

86. Theo Herbertz: Studien zur Chemie der Acetylene, I. Mitteil.*): Vom Diacetylen ausgehende Synthesen

[Aus dem Laboratorium der Gasabteilung der Chemischen Werke Hüls]
(Eingegangen am 13. Februar 1952)

Durch Umsetzung des Diacetylen mit Natrium in flüssigem Ammoniak werden die Natriumsalze des Diacetylen dargestellt und diese mit Dialkylsulfaten und Alkylhalogen umgesetzt. Aus Butadiinnatrium und Vinylbromid wird 1.3-Hexadiinen-(5) erhalten.

Aus Butadiin und Methanol wird 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) dargestellt, das beim Verseifen zum 1-Butinal-(4) gespalten wird. Durch Anlagerung von Carbonylgruppen enthaltenden Stoffen wird eine Reihe neuer Stoffe dargestellt. Das aktive Wasserstoffatom des Methoxybutenins wird durch Natrium ersetzt; über das Natriumsalz werden Alkylierungen durchgeführt.

Bei der Hydrierung von Diacetylen-Derivaten läßt sich eine Abhängigkeit der partiellen Hydrierbarkeit von der Struktur feststellen.

Das früher schwer zugängliche Diacetylen wurde durch die auf W. Reppe zurückgehende Synthese¹⁾ einerseits, durch sein Auftreten als Nebenprodukt beim Lichtbogenacetylen-Verfahren der Chemischen Werke Hüls andererseits leicht zugänglich. Sein Verhalten stimmt teils mit dem anderer Acetylene überein, teils weicht es davon ab. So unterscheidet es sich z.B. vom Vinylacetylen dadurch, daß es schwerer Chlorwasserstoff anlagert, aber leichter Methanol addiert als dieses.

Während die Kupfer- und Silbersalze des Diacetylen bekannt waren, galten die Alkalisalze des Diacetylen bisher als nicht darstellbar und somit Synthesen über diese hypothetischen Verbindungen als nicht durchführbar. Demgegenüber ließ sich zeigen, daß sowohl ein Wasserstoffatom des Diacetylen, als auch beide Wasserstoffatome durch Natrium ersetzbar sind, und zwar durch Umsetzen des flüssigen Diacetylen bei -50° mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium. Die so erhaltenen Diacetylide $\text{HC}:\text{C}:\text{C}:\text{CNa}$ und $\text{NaC}:\text{C}:\text{C}:\text{CNa}$ ließen sich unschwer mit Alkyljodiden wie auch mit Dialkylsulfaten zu mono- und dialkylierten Diacetylenen umsetzen.

Bei der Umsetzung des Mononatrium-diacetylide mit Vinylbromid konnte das zuvor noch nicht beschriebene Vinyl-diacetylen, Hexen-(1)-diin-(3,5), erhalten werden, ein außerordentlich labiler Stoff, der, ohne spontan zu verhärten, nur bei tiefen Temperaturen oder in sehr starker Verdünnung aufbewahrt werden konnte. Das Vinyl-diacetylen gibt ein rein gelbes Kupfersalz.

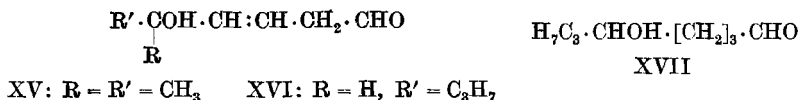
A. Auerhahn und R. Stadler²⁾ setzten Diacetylen mit Äthanol um, indem sie 1% Natrium in absolutem Alkohol lösten und durch diese Lösung

*) Der vorliegende Bericht ist die 1. Mitteilung einer Reihe von Mitteilungen über Umsetzungen von Acetylenen, die in den Jahren 1941–1944 im Laboratorium der Gasabteilung der Chem. Werke Hüls durchgeführt wurden und die bis jetzt, abgesehen von den im Kriege erfolgten werksinternen Veröffentlichungen, unbekannt blieben.

Hrn. Direktor Prof. Dr. P. Baumann von den Chem. Werken Hüls danke ich für die Freigabe des Materials zur Veröffentlichung und Hr. Direktor Dr. F. Zobel, der die geschilderten Arbeiten weitgehend anregte oder in Auftrag gab, noch besonders für seine wertvolle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten.

1) Dtsch. Reichs-Pat. 740637. 2) Dtsch. Reichs-Pat. 601822.

Bei der Hydrierung der durch die Verseifung gebildeten Aldehyde mittels Raney-Nickels in methanolischer Lösung entstand aus dem 5-Methyl-hexin-(3)-ol-(5)-al-(1) ein Aldehyd, der sich durch einen eigenartigen, etwas an Menthol erinnernden Geruch auszeichnete, das 5-Methyl-hexen-(3)-ol-(5)-al-(1) (XV).



Versuche, unter höherem Druck bei Temperaturerhöhung eine Durchhydrierung zu erzwingen, blieben erfolglos.

Dagegen konnten bei der Hydrierung des Octin-(3)-ol-(5)-al-(1) je nach den Reaktionsbedingungen beide Hydrierungsstufen, das Octen-(3)-ol-(5)-al-(1) (XVI) und das Octanol-(5)-al-(1) (XVII), erhalten werden.

Beim 6-Methyl-heptin-(3)-ol-(5)-al-(1) endlich ist keine partielle Hydrierung mit Raney-Nickel mehr möglich, da hier die Hydrierung bereits bei Raumtemperatur bis zum gesättigten Aldehyd, dem 6-Methyl-heptanol-(5)-al-(1) erfolgt.

Im Zusammenhang mit in späteren Mitteilungen beschriebenen Ergebnissen bei der Hydrierung von Dreifachbindungen ergeben sich, wie gezeigt werden wird, einfache Zusammenhänge zwischen Konstitution und partieller Hydrierbarkeit bei gleichem Katalysator.

Beschreibung der Versuche

Zur Durchführung sämtlicher Umsetzungen dienten stets Rundkolben aus Jenaer Glas mit 5 Hälsen, die mit Normalschliffen versehen waren. Durch den mittleren Hals führte ein Rührer mit Jenaer KPG-Dichtung. Die seitlichen Schläufe trugen einen mit Kühlmantel und Umlauf versehenen Tropftrichter, ein Thermometer, ein Gaseinleitrohr und einen Rückflußkühler, der zugleich als Gasableitung diente.

Darstellung des Diacetylen⁴⁾: 400 g Butin-(2)-diol-(1.4) wurden zunächst sublimiert und dann im Rührkolben innerhalb einer Viertelstunde mit 1000 g Thionylchlorid „Merck“ versetzt, wobei sich die Temperatur im Kolben bis auf etwa -15° erniedrigte (Sublimation und Verwendung des Thionylchlorids „Merck“ waren zur Erzielung hoher Ausbeuten wesentlich). Nach 12stdg. Rühren bei maximal $+10^\circ$ wurde zur Austreibung des Schwefeldioxyds so lange auf $+60^\circ$ erwärmt, bis keine Gasblasen mehr entwichen. Dann wurde aus dem Reaktionsgemisch das rohe Dichlorbutin i. Vak. bei mindestens 5–6 Torr so lange abdestilliert, bis die Innentemperatur im Kolben auf 110° gestiegen war. Es waren dann durchweg 390–400 g (70% d.Th.) rohes Dichlorbutin übergegangen. Eine Steigerung der Temperatur auf 120° pflegte zu explosiver Zersetzung des Destillierrückstandes zu führen.

Im 5-Hals-Rührkolben wurden je 60 g des so gewonnenen rohen Dichlorbutins und 3 g Pyridin in 500 ccm 96-proz. Alkohol gelöst. Unter Rühren und langsamem Durchleiten von Stickstoff wurden 200 g 40-proz. Natronlauge zugetropft. Das durch den Rückflußkühler entweichende, mit Stickstoff verdünnte Diacetylen wurde durch 2 Waschflaschen mit verd. Natronlauge und einen Trockenturm mit Chlorcalcium geleitet und anschließend in Kühlfallen kondensiert, wo es sich bei Außenkühlung mit fester Kohlensäure in Form von weißen Kristallen vom Schmp. -36° abschied. Bei ausreichender Kühlung war die Ausbeute nahezu quantitativ.

⁴⁾ Vergl. hierzu Dtsch. Reichs-Pat. 740637.

Der Schmelzpunkt des nach der vorstehenden Vorschrift erhaltenen Diacetylen stimmt mit den Angaben F. G. Müllers⁵⁾ überein. Die Eigenschaften stimmen auch vollständig mit denen von Diacetylen überein, welches aus einem technischen Vinylacetylen-Diacetylen-Gemisch durch Ausfrieren erhalten wurde.

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden durchweg sowohl mit nach obiger Vorschrift dargestelltem, als auch mit aus dem technischen Kondensat isoliertem Diacetylen durchgeführt, wobei stets übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden.

Darstellung der Natriumdiacetylide: In einer Wasserstoffatmosphäre wurden im 5-Hals-Rührkolben jeweils 23 g feingeschnittenes Natrium unter Außenkühlung des Kolbens mit fester Kohlensäure und Methanol in etwa $\frac{1}{2}$ l hineinkondensiertem Ammoniak gelöst. In die blaue Lösung wurde das durch Kühlung flüssig gehaltene Diacetylen eingetropf. Nach Zugabe eines halben Mols Diacetylen entfärbte sich die Lösung; es hatte sich also Dinatriumdiacetylid gebildet. Durch Zutropfen eines weiteren halben Mols Diacetylen ging das Dinatriumdiacetylid in Mononatriumdiacetylid über. Für die weiteren Umsetzungen beider Salze wurden entweder gleich die ammoniakal. Suspensionen benutzt oder das Ammoniak durch Äther verdrängt und dann die Umsetzung in der äther. Lösung ausgeführt.

Umsetzungen der Diacetylide mit Halogenjodiden und -sulfaten. Dimethylsulfat: Zu einem Mol Mononatriumdiacetylid in ammoniakal. Suspension wurde bei -50° ein Mol Dimethylsulfat getropft und dann noch 3 Stdn. gerührt. Danach wurde das Ammoniak im Wasserstoffstrom langsam abgedampft, der Rückstand zur Beseitigung etwaiger Natriumreste mit wenig Methanol versetzt und Wasser zugefügt. Es wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation wurden 52 g (81% d.Th.) an Methyl-diacetylen (Pentadiin-(1.3)) vom Sdp. $54-56^{\circ}$ erhalten, dessen Dichte und Brechung ($d_4^{20} = 0.7375$ und $n_D^{20} = 1.44305$) mit den Angaben der Literatur⁶⁾ übereinstimmen.

In analoger Weise wurden Umsetzungen zwischen dem Dinatriumsalz und Dimethylsulfat, beiden Salzen und Diäthylsulfat, sowie Mononatriumdiacetylid und Propyljodid durchgeführt, wobei abgesehen von der letztgenannten Reaktion (9% Ausbeute) stets in glatter Reaktion mit fast quantitativen Ausbeuten die erwarteten alkylierten Diacetylene erhalten wurden, deren Daten mit denen der Literatur übereinstimmten, also das Hexadiin-(2.4) (Dimethyldiacetylen) vom Schmp. 64.5° u. Sdp. 129° , das Hexadiin-(1.3) (Äthyldiacetylen) vom Sdp.₁₈ $26-28^{\circ}$. Von diesem wurde ein gelbes Kupfersalz erhalten. Eine Probe verharzte bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stdn. vollständig. An eine andere Probe wurde durch 2stdg. Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure, die 0.5% Quecksilbersulfat enthielt, Wasser angelagert. Dabei entstand Hexandiin-(2.4), das in Übereinstimmung mit der Literatur⁶⁾ unter 12 Torr bei 43° siedete. Aus dem Dinatriumsalz und Diäthylsulfat entstand glatt das Octadiin-(3.5) vom Sdp.₃₂ 72° , welches ebenfalls von Prévost⁶⁾ beschrieben ist.

Bei der Darstellung des Heptadiins-(1.3) (Propyldiacetylen) wurde das Mononatriumsalz in Äther mit dem *n*-Propylbromid umgesetzt. Die Ausbeute betrug im Gegensatz zu den glatten Reaktionen mit den Dialkylsulfaten hierbei nur 8 g Propyldiacetylen (aus 1 Mol.) = 9% d.Th. vom Sdp.₁₀ $50-55^{\circ}$ neben etwa 60 g Harz. Das Propyldiacetylen, das ebenfalls von Prévost⁷⁾ beschrieben ist, gab wie zu erwarten ein gelbes Kupfersalz.

Zur Darstellung des Hexen-(1)-diins-(3.5) (Vinyl-diacetylen) wurde zu einem Mol Mononatriumdiacetylid in flüss. Ammoniak ein Mol Vinylbromid getropft. Beim Versuch, das Reaktionsgemisch unter Abdampfen des Ammoniaks nach 12stdg. Reaktionsdauer auf Raumtemperatur zu bringen, verharzte das Produkt vollständig. In einem zweiten Versuch wurde zu einem Mol feingepulvertem Natriumamid in 500 ccm Dekalin bei -50° ein Mol Diacetylen getropft und anschließend ein Mol Vinylbromid. Beim

⁵⁾ Helv. chim. Acta 8, 821 [1925].

⁶⁾ Ch. Prévost, Ann. Chim. [10] 10, 113, 369 [1928]; Compt. rend. Acad. Sciences 182, 854.

⁷⁾ Ch. Prévost, Ann. Chim. [10] 10, 113 [1928].

Erwärmen auf Raumtemperatur trat wiederum Verharzung ein. Daraufhin wurde der Versuch in gleicher Weise wiederholt, jedoch das entstandene vermutliche Vinyl-diacetylen bei $-30^{\circ}/4$ Torr aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und in Kühlfallen aufgefangen, die mit Kohlensäure und Methanol, bei einem weiteren Versuch mit flüssigem Stickstoff, gekühlt waren. Da das erhaltene Produkt ein rein gelbes Kupfersalz gab, was das vorher vorhandene Diacetylen (das ein tiefrotes Kupfersalz gibt) an einem Wasserstoff substituiert sein, wofür nur Vinylgruppen verfügbar waren. Das Produkt zeigt in der Schwewewaage ein Mol.-Gew. 77, was ebenfalls für das Vinyl-diacetylen stimmen würde ($C_6H_4 = 76.1$). Versuche zur Reinigung des Produktes durch Fraktionieren scheiterten ebenso wie Versuche, es zur Analyse einzuwiegen, an der starken Neigung zur Polymerisation. Auf Grund des Molekulargewichtes und der Bildung des gelben Kupfersalzes dürfte jedoch die Bildung des Vinyl-diacetylens gegeben sein.

Anlagerung von Methanol an Diacetylen: 150 g Diacetylen bzw. 250 g eines techn. Kondensats aus 60% Diacetylen und 40% Vinylacetylen wurden jeweils im Rührautoklaven mit 1 l Methanol und 12 g darin zu Metholat gelöstem Natrium 4 Stdn. auf 75° erhitzt; hierbei wird das Diacetylen umgesetzt, während das Vinylacetylen noch nicht reagiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt, die entstehenden Schichten getrennt, die wäbr. Schicht mit 250 ccm 20-proz. Schwefelsäure geschüttelt und die sich erneut bildende zweite Schicht abgetrennt. Die vereinigten oberen Schichten wurden mehrfach mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Bei der Vak.-Destillation wurden Mengen von 180–189 g (77% d.Th.) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) (I) vom Sdp.₈₀ 63° erhalten. Schmp. -7° , d_4^{20} 0.91, $n_D^{20} = 1.462$.
 C_5H_8O (82.1) Ber. C 73.15 H 7.36 Gef. C 73.12 H 7.41

Die Verbindung gibt ein rein gelbes Kupfersalz. Bei Raumtemperatur polymerisiert sie sich im Verlauf von wenigen Tagen.

Butin-(3)-al-(1): 5 ccm Methoxybutenin I wurden mit 25 ccm 10-proz. Schwefelsäure kurz erhitzt, schnell abgekühlt, die Mischung ausgeäthert und die Äther-Lösung über Calciumchlorid getrocknet. Erhalten wurden 2 g eines äußerst empfindlichen und schnell verharzenden Aldehyds (Sdp.₁₀₀ 40° , $n_D^{20} = 1.44556$), der ein Semicarbazon vom Schmp. 122° und ein gelbes Kupfersalz bildete.

Umsetzung des 1-Methoxy-buten-(1)-ins-(3) (I) mit Carbonyl-Verbindungen. Umsetzung mit Aceton: Im 5-Hals-Rührkolben wurden 100 g feingepulvertes Natriumamid in 500 ccm trockenem Äther suspendiert. Unterhalb von $+10^{\circ}$ wurde ein Gemisch von 180 ccm Methoxybutenin I und 150 ccm Aceton zugetropft und nach beendeter Zugabe noch 12 Stdn. bei gleicher Temperatur gerührt. Danach wurde die äther. Lösung zweimal kalt mit 5-proz. Schwefelsäure, anschließend mehrfach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Vak.-Destillation wurden 375 g (84% d.Th.) 1-Methoxy-5-methyl-hexen-(1)-in-(3)-ol-(5) (II) vom Sdp.₅ 117° erhalten. Die Verbindung besitzt einen eigentümlichen charakteristischen Geruch; d_4^{20} 0.9809, $n_D^{20} = 1.478$.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.58 H 8.57 O 22.85 Mol.-Gew. 140
 Gef. C 68.37 H 8.50 O 23.44 Mol.-Gew. 141 (Rast)

Umsetzung mit Methyl-äthyl-eton: Die Umsetzung wurde bei 0° in gleicher Weise durchgeführt wie die Umsetzung mit Aceton. Aus je 1 Mol Natriumamid, Methyl-äthyl-eton und Methoxybutenin I wurden 105 g (68% d.Th.) 1-Methoxy-5-methyl-hepten-(1)-in-(3)-ol-(5) (III) vom Sdp.₁₀₅ 147° erhalten. Bei weiteren Versuchen konnte das Natriumamid ohne Beeinträchtigung der Ausbeute durch überschüss. gepulvertes Kaliumhydroxyd (etwa 2 Mol) ersetzt werden; d_4^{20} 0.9751, $n_D^{20} = 1.50138$.

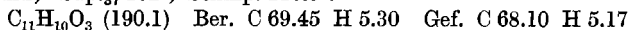
$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.11 H 9.15 Gef. C 69.48 H 9.13

Umsetzung mit Acetophenon: Die Umsetzung erfolgte in gleicher Weise bei 0° mit je 1 Mol Natriumamid, Acetophenon und Methoxybutenin I. Erhalten wurden 164 g (70% d.Th.) 1-Methoxy-5-phenyl-hexen-(1)-in-(3)-ol-(5) (IV); Sdp.₃₇ 102° , d_4^{20} 1.0036, $n_D^{20} = 1.52354$.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.09 H 7.35

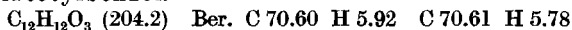
Umsetzung mit Propionaldehyd: Bei der in gleicher Weise wie mit Aceton durchgeführten Umsetzung betrug die beste Ausbeute nur 30% d. Theorie. Das restliche Methoxybutenin wurde in der Hauptsache unumgesetzt zurückerhalten. Physikal. Eigenschaften des 1-Methoxy-hepten-(1)-in-(3)-ols-(5) (V): Sdp.₁₅ 120°, d_4^{20} 0.9954, n_D^{20} = 1.48627.

Umsetzung mit Benzaldehyd: Die Darstellung erfolgte in analoger Weise wie mit Aceton. Beim Versuch, das Natriumsalz des entstandenen sek. Alkohols durch Versetzen der violetten wäßr. Lösung mit verd. Schwefelsäure in der Kälte in den freien Alkohol überzuführen, wurde stets die Methoxyvinyl-Gruppe zum Aldehyd verseift und dieser im Verlauf der Aufarbeitung bis zur Säure oxydiert. Die Ausbeute an 4-Oxy-4-phenylbutin-(2)-carbonsäure-(1) (VII) betrug maximal 24% d. Th. neben nicht umgesetztem Methoxybutenin; Sdp.₃₇ 102°, Schmp. 116.5°.



Die Umsetzung des Methoxybutenins mit Blutyraldehyd zum 1-Methoxy-octin-(3)-en-(1)-ol-(5) erfolgte in gleicher Weise wie die sonstigen Umsetzungen von I mit Aldehyden; die Verseifung des Äthers zum Octin-(3)-ol-(5)-al-(1) erfolgte mit verd. Oxalsäure. Die Unterlagen über Darstellung und Analyse dieser Substanzen gingen durch Kriegseinwirkung verloren.

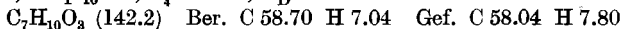
Umsetzung mit Essigsäure: 100 ccm Methoxybutenin I wurden mit 250 ccm Eisessig, 30 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g Silberacetat unter Rühren in einem Witt-Kolben 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das rohe Reaktionsgemisch wurde anschließend fraktioniert. Dabei wurden 140 ccm nicht umgesetzter Eisessig zurückerhalten, sowie 73 ccm eines bei 50°/10 Torr übergelenden Gemisches aus Anlagerungsverbindung und Eisessig. Das Gemisch wurde zur Entfernung des Eisessigs mit Wasser durchgeschüttelt. Beim Stehen schieden sich daraus Kristalle ab vom Schmp. 159°, der beim Umkristallisieren auf 162° stieg. Offenbar erfolgte eine Aufspaltung zu Butin-(3)-al-(1) und Trimerisation zu Triacetylbenzol.



Der Misch-Schmelzpunkt mit Triacetylbenzol anderer Herkunft zeigte keine Erniedrigung.

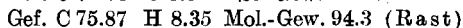
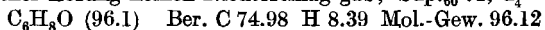
Als nächste Fraktion wurden 17 ccm vom Sdp. 57–61° erhalten, die noch geringe Mengen Eisessig enthielten und nicht ohne Verharzung verarbeitet werden konnten.

Endlich wurden neben einem Nachlauf 31 ccm einer leicht rosafarbenen Substanz vom Sdp.₁₀ 62° erhalten, bei der es sich um 1-Methoxy-butadien-(1,3)-yl-(3 bzw. 4)-acetat handeln dürfte; Sdp.₁₀ 62°, d_4^{20} 1.0399, n_D^{20} = 1.42046.



Beim Stehen mit Wasser wird die Verbindung langsam unter Bildung von Triacetylbenzol, Essigsäure und Methylalkohol zersetzt.

Alkylierungen von Methoxybutenin I. Umsetzung mit Dimethylsulfat: Im 5-Hals-Rührkolben wurden zu einer Suspension von 50 g Natriumamid in 500 ccm trockenem Äther bei einer Temperatur unterhalb von 0° in einer Stickstoffatmosphäre zunächst 115 ccm Methoxybutenin I und anschließend 160 g Dimethylsulfat zuge tropft. Nach 6stdg. Rühren wurde kalt mit 5-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und die Ätherschicht über Chlorcalcium getrocknet. Beim Fraktionieren i. Vak. wurden 72 g (etwa 60% d. Th.) 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3) (VIII) erhalten, das mit Ilowskyscher Lösung keinen Niederschlag gab; Sdp.₆₀ 71, d_4^{18-6} 0.9242, n_D^{20} = 1.49208.



Umsetzung mit Diäthylsulfat: Die Äthylierung wurde in gleicher Weise mit der äquiv. Menge Diäthylsulfat durchgeführt. Erhalten wurden 84 g (76% d. Th.) 1-Methoxy-hexen-(1)-in-(3) (IX) vom Sdp.₆₀ 74°, das in seinen Eigenschaften mit dem vom Verfasser auf anderem Reaktionswege dargestellten gleichen Stoff⁸⁾ identisch ist.

⁸⁾ Folgende Mitteilung des Verfassers.

Umsetzung mit Propylbromid: In gleicher Weise wurden 0.5 Mol Methoxybutenin I mit 44 g Propylbromid umgesetzt. Neben nicht umgesetzten Ausgangsstoffen wurden 18 g (15% d.Th.) an 1-Methoxy-hepten-(1)-in-(3) (X) vom Sdp.₇₀ 75° erhalten.

$C_8H_{12}O$ (124.2) Ber. C 77.35 H 9.73 Gef. C 77.55 H 9.60

Umsetzungen mit den aus dem Methoxybutenin erhaltenen Stoffen. Verseifungen der Vinyläther zu Aldehyden: Der Vinyläther III wurde 1 Stde. bei 0° mit 20-proz. Schwefelsäure intensiv gerührt, der entstandene Aldehyd abgetrennt, die wäbr. Lösung ausgeäthert, Aldehyd und äther. Lösung vereinigt, gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Entstanden war mit 73% Ausbeute 5-Methyl-heptin-(3)-ol-(5)-al-(1) (XI). Der Aldehyd hat einen leicht an Citronen erinnernden frischen Fruchtgeruch; Sdp. 73–74°, d_4^{20} 1.0176, n_D^{20} = 1.48897.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.64 Gef. C 68.34 H 8.78

25 g des Vinyläthers V wurden unter Rühren mit 200 ccm 10-proz. wäbr. Oxalsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Erhalten wurden 10 g (45% d.Th.) Heptin-(3)-ol-(5)-al-(1) (XII); Sdp.₁₃ 66–70°, d_4^{20} 0.9978, n_D^{20} = 1.74195.

$C_7H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 66.65 H 7.95 Gef. C 65.98 H 7.87

Zur Verseifung wurden 20 g 1-Methoxy-octen-(1)-in-(3)-ol-(5) mit 5-proz. Schwefelsäure 5 Min. unter Rückfluß gekocht, schnell gekühlt, ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten wurden 5.2 g (28% d.Th.) Octin-(3)-ol-(5)-al-(1) vom Sdp.₁₉ 75°.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.64 Gef. C 68.42 H 8.38

Semicarbazon: Schmp. 199.8°.

Zur Verseifung wurden 19 g 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3) mit 4-proz. Schwefelsäure 5 Min. unter Rückfluß gekocht, schnell gekühlt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 3 g (etwa 19% d.Th.) Pentin-(3)-al-(1) (XIII) vom Sdp.₈₀ 71° und Schmp. –27.8°.

C_5H_6O (82.1) Ber. C 73.13 H 7.37 Gef. C 70.13 H 7.97

Der Aldehyd verharzte sehr leicht. Eine Neudarstellung und Einfrieren bis zur Analyse und der Feststellung der physikal. Eigenschaften war aus kriegsbedingten Gründen nicht mehr möglich.

Die Verseifung des 1-Methoxy-hexen-(1)-in-(3) erfolgte in gleicher Weise und ergab mit etwa 50% Ausbeute den ebenfalls empfindlichen Aldehyd Hexin-(3)-al-(1) (XIV) vom Sdp.₄₂ 114°.

C_6H_8O (96.1) Ber. C 75.80 H 7.42 Gef. C 72.45 H 7.68

Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

Hydrierungen. 5-Methyl-hexin-(3)-ol-(5)-al-(1): Die durch Verseifen von 1-Methoxy-5-methyl-hexen-(1)-in-(3)-ol-(5) dargestellte Substanz wurde jeweils im 5fachen Vol. Methanol gelöst, eine Messerspitze Raney-Nickel zugesetzt und bei 40 atü Wasserstoffdruck hydriert, bis jeweils die Wasserstoffaufnahme beendet war. Hydriert wurde 1. bei Raumtemperatur, 2. bei 100° und 3. bei 155°. Bei 155° verharzte der größere Teil der Substanz. Erhalten wurde unter sämtlichen Bedingungen 5-Methyl-hexen-(3)-ol-(5)-al-(1) (XV); Sdp.₂₀ 76°, d_4^{20} 1.0448, n_D^{20} = 1.47734.

$C_7H_{12}O_2$ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.43

Gef. C 65.37 H 9.30 (1), C 68.60 H 9.21 (2), C 65.33 H 9.04 (3)

Semicarbazon: Schmp. 256°. Der Aldehyd hat einen angenehmen, etwas an Menthol erinnernden Geruch.

Octin-(3)-ol-(5)-al-(1): Die Hydrierung mit Raney-Nickel erfolgte in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben; dabei wurden erhalten:

1.) bei 20° Octen-(3)-ol-(5)-al-(1); Sdp.₁₈ 86°, d_4^{20} 0.9638, n_D^{20} = 1.46869.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.55 H 9.93 Gef. C 67.64 H 9.53

2.) bei 100° Octanol-(5)-al-(1); Sdp.₁₅ 66°, d_4^{20} 0.9909, n_D^{20} = 1.45357.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.60 H 11.18 Gef. C 66.64 H 11.15

6-Methyl-heptin-(3)-ol-(5)-al-(1): Die in gleicher Weise mittels Raney-Nickels durchgeführte Hydrierung ergab bei 20° gleich den gesättigten Aldehyd 6-Methyl-heptanol-(5)-al-(1); Sdp.₁₄ 60°, d_4^{20} 0.9405, n_D^{20} = 1.44215.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.60 H 11.18 Gef. C 67.42 H 10.99