

JÜRGEN FALBE, HANS-JÜRGEN SCHULZE-STEINEN
und FRIEDHELM KORTE

Synthesen mit Kohlenmonoxyd, V¹⁾

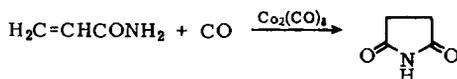
Lactone durch Carbonylierung ungesättigter Alkohole

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

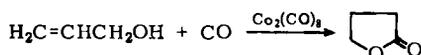
(Eingegangen am 14. September 1964)

Aliphatische 2.3- und 3.4-ungesättigte Alkohole reagieren mit Kohlenmonoxyd bei 200–250° in Gegenwart von Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator zu γ - und δ -Lactonen. Gute Lactonausbeuten werden mit ungesättigten primären Alkoholen erhalten, die in 2-Stellung disubstituiert sind.

Wir berichteten über die Synthese von Imiden durch Ringschlußreaktion ungesättigter Amide mit Kohlenmonoxyd²⁾, z. B.



Im Anschluß an diese Arbeiten sollte die Anwendbarkeit dieses Reaktionsprinzips an ungesättigten Verbindungen mit einer anderen funktionellen Gruppe untersucht werden, um zu prüfen, ob weitere cyclische Carbonylverbindungen auf diesem Wege darstellbar sind. Wir untersuchten zunächst ungesättigte Alkohole. Es wurden Lactone als Carbonylierungsprodukte erwartet, z. B.



Die vorliegende Arbeit beschreibt die Reaktion von Kohlenmonoxyd mit aliphatischen 2.3- und 3.4-ungesättigten primären, sekundären und tertiären Alkoholen sowie eines alicyclischen ungesättigten primären Alkohols in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator. In allen untersuchten Beispielen wurden die zu erwartenden Lactone erhalten. Die Ausbeuten sowie die Art der unerwünschten Nebenprodukte waren abhängig von der Struktur der ungesättigten Alkohole.

I. REAKTIONSBEDINGUNGEN

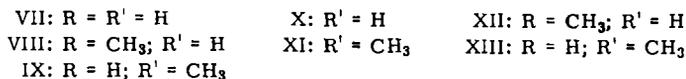
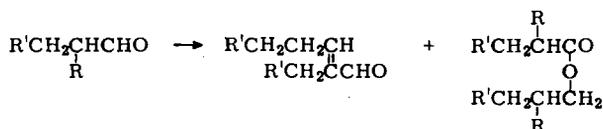
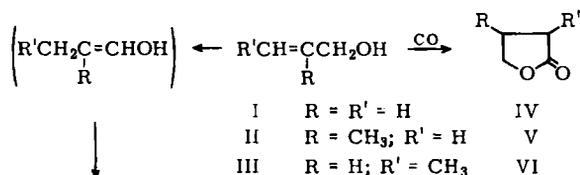
Die Reaktionsbedingungen entsprachen etwa denen bei der Carbonylierung von ungesättigten Amiden²⁾. Benzol erwies sich als geeignetes Lösungsmittel und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als bester Katalysator, daneben waren auch Rhodiumcarbonyle wirksam. Während unterhalb von 150° keine Carbonylierung der ungesättigten Alkohole festzustellen war, trat zwischen 150 und 200° langsame Reaktion ein; bei 240° konnte in den meisten Fällen ein vollständiger Umsatz innerhalb von 3 Stdn. erreicht werden. Die angewandten Kohlenmonoxyddrucke betragen 280–300 at.

¹⁾ IV. Mitteil.: J. FALBE, R. PAATZ und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 3088 [1964].

²⁾ I. Mitteil.: J. FALBE und F. KORTE, Chem. Ber. 95, 2680 [1962].

II. CARBONYLIERUNG UNGESÄTTIGTER PRIMÄRER ALKOHOLE

Die Carbonylierungen von Allylalkohol (I) und Methallylalkohol (II) ergaben nur 1–2% γ -Butyrolacton (IV) bzw. β -Methyl- γ -butyrolacton (V). Etwa 50% des Allylalkohols isomerisierte zu Propionaldehyd (VII), der überwiegend unter Aldolkondensation zu 2-Methyl-penten-(2)-al-(1) (X) weiterreagierte (vgl. Tab. 1). Nebenprodukte bei der Reaktion mit Methallylalkohol waren Isobutyraldehyd (VIII) und Isobuttersäure-isobutylester (XII).



Bei höheren Reaktionstemperaturen nahm die Ausbeute der Nebenprodukte VII und X ab, und es entstanden zunehmend Polymere. RhCl₃ anstelle von Co₂(CO)₈ als Katalysator ergab 3% γ -Butyrolacton (Rhodiumchlorid bildet unter den gewählten Reaktionsbedingungen Carbonyle). Versuche mit Fe(CO)₅, NiJ₂ und IrCl₃ ergaben keine Lactone.

Tab. 1. Carbonylierung von Allylalkohol (300 at, 4 Stdn., 0.01 Mol Co₂(CO)₈ bzw. 0.005 Mol RhCl₃ pro Mol Allylalkohol)

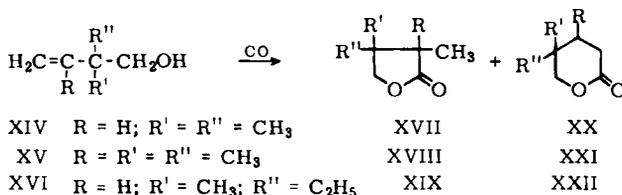
Katalysator	Temp.	Umsatz (%)	IV	Produkte (%) VII	X
Co ₂ (CO) ₈	200°	93	2	14	34
	250°	91	1	20	32
	300°	96	1	9	2
	350°	93	1	—	1
RhCl ₃	200°	97	3	7	6
	250°	94	2	8	4
	300°	94	1	4	4
	350°	100	1	3	—

Die Carbonylierung von Crotylalkohol (III) führte in 2-proz. Ausbeute zu α -Methyl- γ -butyrolacton (VI). Daneben entstand δ -Valerolacton in 0.5-proz. Ausbeute, was auf Isomerisierung intermediärer Kobaltkomplexe zurückgeführt wird³⁾. Als Hauptreaktion erfolgte wiederum Isomerisierung des ungesättigten Alkohols zum Aldehyd (IX), der zum Teil zu dem Aldolkondensationsprodukt XI und zum Teil in einer TISCHTSCHENKO-Reaktion zum Ester XIII weiterreagierte.

³⁾ II. Mitteil.: J. FALBE, N. HUPPES und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 867 [1964].

Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Ringschlußreaktion mit Kohlenmonoxyd grundsätzlich möglich ist, und wir untersuchten nun, ob ungesättigte Alkohole, deren Struktur eine Isomerisierung nicht zuläßt, in besseren Ausbeuten zu Lactonen führen.

2.2-Dimethyl-buten-(3)-ol-(1) (XIV) ergab in der Tat 51% α,β,β -Trimethyl- γ -butyrolacton (XVII) und 14% γ,γ -Dimethyl- δ -valerolacton (XX).



2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-ol-(1) (XV), das sich von XIV durch eine zusätzliche Methylgruppe in 3-Stellung unterscheidet, ergab nur 3% des γ -Lactons (XVIII), dagegen stieg die Ausbeute an δ -Lacton (XXI) auf 25%. Die durch Einführung des Methylsubstituenten stark geminderte Reaktionsfähigkeit in 3-Stellung hat eine Parallele bei Hydroformylierungsversuchen. M. KEULEMANS⁴⁾ beobachtete, daß quartäre C-Atome bei der Hydroformylierung von Olefinen mit Kobalt-Katalysatoren nur in sehr geringem Maße gebildet werden.

Die Carbonylierung von 2-Methyl-2-äthyl-buten-(3)-ol-(1) (XVI) lieferte dagegen wiederum das γ -Lacton als Hauptprodukt: 40% α,β -Dimethyl- β -äthyl- γ -butyrolacton (XIX) neben 13% γ -Methyl- γ -äthyl- δ -valerolacton (XXII).

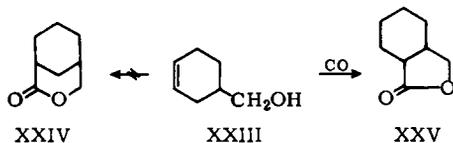
Als Modellschubstanz eines cycloaliphatischen ungesättigten Alkohols wurde 1-Hydroxymethyl-cyclohexen-(3) (XXIII) carbonyliert. Anstelle des erwarteten bicyclischen

Tab. 2. Carbonylierung von 1-Hydroxymethyl-cyclohexen-(3) (300 at, 6 Std., 210°, 0.030 Mol Co₂(CO)₈ in Benzol bzw. 0.020 Mol HCo(CO)₄ in Hexan)

Reaktionsprodukte		% Ausb. bei Verwendung von Co ₂ (CO) ₈	HCo(CO) ₄
	XXV	16	4
	XXVI	13	12
	XXVII	5	20
	XXVIII	10	6
	XXIX	2	1

⁴⁾ M. KEULEMANS, A. KWANTES und TH. VAN BAVEL, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 305 [1948].

δ -Lactons (XXIV) wurde nur das isomere bicyclische γ -Lacton (XXV) mit 16-proz. Ausbeute erhalten, dessen Bildung wiederum auf Isomerisierung intermediärer Kobaltkomplexe zurückzuführen sein dürfte.

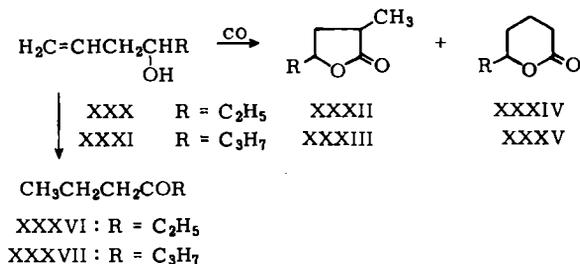


Die in dieser Reaktion entstandenen Nebenprodukte sind in Tab. 2 aufgeführt. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ anstelle von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator ergab schlechtere Lactonausbeuten.

III. CARBONYLIERUNG UNGESÄTTIGTER SEKUNDÄRER ALKOHOLE

Wie bei verzweigten primären Alkoholen führte die Carbonylierung ungesättigter sekundärer Alkohole nur zu geringen Lactonausbeuten, da als Hauptreaktion wiederum die Isomerisierung zur gesättigten Carbonylverbindung abließ.

Hexen-(5)-ol-(3) (XXX) ergab α -Methyl- γ -äthyl- γ -butyrolacton (XXXII) mit 2-proz. Ausbeute. Gaschromatogramm und IR-Spektrum deuten auf Spuren des isomeren δ -Äthyl- δ -valerolactons (XXXIV) hin. 73% des Ausgangsproduktes isomerisierten

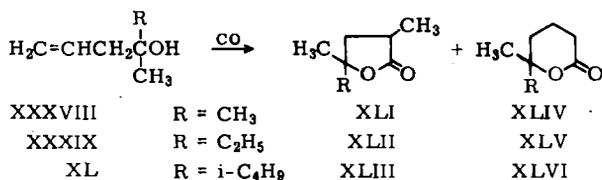


zu Äthyl-propylketon (XXXVI). Hepten-(1)-ol-(4) (XXXI) lieferte 2% α -Methyl- γ -propyl- γ -butyrolacton (XXXIII) und 70% Dipropylketon (XXXVII). Gaschromatogramm und IR-Spektrum lassen wiederum auf Spuren des isomeren δ -Lactons (XXXV) schließen.

IV. CARBONYLIERUNG UNGESÄTTIGTER TERTIÄRER ALKOHOLE

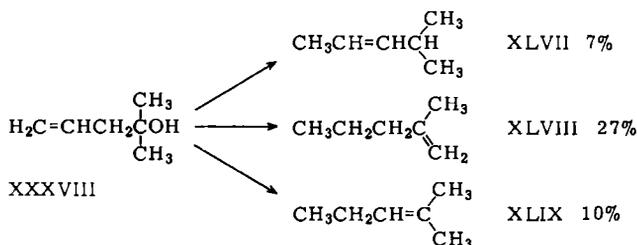
Da ungesättigte tertiäre Alkohole nicht zu Carbonylverbindungen isomerisieren, konnten höhere Lactonausbeuten als bei der Reaktion unverzweigter primärer und sekundärer Alkohole erwartet werden. Die Versuche bestätigten diese Annahme.

2-Methyl-penten-(4)-ol-(2) (XXXVIII) erforderte bei 240° eine längere Reaktionszeit als die bisher aufgeführten Alkohole. Nach 9 Stdn. betrug der Umsatz 98%. Es wurden 10% α , γ , γ -Trimethyl- γ -butyrolacton (XLI) sowie 2% δ , δ -Dimethyl- δ -valero-



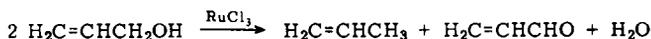
lacton (XLIV) erhalten. Mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als Katalysator wurde nach 10 Std. bei 240° nur ein Umsatz von 78% erzielt. Die Ausbeuten an γ - und δ -Lacton betragen 4 bzw. 1%.

3-Methyl-hexen-(5)-ol-(3) (XXXIX) erforderte eine Reaktionszeit von 6.5 Std. für einen vollständigen Umsatz. Es wurden 29% α,γ -Dimethyl- γ -äthyl- γ -butyrolacton (XLII) und 6% δ -Methyl- δ -äthyl- δ -valerolacton (XLV) erhalten. Nach 3 stdg. Reaktion lieferte 4.6-Dimethyl-hepten-(1)-ol-(4) (XL) 10% α,γ -Dimethyl- γ -isobutyl- γ -butyrolacton (XLIII) und 2% eines δ -Lactons, wahrscheinlich δ -Methyl- δ -isobutyl- δ -valerolacton (XLVI). Bei der Carbonylierung dieser drei tertiären Alkohole entstanden stets größere Mengen niedrigsiedender Nebenprodukte. Die bei der Carbonylierung von XXXVIII auftretenden drei Nebenprodukte wurden in ihrer Struktur aufgeklärt. Allen drei Verbindungen mußte nach Elementaranalyse und massenspektrometrischer Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel C_6H_{12} zugeschrieben werden. Die Kernresonanz-Analyse ergab, daß es sich um isomere Methylpentene der folgenden Strukturen handelte:



Nur 2-Methyl-penten-(1) (XLVIII) zeigte im IR-Spektrum eine Bande der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, während die weitgehend symmetrisch substituierten Doppelbindungen der Methylpentene XLVII und XLIX keine Absorption im IR zeigen. Das vierte theoretisch mögliche Isomere, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, wurde nicht gefunden.

Eine ähnliche Reaktion wurde kürzlich von J. K. NICHOLSON und B. L. SHAW⁵⁾ beschrieben:



Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Allylalkohol mit katalytischen Mengen RuCl_3 entstanden Propen und Acrolein mit etwa gleichen Ausbeuten. Entsprechend wurde Methallylalkohol in Isobuten und Methacrolein übergeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von B. ARENZ, I. FÖRSTER, R. LAQUA und D. ZIMMERMANN)

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 221 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroskop-Heiztisch der Fa. Leitz bestimmt und sind unkorrigiert. Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit dem Modell 720 der F. u. M. Scientific Corporation, Avondale/Pennsylvania, über Neopentylglykolesebacat auf Chromosorb W (LP 92) aufge-

⁵⁾ Proc. chem. Soc. [London] 1963, 282.

nommen und präparative gaschromatographische Trennungen mit dem Beckman Megachrom über Apiezon L auf Chromosorb R (42/60 mesh) durchgeführt.

Ausgangsmaterial: Die primären Alkohole $H_2C=C(R)-C(R'R'')-CH_2OH$ (XIV–XVI) wurden aus den entspr. Hydroxyestern $H_3C-C(R)(OH)-C(R'R'')-CO_2C_2H_5$ (zugänglich durch REFORMATZKY-Synthese) durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 und anschließende Reduktion der ungesättigten Ester $H_2C=C(R)-C(R'R'')-CO_2C_2H_5$ mit $LiAlH_4$ dargestellt.

1-Hydroxymethyl-cyclohexen-(3) (XXIII): Butadien und Acrolein wurden nach O. DIELS und K. ALDER⁶⁾ zu *1-Formyl-cyclohexen-(3)* umgesetzt. 350 g des Aldehyds (3.17 Mol) wurden in Gegenwart von 16 g $Cu(CrO_2)_2$ in einem 1-l-Autoklaven bei 130° und 100 at H_2 selektiv hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 2¹/₄ Stdn. beendet. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert und ergab 313 g (88 %) *1-Hydroxymethyl-cyclohexen-(3)* vom Sdp.₁₂ 86–91°.

Die sekundären und tertiären Alkohole (XXX, XXXI, XXXVIII–XL) wurden aus Allylmagnesiumbromid und Aldehyd $R-CHO$ bzw. Keton $H_3C-CO-R$ dargestellt.

Ausführung der Carbonylierungsversuche

Ausgangsmaterial und Katalysator in benzol. Lösung wurden in einem 1-l-Magnethub-rührautoklaven aus V4A-Stahl (Fa. Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr) unter 150 at CO auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt und anschließend CO bis zu einem Gesamtdruck von 300 at nachgedrückt. Eine in die Flüssigphase eintauchende Stahlkapillare gestattete die Entnahme von 1-ccm-Proben des Reaktionsgemisches. Durch gaschromatographische Analyse der in Abständen von 30 bis 60 Min. entnommenen Proben konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden.

Nach Erreichen des vollständigen Umsatzes oder nach einer bestimmten Zeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der Katalysator wurde durch 1 stdg. Rückflußsieden der benzol. Lösung im Stickstoffstrom zerstört, und die Zersetzungsprodukte wurden abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels analysierte man das Rohprodukt unter Verwendung authent. Proben der zu erwartenden Reaktionsprodukte gaschromatographisch. Zur Bestimmung weiterer unbekannter Komponenten wurde das Rohprodukt destillativ in geeignete Fraktionen zerlegt, aus denen gaschromatographisch einzelne Substanzen präparativ abgetrennt und in ihrer Konstitution aufgeklärt wurden. Anschließend wurden die Ausbeuten aller identifizierten Reaktionsprodukte gaschromatographisch bestimmt.

Die folgenden ungesättigten Alkohole wurden carbonyliert:

Allylalkohol (I): 100 g I (1.72 Mol) und 5.8 g $Co_2(CO)_8$ (0.017 Mol) in 100 ccm Benzol. 4 Versuche bei 200, 250, 300 und 350°, je 4 Stdn. Anstelle von $Co_2(CO)_8$ wurden 2.6 g $RhCl_3$ (0.009 Mol) in 4 gleichartigen Versuchen eingesetzt. Die gaschromatographisch ermittelten Reaktionsprodukte sind in Tab. I aufgeführt.

Methallylalkohol (II): 250 g II (3.47 Mol) und 11.6 g $Co_2(CO)_8$ (0.035 Mol) in 400 ccm Benzol, 240°, 3 Stdn. Durch Vergleich mit authent. Proben wurden gaschromatographisch ermittelt: *Isobutyraldehyd* (VIII, Ausb. 17%), *β-Methyl-γ-butyrolacton* (V, Ausb. 2%) und *Isobuttersäure-isobutylester* (XII, Ausb. 1%).

Crotylalkohol (III): Reaktionsbedingungen, wie für II beschrieben. Durch Vergleich mit authent. Proben wurden gaschromatographisch ermittelt: *δ-Valerolacton* (0.5% Ausb.) und *n-Butyraldehyd* (IX, Ausb. 23%). Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α-Methyl-γ-butyrolacton (VI), Ausb. 2%; IR-Spektrum: $C=O$ (γ-Lacton) 1770/cm.

$C_5H_8O_2$ (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.7 H 7.9

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 460, 119 [1928].

2-Äthyl-hexen-(2)-al-(1) (XI), Ausb. 3%; IR-Spektrum: C=O (Aldehyd) 1680, C=C 1635/cm.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.7 H 10.7

Buttersäure-butylester (XIII), Ausb. 14%; IR-Spektrum: C=O (Ester) 1720/cm.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.7 H 11.2

2.2-Dimethyl-buten-(3)-ol-(1) (XIV): 30 g XIV (0.30 Mol) und 3.5 g $Co_2(CO)_8$ (0.010 Mol) in 130 ccm Benzol, 240°, 3 Std. Das Gemisch der isomeren Lactone wurde gaschromatographisch getrennt. Die Strukturen beider Lactone wurden durch Kernresonanz-Analyse bewiesen.

α,β-Trimethyl-γ-butyrolacton (XVII), Ausb. 51%; IR-Spektrum: C=O (γ-Lacton) 1770/cm.

$C_7H_{12}O_2$ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.6 H 9.9

γ,γ-Dimethyl-δ-valerolacton (XX), Ausb. 14%, IR-Spektrum: C=O (δ-Lacton) 1730/cm.

$C_7H_{12}O_2$ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.7 H 9.2

2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-ol-(1) (XV): 50 g XV (0.44 Mol) und 5.0 g $Co_2(CO)_8$ (0.015 Mol) in 200 ccm Benzol, 240°, 6 Std. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α,α,β-Tetramethyl-γ-butyrolacton (XVIII), Ausb. 3%; IR-Spektrum: C=O (γ-Lacton) 1770/cm.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 68.1 H 10.2

β,γ,γ-Trimethyl-δ-valerolacton (XXI), Ausb. 25%; IR-Spektrum: C=O (δ-Lacton) 1730/cm.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.1 H 10.0

2-Methyl-2-äthyl-buten-(3)-ol-(1) (XVI): 50 g XVI (0.44 Mol) und 5.0 g $Co_2(CO)_8$ (0.015 Mol) in 500 ccm Benzol, 240°, 3 Std. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α,β-Dimethyl-β-äthyl-γ-butyrolacton (XIX), Ausb. 40%; IR-Spektrum: C=O (γ-Lacton) 1770/cm.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.8 H 9.8

γ-Methyl-γ-äthyl-δ-valerolacton (XXII), Ausb. 13%; IR-Spektrum: C=O (δ-Lacton) 1730/cm.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.7 H 10.1

1-Hydroxymethyl-cyclohexen-(3) (XXIII): 50 g XXIII (0.45 Mol) und 5.0 g $Co_2(CO)_8$ (0.015 Mol) in 400 ccm Benzol, 210°, 6 Std. Durch Vergleich mit authent. Proben wurden gaschromatographisch ermittelt: *Cyclohexylcarbinol* (XXVII), Ausb. 5%, *Cyclohexancarbonsäure-cyclohexylmethylester* (XXVIII), Ausb. 10%, *Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-[Δ³-cyclohexenylmethylester]* (XXIX), Ausb. 2%. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

γ-Lacton der 2-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (XXV), Ausb. 15%; IR-Spektrum: C=O (γ-Lacton) 1770/cm.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.8 H 9.0

Formylcyclohexan (XXVI), Ausb. 13%; IR-Spektrum: C=O (Aldehyd) 1720, C-H (Aldehyd) 2700/cm.

$C_7H_{12}O$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.8 H 11.2

Hexen-(5)-ol-(3) (XXX): 100 g XXX (1.00 Mol) und 3.5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.01 Mol) in 430 ccm Benzol, 240°, 3 Stdn. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α -Methyl- γ -äthyl- γ -butyrolacton (XXXII), Ausb. 2%; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (γ -Lacton) 1770/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 66.0 H 9.7

Äthylpropylketon (XXXVI), Ausb. 73%, Sdp. 123–124°; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (Keton) 1705/cm.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 71.6 H 12.2

Hepten-(1)-ol-(4) (XXXI): 100 g XXXI (0.88 Mol) und 11.6 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.034 Mol) in 500 ccm Benzol, 240°, 3 Stdn. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α -Methyl- γ -propyl- γ -butyrolacton (XXXIII), Ausb. 2%; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (γ -Lacton) 1770/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.1 H 10.1

Dipropylketon (XXXVII), Ausb. 70%, Sdp. 143–145°; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (Keton) 1700/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (114.2) Ber. C 73.63 H 12.36 Gef. C 73.8 H 12.6

2-Methyl-penten-(4)-ol-(2) (XXXVIII): 100 g XXXVIII (1.00 Mol) und 10 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.029 Mol) in 400 ccm Benzol, 240°, 9 Stdn. Umsatz 98%. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α , γ -Trimethyl- γ -butyrolacton (XLI), Ausb. 10%; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (γ -Lacton) 1775/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.9 H 9.4

δ , δ -Dimethyl- δ -valerolacton (XLIV), Ausb. 2%; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (δ -Lacton) 1735/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.6 H 9.3

Für die isomeren Methylpentene XLVII–XLIX ergab die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung 84 und die Kernresonanz-Analyse die Protonenzahl 12.

3-Methyl-hexen-(5)-ol-(3) (XXXIX): 50 g XXXIX (0.44 Mol) und 5.0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.015 Mol) in 500 ccm Benzol, 240°, 6.5 Stdn. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α , γ -Dimethyl- γ -äthyl- γ -butyrolacton (XLII), Ausb. 29%, Sdp.₁₀ 93–94°; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (γ -Lacton) 1770/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.2 H 9.4

δ -Methyl- δ -äthyl- δ -valerolacton (XLV), Ausb. 5%, Sdp.₁₀ 112–115°; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (δ -Lacton) 1735/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.9 H 9.3

4,6-Dimethyl-hepten-(1)-ol-(4) (XL): 50 g XL (0.35 Mol) und 5.0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.015 Mol) in 500 ccm Benzol, 240°, 3 Stdn. Durch gaschromatographische Abtrennung wurden erhalten:

α , γ -Dimethyl- γ -isobutyl- γ -butyrolacton (XLIII), Ausb. 10%, Sdp.₁₀ 119–123°; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (γ -Lacton) 1770/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 Gef. C 70.5 H 10.5

Daneben wurden ca. 2% eines δ -Lactons erhalten, das sich nicht analysenrein abtrennen ließ. Es handelt sich vermutlich um *δ -Methyl- δ -isobutyl- δ -valerolacton* (XLVI). IR-Spektrum: $\text{C}=\text{O}$ (δ -Lacton) 1735/cm.