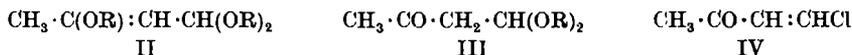
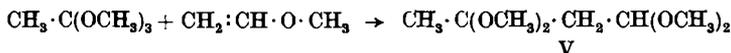




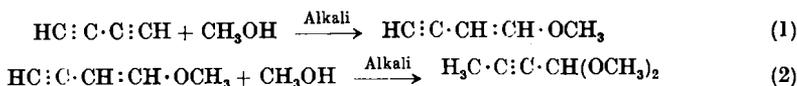
Lange Zeit ist davon nur das  $\beta$ -Äthoxy-crotonaldehydacetal (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bekannt gewesen<sup>2</sup>). Erst in neuerer Zeit hat J. Nelles als weiteres Derivat des Acetessigaldehyds dessen Dimethylacetal III (R=CH<sub>3</sub>) beschrieben<sup>3</sup>). Die Darstellung erfolgt durch Einwirkung einer Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol auf [ $\beta$ -Chlor-vinyl]-methylketon (IV), das seinerseits nach J. Nelles und O. Bayer durch Anlagerung von Acetylchlorid an Acetylen gewonnen wird<sup>4</sup>). Eine weitere Gewinnungsmethode für III besteht nach japanischen Autoren darin, das Natriumsalz des Formylacetons in Methanol mit wasserfreien Säuren zu behandeln<sup>5</sup>).



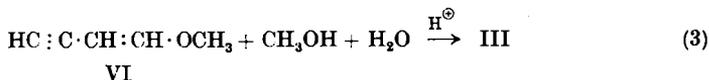
Vor kurzem ist in der Patentliteratur auch die Gewinnung des Acetessigaldehyd-1.3-bisacetals, des 1.1.3.3-Tetramethoxy-butans (V) beschrieben worden<sup>6</sup>). J. W. Copenhaver erhielt die Verbindung aus Orthoessigester und Methyl-vinyl-äther in Gegenwart saurer Katalysatoren:



Bei unseren Versuchen zur Darstellung des Dimethylacetals III gingen wir vom Methoxybutenin (VI) aus, das nach A. Auerhahn und R. Stadler<sup>7</sup>) (Gl. 1) vom Diacetylen her leicht zugänglich ist. Zunächst wurde daraus nach W. Franke und K. H. Seemann<sup>8</sup>) (Gl. 2) durch Anlagerung eines weiteren Moleküls Methanol in Gegenwart von Alkali das Butinalacetal gewonnen:



In Gegenwart eines sauren Katalysators (Schwefelsäure, Quecksilbersulfat usw.) wurde dessen Dreifachbindung in siedendem wäßrigem Methanol hydratisiert, wobei mit einer Ausbeute von 80% das Dimethylacetal III entstand. Weitere Versuche zeigten, daß die Stufe des Butinalacetals umgangen werden kann. Es gelang, in Gegenwart katalytischer Mengen saurer Katalysatoren in einem Reaktionsgang Methanol und Wasser an Methoxybutenin (VI) anzulagern (Gl. 3), wobei die Ausbeuten an III bis zu 85% betragen:



Bei gleicher Arbeitsweise, aber Verwendung von trockenem Methanol, wurde auch das Bisacetal V neben wenig  $\beta$ -Methoxy-crotonaldehydacetal (II, R=CH<sub>3</sub>) gewonnen<sup>9</sup>).

<sup>2</sup>) P. L. Viguier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **153**, 1232 [1911]; Ann. Chimie [8] **28**, 503 [1913].

<sup>3</sup>) Dtsch. Reichs-Pat. 650359 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **24**, 72); C. **1937** II, 3381; vergl. C. C. Price u. I. A. Pappalardo, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2613 [1950].

<sup>4</sup>) Dtsch. Reichs-Pat. 642147 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **23**, 87); C. **1937** II, 2597.

<sup>5</sup>) C. A. **1950**, 3455 e, g; vergl. Amer. Pat. 2570213 U. S. Rubber Comp. (C. **1953** I, 769).

<sup>6</sup>) Amer. Pat. 2527533 (C. A. **1951**, 1622 i) u. Dtsch. Bundes-Pat. 821201.

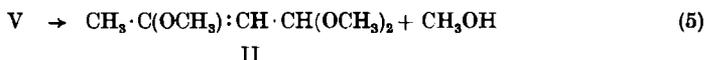
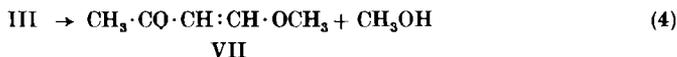
<sup>7</sup>) IG. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 601822.

<sup>8</sup>) Chemische Werke Hüls, Dtsch. Bundes-Pat. 871006.

<sup>9</sup>) Chemische Werke Hüls (W. Franke u. R. Kraft), Dtsch. Bundes-Pat. 881941.

Unabhängig von uns hat **W. Lautenschlager** das durch Anlagerung von Methanol an Methoxybutenin entstehende Gemisch aus Methoxy-crotonaldehyd-acetal und Acetessigaldehyd-bisacetal durch vorsichtige Verseifung mit Wasser oder verdünnter Säure bei Raumtemperatur in das Acetessigaldehyd-dimethylacetal III ( $R = \text{CH}_3$ ) übergeführt<sup>10</sup>). Nach unseren Erfahrungen gelangt man bequemer zu III, wenn man das Bisacetal oder das als Gemisch anfallende Rohprodukt mit der äquimolaren Menge Wasser kurze Zeit auf 50–60° erwärmt und die homogen gewordene Lösung destilliert.

Durch thermische oder katalytische Abspaltung von Methanol entsteht aus III ( $R = \text{CH}_3$ ) das 1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) (VII<sup>11</sup>), das bisher nur in der Patentliteratur ohne Beschreibung der Eigenschaften erwähnt worden ist<sup>12</sup>). Entsprechend gelingt es, aus dem Bisacetal V Methanol abzuspalten zu Methoxy-crotonaldehyd-acetal (II,  $R = \text{CH}_3$ ):



Durch vorsichtig geführte Anlagerung von Wasser an Methoxybutenin (bei Temperaturen unterhalb 50°) entsteht ebenfalls Methoxybutenon<sup>13</sup>):



In dem Übersichtsschema auf S. 796 sind die Umsetzungen zusammengestellt, die vom Diacetylen ausgehen und die Überführung der verschiedenen Alkoxy-Derivate ineinander erkennen lassen.

#### Beschreibung der Versuche

**Acetessigaldehyd-dimethylacetal (III,  $R = \text{CH}_3$ ) (R. Kraft):** In einem 3-Hals-Rührkolben wird ein Gemisch aus 200 ccm Methanol, 0,2 ccm konz. Schwefelsäure und 27 g Wasser zum Rückfluß erhitzt. In das siedende Gemisch werden 123 g Methoxybutenin (VI) (1,5 Mol) so langsam eingetropft, daß die Reaktionsmischung durch die beträchtliche Reaktionswärme im Sieden bleibt. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man abkühlen, fügt 1 g Soda hinzu und filtriert nach einigen Stunden. Aus dem Filtrat treibt man das Methanol i. Vak. ab und erhält bei der Destillation des Rückstandes bei 70–73°/20 Torr eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich ohne wesentlichen Verlust rektifizieren läßt. Ausb. 165–168 g von III (83–85% d. Th.);  $n_D^{20}$  1.4139.

An Stelle des Methoxybutenins können 171 g Butinaldimethylacetal (1,5 Mol) eingesetzt werden. Als saurer Katalysator dient 1 g Quecksilbersulfat. Die Reaktion setzt hier erst nach dem Zutropfen eines Teils des Butinalacetals ein; Ausb. an III 159 g (80% d. Th.).

**Acetessigaldehyd-bis-dimethylacetal (V):** 400 ccm wasserfreies Methanol, denen 1,5 g Quecksilbersulfat zugesetzt sind, werden zum Rückfluß erhitzt und wie oben beschrieben mit 123 g Methoxybutenin (VI) versetzt. Nach Beendigung der Reak-

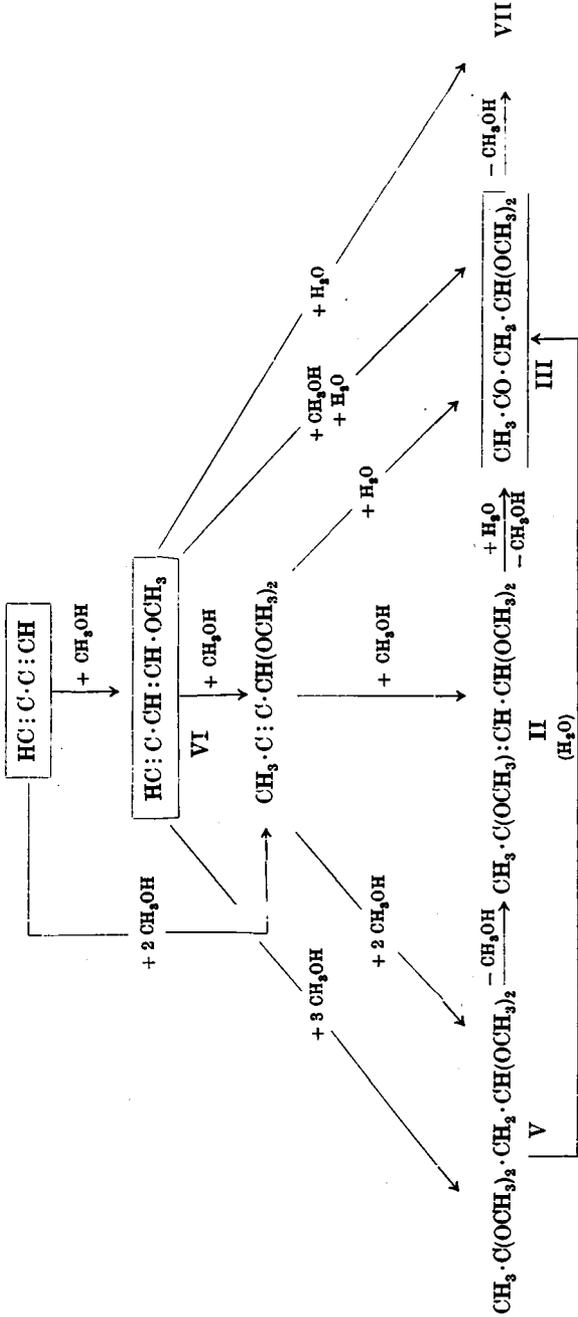
<sup>10</sup>) Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Bundes-Pat. 870840.

<sup>11</sup>) Chemische Werke Hüls (H. Weber u. D. Tietjen), Dtsch. Bundes-Pat. Anm. C 5402.

<sup>12</sup>) Schering AG. (C. 1944 II, 166), Franz. Pat. 886084.

<sup>13</sup>) Chemische Werke Hüls (R. Kraft), Dtsch. Bundes-Pat. Anm. C 5598.

Übersichtsschema der Umsetzungen



Die unrandeten Verbindungen sind in technischem Ausmaß erhältlich

tion läßt man abkühlen, filtriert, versetzt das Filtrat mit 1,5 g Soda und läßt über Nacht stehen. Die Lösung wird i. Vak. von Methanol befreit und destilliert. Bei 83–85°/20 Torr gehen 135 g V (50% d. Th.) über;  $n_D^{20}$  1.4165. Aus dem Vorlauf können wenige Gramm II isoliert werden.

Das Bisacetal V kann auch durch Eintropfen von überschüss. Methanol in ein auf 70° erwärmtes Gemisch aus 114 g Butinalacetal und 1 g Quecksilbersulfat erhalten werden.

Verseifung des Bisacetals V zum Dimethylacetal III: 88 g V werden mit 9 g Wasser versetzt und unter Rühren 20–30 Min. auf 50–60° erwärmt. Die homogen gewordene Lösung wird i. Vak. destilliert und liefert bei 62–64°/15 Torr 60 g III (91% d. Th.).

1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) VII aus III (H. Weber): In einem senkrecht stehenden, elektrisch geheizten Reaktionsrohr werden bei gewöhnl. Druck und 300° stündlich 132 g III über 250 g eines Katalysators geleitet, der aus 20 Gew.-% Bariumoxyd und 80 Gew.-% Siliciumdioxid besteht. Je Stunde erhält man aus 129 g Kondensat durch fraktionierte Destillation neben 30 g Methanol 93 g VII, was einer Ausbeute von 93% d. Th. entspricht. Methoxybutenon siedet unzersetzt unter Normaldruck bei 172°,  $n_D^{20}$  1.4690,  $d_4^{20}$  0.9973.

$C_6H_8O_2$  (100.1) Ber. C 59.98 H 8.06 Gef. C 59.83 H 8.11

Verwendet man an Stelle des reinen Dimethylacetals III eine Mischung mit der gleichen Menge Methanol, so erhält man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine beträchtliche Verlängerung der Lebensdauer des Kontaktes, bei gleich guten Ausbeuten an VII, weil durch die Verdünnung des Ausgangsmaterials störende Nebenreaktionen zurückgedrängt werden.

3-Methoxy-crotonaldehyd-dimethylacetal (II, R=CH<sub>3</sub>) (D. Tietjen): In einem Reaktionsrohr wie bei der Darstellung von 1-Methoxy-butenon (VII) werden bei 20 Torr und 250° stündlich 40 ccm Acetessigaldehyd-1.3-bis-dimethylacetal (V) über 200 ccm eines Katalysators geleitet, der aus 20 Gew.-% Bariumoxyd und 80 Gew.-% Siliciumdioxid besteht. Aus 200 g V erhält man 192 g Kondensat, die bei der fraktionierten Destillation neben 30 g Methanol 133 g II (R=CH<sub>3</sub>) ergeben, d. h. 81% d. Th.; Sdp.<sub>10</sub> 65.4°,  $n_D^{20}$  1.4295.

$C_7H_{14}O_3$  (146.2) Ber. C 57.51 H 9.65 O 32.84 Gef. C 57.37 H 9.53 O 33.26

Methoxybutenon (VII) aus Methoxybutenin (VI) (R. Kraft): Zu einem auf 40° erwärmten Gemisch aus 82 g Methoxybutenin und 0,5 g Quecksilber-(II)-sulfat werden 18 g Wasser unter Rühren so langsam zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 45–50° steigt. Nach Beendigung der Zugabe wird das dunkel gewordene Reaktionsprodukt kurze Zeit nachgerührt und nach dem Erkalten filtriert. Die fraktionierte Destillation des Filtrates liefert 60–70 g Methoxybutenon (Sdp.<sub>10</sub> 54–56°), die Ausbeute beträgt 60–70% d. Theorie.

### 132. Walter Franke und Richard Kraft: Über Ringschlußsynthesen mit Acetessigaldehyd-bis-acetal

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Werke Hüls G.m.b.H.]  
(Eingegangen am 27. Februar 1953)

Aus Acetessigaldehyd-bis-dimethylacetal-(1.3) und stickstoffhaltigen Reaktionsteilnehmern werden heterocyclische Verbindungen in zumeist guten Ausbeuten erhalten.

Wir haben in der voranstehenden Arbeit berichtet, wie Acetale des Acetessigaldehyds vom Diacetylen aus zugänglich sind<sup>1)</sup>. Dabei beschrieben wir auch eine Darstellungsmethode für das Acetessigaldehyd-bis-dimethylacetal-

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 86, 793 [1953].