Masse bei 400° getrocknet. Das Verhältnis von Bariumoxyd zu Kieselsäure wurde auf etwa 1:5 eingestellt.

Apparatur: Das Reaktionsrohr bestand aus schwer schmelzbarem Glas und wurde elektrisch beheizt. Das Kontaktvolumen betrug 50 ccm, Kontaktbelastung 0.2 Vol/Vol/h. Die stündliche Produkteinspritzung, die mit Hilfe einer kleinen Pumpe bewerkstelligt wurde, erfolgte von oben und betrug 10 ccm. Die Temperatur wurde während der Versuchsdauer von 50 Tagen auf 250° gehalten und an 2 Stellen des Katalysators durch Thermoelemente gemessen.

Als Trägergas wurden in der Stde. 50 l Wasserstoff durch den Ofen geleitet. Am Ende der Apparatur war ein Liebig-Kühler und anschließend

¹⁾ Vergl. z. B. Dobriner, A. 248, 3 [1888]; Clarke, Journ. chem. Soc. London 101, 1801 [1912]; Bennet u. Philip, Journ. chem. Soc. London 1928, 1931.

²⁾ Bennet u. Philip, Journ. chem. Soc. London 1928, 1930.

eine Tiefkühlung angeschaltet. Durch die besondere Aktivität aller neu in Verwendung genommenen Katalysatoren betrug der Umsatz im vorliegenden Fall in den ersten Tagen etwa 80% und nahm nach etwa 80 Stdn. den ungefähr konstanten Wert von 50% an.

Zur Aufarbeitung wurde das aus Methanol und 1-Methoxy-butadien bestehende azeotrope Gemisch abdestilliert. Nach Versetzen mit Wasser wurde das als obere Schicht vorliegende Methoxybutadien abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Sdp.₇₆₀ 91—92°, d₂₀ 0.830.

C₅H₈O (84). Ber. C 71.4, H 9.55, Mol.-Gew. 84, Bromzahl 3806.
Gef. „ 70.05, „ 9.55, „ 84 (kryoskop.), „ 3805.

Durch die Hydrierzahl wurden 1.88 Doppelbindungen angezeigt. Die Wasserstoffaufnahme verlief bei Ggw. von Platinoxid nach Adams auffallend langsam.

Das 1-Methoxy-butadien ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von olefinartigem Geruch.

Unreines 1-Methoxy-butadien und solches, das im azeotropen Gemisch mit Methylalkohol vorliegt, erleidet beim Stehen langsam Polymerisation, wobei die Dichte ansteigt. Reines 1-Methoxy-butadien ist erheblich länger haltbar.

Das auf die vorstehende Weise erhaltene Methoxybutadien wies, trotz mehrfacher Rektifikation, einen Aldehydgehalt von 1—2% auf. Ob es sich dabei um Crotonaldehyd oder um durch Hydrolyse des Methoxybutadiens entstandenen Vinylacetaldehyd handelt, ist noch nicht entschieden.

Hydrierung des 1-Methoxy-butadiens: Je 20 ccm 1-Methoxy-butadien wurden in der Stde. mit 50 l Wasserstoff bei 120° über 200 ccm eines festangeordneten auf Tonerde niedergeschlagenen und im Wasserstoffstrom bei 400° reduzierten Nickelkatalysators geleitet. Die Ausbeute an Methyl-*n*-butyläther war quantitativ. Sdp.₇₆₀ 70°, d₂₀ 0.744.

24. Adelheid Kofler: Über quasi-eutektische Synkrystallisation bei organischen Stoffgemischen (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1943.)

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde über Anomalien des Erstarrungsvorgangs bei unterkühlten Schmelzen organischer Zweistoffgemische berichtet. Es handelt sich dabei um Beobachtungen unter Bedingungen, die die Einhaltung einer konstanten Unterkühlungstemperatur ermöglichen.

Beim gewöhnlichen Erstarrungsvorgang, wie z. B. bei der üblichen Bestimmung des Zustandsdiagramms mittels der „Haltepunkte“ wird erwartet, daß Unterkühlungen durch die beim Eintreten der Krystallisation frei werdende Krystallisationswärme wieder vollständig aufgeholt werden. Dies ist aber häufig nicht der Fall und zwar besonders dann nicht, wenn Neigung zur Unterkühlung mit großer Trägheit der Krystallisation gekoppelt ist oder wenn die Unterkühlung sehr weit getrieben wurde. Die Abscheidung muß dann bei tieferen Temperaturen vor sich gehen. Die Folge davon ist, daß der Erstarrungsvorgang von dem normalen, in Abhängigkeit von dem Grad der Unterkühlung und der Zusammensetzung, abweicht.

¹⁾ A. Kofler, B. 76, 391 [1943].