

Die für Aci-Reduktone charakteristische 3-Carbonyl-enol-(1,2)-Gruppierung wurde durch deren reduktives Verhalten gegenüber Jod, Silbernitrat und 2,6-Dichlorphenol-indophenol (TILLMANS-Reagens) in saurer Lösung sowie durch Bildung schwerlöslicher Bleisalze nachgewiesen [6].

Die Aci-Reduktone wurden papierchromatographisch getrennt. Es lassen sich dabei sechs reduktion-artige Substanzen nachweisen. Zwei der Reduktone sind allerdings bereits in den Hydrolyselösungen des Ausgangsproduktes «Kaliumcarbonyl» bzw. «oxydiertes Kaliumcarbonyl» vorhanden. Sie wurden somit nicht bei der Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff auf Kaliumacetylendiololat gebildet.

Die in den wässrigen «Alkalicarbonyl»-Lösungen vorhandenen Reduktone werden, ebenso wie das 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol [7], erst während des Abdestillierens des flüssigen Ammoniaks aus der metallorganischen Komponente des zunächst aus Kalium und Kohlenmonoxid entstehenden weissen «Kaliumcarbonyls» gebildet. Quantitative Bestimmungen der Reduktone mit Jod in saurer Lösung [6] ergaben, dass eine essigsaurer Lösung des nach Abdunsten des flüssigen Ammoniaks entstandenen gelben «KCO» 145 ml 0,1N Jod/Mol «KCO» verbrauchen. Entsprechende Lösungen, welche durch Hydrolysieren des «weissen KCO» unter Ammoniak erhalten wurden, reagieren dagegen lediglich mit 20 ml 0,1N Jod/Mol «KCO».

Die genaue Struktur der beiden Reduktone wurde nicht bestimmt. Unbekannt ist ebenfalls, in welcher Form die Substanzen im Ausgangsprodukt «Kaliumcarbonyl» vorliegen.

Eine Isolierung der verschiedenen Reduktone in reiner Form gelang nicht. Somit sind keine genauen Ausbeuteangaben möglich. Die Reduktone müssen jedoch mindestens vier Kohlenstoffatome besitzen, da das mit drei Kohlenstoffen die niedrigste Zahl an Kohlenstoffatomen besitzende Glucose-Redukton $\text{HC}-\text{C}=\text{CH}$ nicht in der Reaktionsmischung vorhanden ist.



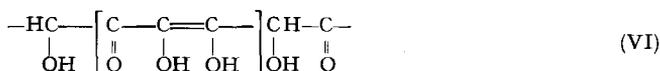
Glucose-Redukton besitzt in den angewandten Laufmitteln (siehe experimenteller Teil) einen Rf-Wert von 0,64. Dieser stimmt zwar mit demjenigen eines der gefundenen Reduktone überein, das Ausbleiben einer Gelbfärbung mit *p*-Aminobenzoessäure zeigt aber eindeutig, dass das betreffende Redukton nicht mit Glucose-Redukton identisch ist.

Unter der Annahme, dass die gefundenen Reduktone mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten, beträgt ihre Ausbeute 28%¹).

Das Auftreten von Reduktionen ist nicht überraschend. Da sich Acetylendiolol offensichtlich nicht wie ein Dienol verhält, muss es wie eine Acetylenverbindung reagieren, deren C-C-Dreifachbindung durch Heterosubstitution aktiviert ist. Diese Aktivierung sollte sich in einer verstärkten Polymerisationstendenz äussern. So polymerisiert sich das beim Ansäuern von Thiolphenylacetylid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSNa}$, gebildete Phenyläthynylmercaptan [8] spontan; auch Acetylen-monoäther, wie Phenoxyacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OC}\equiv\text{CH}$, werden leicht zu persubstituierten konjugierten Olefinen polymerisiert, die sich anschliessend vernetzen [9]. Überträgt man dieses Reaktionsschema auf Acetylendiol, so ist als Primärprodukt ein perhydroxy-substituiertes konjugiertes Polyolefin V zu erwarten, welches sich durch tautomere Umlagerung zu Aci-Reduktionen VI stabilisieren wird (Schema 1).

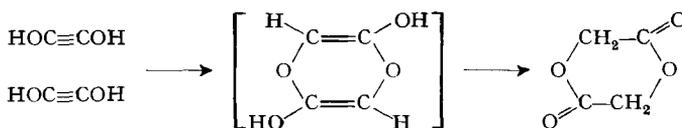
Die gefundenen Aci-Reduktone unterscheiden sich somit voneinander wahrscheinlich lediglich durch ihren Polymerisationsgrad. Als stabiles perhydroxy-substituiertes konjugiertes Olefin ist nach dieser Vorstellung Hexahydroxybenzol zu erwarten. Dieses tritt auch tatsächlich, wie erwähnt, als Protonolyseprodukt von Kaliumacetylendiololol auf. Es sollte durch Cyclotrimerisation von Acetylendiolol entstanden sein.

Schema 1



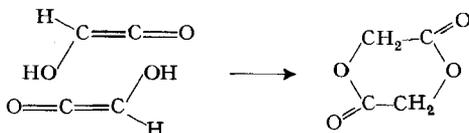
Der Bildung des anderen Protonolyseproduktes, Diglykolid, kann keine Polymerisation über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung zu Grunde liegen. Vielmehr scheint es sich beim Diglykolid um ein Dimerisationsprodukt des Acetylendiols zu handeln, welches durch Reaktion der aktivierten Dreifachbindung mit den sauren OH-Gruppen eines anderen Acetylendiols nach Schema 2 zustande kommt:

Schema 2



Allerdings lässt sich Diglykolid auch als Dimerisationsprodukt von Hydroxyketen nach Schema 3 erklären.

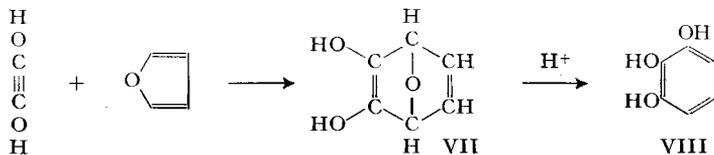
Schema 3



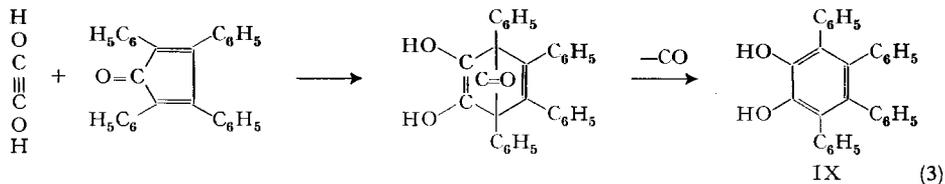
Eine Unterscheidung zwischen den beiden Reaktionswegen ist nicht möglich. Es bleibt daher auch eine offene Frage, ob sich Acetylendiol doch teilweise nach Gl. (2) zu Hydroxyketen tautomerisiert, dieses sich jedoch bevorzugterweise dimerisiert, ohne sich zu Glyoxal umzulagern.

Das heterogene Reaktionsmedium – «Kaliumcarbonyl» bzw. «oxydiertes Kaliumcarbonyl» ist in allen inerten Lösungsmitteln unlöslich –, welches Anlass zu hohen Konzentrationen von Acetylendiol an der Oberfläche des reagierenden Festkörpers gibt, begünstigt sicherlich die beobachteten Polymerisationsvorgänge. Für eine Oberflächenreaktion spricht, dass eine Änderung in der Polarität des Suspensionsmittels für «oxydiertes Kaliumcarbonyl» – verwendet wurden Acetonitril, Diäthyläther, Benzol, Petroläther – die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nicht beeinflusst. Auch direkte Umsetzung von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» mit gasförmigem Chlorwasserstoff in Abwesenheit eines Suspensionsmittels ergibt die gleichen Produkte in nahezu unveränderter Ausbeute.

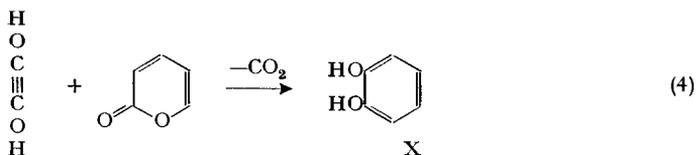
Die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen offensichtlich sehr rasch ablaufenden Polymerisations- bzw. Dimerisationsreaktionen des Acetylendiols erklären auch die Tatsache, dass Acetylendiol nicht mit konjugierten Dienen in einer DIELS-ALDER-Reaktion abgefangen werden konnte. Die in Analogie zu der Anlagerung von Acetylendicarbonsäureester an Furan [10] durchgeführte Protolyse von Kaliumacetylendiolat mit wasserfreiem Chlorwasserstoff in Furan als Dien-Komponente ergibt in unveränderten Ausbeuten die gleichen Reaktionsprodukte wie die entsprechenden Reaktionen in Acetonitril oder Petroläther. Pyrogallol (VIII), welches durch säurekatalysierte Isomerisierung aus dem Endoxid-Primäraddukt VII entstehen sollte, konnte nicht gefunden werden.



Übereinstimmenderweise ändert sich die spektroskopisch genau bestimmbare Menge an Tetraphenylcyclopentadienon nicht im geringsten, wenn Acetylendiol in Gegenwart von «Tetracyclon» in Acetonitril erzeugt wird. Selbst Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» in geschmolzenem Tetracyclon bei erhöhter Temperatur liefert kein phenolisches Reaktionsprodukt (IX), welches nach Gl. (3) zu erwarten wäre.



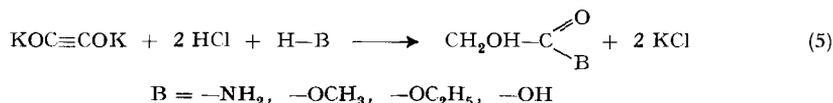
Eine weitere Bestätigung dafür, dass Acetylendiol nicht als DIELS-ALDER-Addukt abfangbar ist, brachte die Protolyse von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» in Gegenwart



des Diens α -Pyron. Das nach Gl. (4) zu erwartende, selbst in Spuren noch nachweisbare Brenzcatechin (X) konnte nicht gefunden werden.

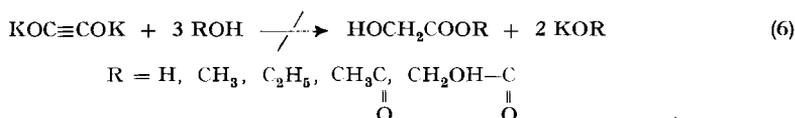
Acetylendiol bzw. Hydroxyketen sollte sich dagegen abfangen lassen, wenn es in Gegenwart von Substanzen erzeugt wird, welche auf Grund ihrer Affinität zu den aktivierten Mehrfachbindungen von I und II so rasch mit diesen in Reaktion treten, dass die Polymerisationsvorgänge unterdrückt werden. Dafür sollten alle Produkte geeignet sein, welche sich leicht an die aktivierte C-C-Doppelbindung in Ketenen anlagern, wie z. B. Wasser, Alkohole, Carbonsäuren oder Ammoniak. Entsprechende Untersuchungen bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme. So entsteht bei der Um-

setzung der Acetylendiolate mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak als Abfangmedium Glykolamid, wie bereits von SCOTT [11] für «Natriumcarbonyl» beschrieben wurde. Analogerweise reagiert eine Suspension von Kaliumacetylendiolat in Acetonitril mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Alkoholen zu Glykolsäureestern,



während mit Wasser als abfangendem Agens Glykolsäure entsteht. Die Ausbeuten der nach Gl. (5) gebildeten Additionsprodukte liegen in allen Fällen wesentlich höher als die Menge des bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff allein entstehenden Diglykolid. Bei den gefundenen Substanzen handelt es sich somit nicht lediglich um Verbindungen, welche durch Reaktion der Abfangsreagentien HB mit Diglykolid gebildet wurden. Der Befund, dass in allen Fällen Reduktone nur noch in Spuren vorhanden sind und Hexahydroxybenzol bzw. oxydative Folgeprodukte davon vollkommen fehlen, zeigt, dass die Polymerisation von Acetylendiol ausgeblieben ist.

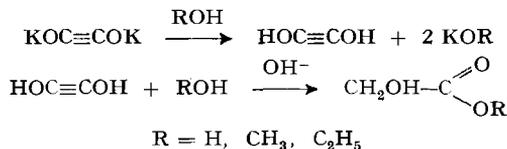
Bei den Anlagerungsreaktionen der Abfangagentien an Acetylendiol scheint es sich um säurekatalysierte Umsetzungen zu handeln. Dies geht aus der Tatsache hervor, dass Kaliumacetylendiolat in Acetonitril- oder Äther-Suspension *nicht* mit protonenaktiven Substanzen wie Wasser, Alkoholen, Glykolsäure oder Essigsäure



reagiert, solange diese lediglich in äquimolaren Mengen entsprechend Gl. (6) vorhanden sind. Der Befund deutet darauf hin, dass die angeführten protonenaktiven Produkte in Acetonitril und Äther wesentlich schwächere Säuren als Acetylendiol darstellen und somit nicht in der Lage sind, Acetylendiol aus seinen Salzen in Freiheit zu setzen.

Kaliumacetylendiolat in Petroläther-Suspension reagiert dagegen mit Wasser [3] und Alkoholen, wenn diese Substanzen in so grossem Überschuss vorhanden sind, dass sie ihrerseits die Funktionen eines Lösungsmittels für Kaliumacetylendiolat übernehmen können. Beim Lösen von Kaliumacetylendiolat, welches das Salz einer starken Base und einer relativ schwachen Säure ist, erleidet dieses nach Schema 4 Hydrolyse. Dabei entsteht die undissoziierte Säure Acetylendiol. Dieses wird durch Anlagerung von Wasser bzw. Alkoholen in die gefundenen Reaktionsprodukte Kaliumglykolat bzw. Glykolsäureester übergeführt:

Schema 4



Frau RIA KLEINER danke ich für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer reinen Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Die Darstellung von «Kaliumcarbonyl» und «oxydiertem Kaliumcarbonyl» erfolgte nach früher beschriebenen Methoden [3].

1. Umsetzung von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» mit Chlorwasserstoff. – In einem Dreihalskolben mit Rührvorrichtung, Tropftrichter und Quecksilber-Überdruckventil befand sich eine Suspension von 16,8 g «oxydiertem Kaliumcarbonyl» (= 14,2 g «Kaliumcarbonyl») in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel (Acetonitril, Diäthyläther, Benzol, Petroläther). Unter Rühren wurde eine Lösung von 7,76 g HCl in dem jeweils entsprechenden Lösungsmittel zuge-
tropft. Im Falle von Acetonitril und Diäthyläther färbten sich dabei die Lösungen gelb bis braun, während ein gelblichweisser Niederschlag entstand. Bei Verwendung von Benzol bzw. Petroläther blieben die Lösungen farblos, dagegen färbte sich der Festkörper tiefbraun. Nach 24stdg. Rühren wurde von den festen Reaktionsprodukten über eine Fritte abgesaugt. Führt man die Umsetzung in Benzol oder Petroläther aus, wurde der Festkörper mit je 500 ml Acetonitril extrahiert. Die organischen Reaktionsprodukte gingen dabei mit brauner Farbe in Lösung.

Die in den Lösungen vorhandenen *Aci-Reduktone* wurden nach Entfernen von Oxalsäure (mit Calciumhydroxid) mit Bleiacetat ausgefällt. Die Bleisalze zerlegte man in acetonischer Suspension mit Schwefelwasserstoff und trennte sie auf WHATMAN-Papier Nr. 1 mit einem Laufmittelgemisch von *n*-Butanol-Eisessig-Wasser = 100:20:30 [12] in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre. Als Entwickler dienten Lösungen von 1% Silbernitrat in Wasser, 0,001*N* TILLMANS-Reagens in Wasser bzw. 1% *p*-Aminobenzoesäure in 10-proz. Essigsäure. Die Reduktone besitzen folgende Rf-Werte: 0,01; 0,18; 0,35; 0,44; 0,54; 0,63. Bei entsprechender Behandlung von Hydrolyselösungen des «oxydierten Kaliumcarbonyls» bzw. «Kaliumcarbonyls» lässt sich zeigen, dass die Reduktone mit den Rf-Werten 0,18 und 0,54 schon bei der Einwirkung von Wasser auf Kaliumacetylendiolat gebildet werden.

Der Versuch, die verschiedenen Reduktone in präparativem Maßstab durch Ausschneiden der jeweiligen Zonen der Chromatogramme zu isolieren, misslang. Die quantitative Bestimmung der Summe aller Reduktone erfolgte jodometrisch [6].

Diglykolid wurde wie folgt nachgewiesen: a) Auf die Lösungen der organischen Reaktionsprodukte wurde Ammoniak kondensiert und die Lösungen einige Stunden gerührt. Nach Abdunsten des Ammoniaks und Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand in einer SOXHLET-Apparatur mit Dioxan extrahiert. Das nach Abkühlen aus dem Dioxan kristallisierende Glykolamid kristallisierte man aus Essigester um. 11,5 g oxydiertes «KCO» ergaben 1,9 g Glykolamid (32%¹), Smp. 117°; Misch-Smp. mit reinem Glykolamid ohne Depression.

b) Umsetzen der Reaktionslösungen mit alkoholischem Chlorwasserstoff und anschliessendes Abdestillieren der Lösungsmittel ergab ein Reaktionsprodukt, aus welchem Glykolsäure-methylester vom Sdp. 76–80°/60–65 Torr fraktioniert herausdestilliert wurde. 19,8 g «oxydiertes KCO» ergaben 3,8 g Glykolsäure-methylester (31%¹). Die Identifizierung erfolgte durch Mikroanalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Gas-Chromatographie sowie durch Überführen in Glykolsäure-methylester-phenylurethan. Smp. (nach Umkristallisieren aus Methanol) 73°.

c) Kochen der Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure oder 10-proz. Natronlauge ergab Glykolsäure, welche sich aus den sauren Lösungen ausäthern liess; sie wurde papierchromatographisch auf WHATMAN-Papier Nr. 1 in *n*-Propanol/2*N* Ammoniak bzw. in *n*-Propanol/schwefliger Säure als Lösungsmittel nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung erfolgte colorimetrisch [13] [3]. 6,6 g «oxydiertes KCO» ergaben 0,79 g Glykolsäure (36%¹). Die Menge an Glyoxal in den Reaktionslösungen ergab sich aus der Differenz der Glykolsäureausbeuten, welche beim alkalischen bzw. sauren Behandeln der Reaktionslösungen erhalten wurden. Damit übereinstimmende Werte wurden mit Hilfe des «Sulfitverfahrens» [14] gefunden.

2. Protolyse von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» in Gegenwart von Dienen. – a) *Tetra-phenylcyclopentadienon*.

In Lösung: In der oben beschriebenen Weise wurde eine Mischung von 2,7 g «oxydiertem Kaliumcarbonyl» und 0,100 g Tetraphenylcyclopentadienon in 150 ml Diäthyläther mit einer Lösung von 1,33 g HCl in 20 ml Diäthyläther bei Zimmertemperatur 20 Std. lang umgesetzt (keine Gasentwicklung feststellbar). Spektroskopische Bestimmung des «Tetracyclons» mit einem CARRY-11-Spektrophotometer ergab, dass Tetraphenylcyclopentadienon nicht im geringsten in Reaktion

getreten war. Nach beendeter Umsetzung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zwei Stunden in verdünnter Kalilauge gekocht; anschliessend wurde papierchromatographisch auf phenolische Reaktionsprodukte geprüft. Lösungsmittel: *m*-Kresol/Eisessig/Wasser (50:2:48) [15], Entwickler: 2-proz. wässrige Eisenchloridlösung. Phenole konnten nicht nachgewiesen werden.

In der Schmelze: In einem 100-ml-Zweihalskölbchen mit Quecksilberüberdruckventil wurden 5,6 g «oxydiertes Kaliumcarbonyl» mit 14,1 g Tetracyclon nach innigem Vermischen auf 220° erhitzt und anschliessend trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 3stdg. Reaktionszeit liess man erkalten, versetzte das Gemisch mit 10-proz. Natronlauge und ätherte aus. Beim Ansäuern der wässrig alkalischen Phase schied sich kein Reaktionsprodukt aus. Papierchromatographisch liess sich keine phenolische Komponente nachweisen.

b) *α*-Pyron. In der oben beschriebenen Weise wurde eine Mischung von 7 g «oxydiertem Kaliumcarbonyl» und 11 g *α*-Pyron²⁾ in 150 ml Diäthyläther mit einer Lösung von 3,5 g Chlorwasserstoff in Diäthyläther umgesetzt. Nach 3stdg. Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Im Rückstand konnte papierchromatographisch (Laufmittel und Entwickler wie oben) kein Brenzkatechin nachgewiesen werden.

c) *Furan*. Die Umsetzung von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» mit Chlorwasserstoff in Furan als Suspensionsmittel wurde wie unter 1) beschrieben durchgeführt. 18,7 g «oxydiertes Kaliumcarbonyl», suspensiert in einer Mischung von 150 ml Acetonitril und 150 ml über Natrium getrocknetem Furan, setzte man um mit 55,5 ml einer Lösung von Chlorwasserstoff (16,7 g HCl/100 ml Lösung) in Acetonitril. Nach mehrstündiger Reaktionszeit und anschliessendem Aufkochen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Pyrogallol konnte weder papierchromatographisch (Lösungsmittel: Butanol/Pyridin/gesättigte Kochsalzlösung (1:1:2) [16], Entwickler: 2-proz. Eisen(III)-chlorid-Lösung) noch mit Hilfe von Phloroglucin [17] nachgewiesen werden.

3. Protolyse von KOC≡COK in Gegenwart von leicht mit aktivierten C-C-Mehrfachbindungen reagierenden Substanzen. – a) *Ammoniak*. In einem auf –50° gekühlten 1-l-Dreihalskolben mit Rührwerk und Quecksilberüberdruckventil wurden 500 ml Ammoniak auf 17,6 g «oxydiertes Kaliumcarbonyl» kondensiert. Aus einem kühlbaren Tropftrichter liess man eine Lösung von 12,75 g Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak, welche man durch wiederholtes Aufkondensieren von Ammoniak auf festes Ammoniumchlorid herstellte, unter Rühren zutropfen. Es entstand eine rote Lösung. Nach Abdunstenlassen des Ammoniaks extrahierte man den festen Rückstand in einer SOXHLET-Apparatur mit Dioxan und isolierte das entstandene Glykolamid. Ausbeute 3,2 g (55%¹⁾); Smp. 118°.

b) *Alkohole, Wasser*. Suspensionen von jeweils 18 g «oxydiertem Kaliumcarbonyl» (0,24 Mol K) in 250 ml Acetonitril versetzte man mit 0,2M Acetonitrillösungen von Methanol, Äthanol bzw. Wasser und tropfte dann jeweils 8,7 g Chlorwasserstoff, gelöst in Acetonitril, zu. Abfritten des Festproduktes und Abdestillieren der Lösungsmittel lieferte mit Alkoholen als Reaktionspartner leicht gefärbte Flüssigkeiten. Fraktionierte Destillation ergab Glykolsäure-methylester (3,7 g – 57%¹⁾ – vom Sdp. 78–80°/63–65 Torr), bzw. Glykolsäure-äthylester (3,0 g – 40%¹⁾ – vom Sdp. 79–81°/60 Torr). Mit Wasser entstand ein schmieriges Reaktionsprodukt; Sublimation bei 20°/0,5 Torr ergab 2,6 g (49%¹⁾) Glykolsäure vom Smp. 76°.

4. Umsetzung von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» mit äquimolaren Mengen an protonenaktiven Substanzen. – Suspensionen von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» (7,0 g; 0,095 Mol K) in 200 ml Anisol wurden in einem Zweihalskolben bei Raumtemperatur unter Rühren mit jeweils 0,1 Mol Methanol, Äthanol, Glykolsäure oder Essigsäure, gelöst in 20 ml Anisol, versetzt. In herauspipettierten aliquoten Anteilen der klaren, überstehenden Flüssigkeit wurde mit Methylmagnesiumchlorid in Anisol nach ZEREWITINOFF der aktive Wasserstoff gemessen; er entsprach in allen Fällen der gesamten eingesetzten protonenaktiven Substanz, unabhängig von der Reaktionszeit. Die entsprechende Umsetzung mit Wasser wurde in Acetonitril ausgeführt (die Wasserbestimmung erfolgte nach KARL FISCHER) und führte zum gleichen Ergebnis.

²⁾ *α*-Pyron wurde durch Decarboxylierung von Cumalinsäure dargestellt. Herrn Prof. H. E. ZIMMERMAN, University of Wisconsin, Madison, sei für die Überlassung der Vorschrift herzlich gedankt.

5. Reaktion von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» mit Alkoholen in Petroläther. – Petroläthersuspensionen von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» wurden tropfenweise unter Rühren mit einem Überschuss von Methanol bzw. Äthanol versetzt. Nach beendeter Umsetzung säuerte man mit methanolischem Chlorwasserstoff schwach an und destillierte das überschüssige Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde mit Äther mehrmals extrahiert. Die nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhaltenen Flüssigkeiten wurden im Vakuum destilliert. Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen gegen 50% C¹).

SUMMARY

The protonolysis of potassium acetylenediolate $\text{KOC}\equiv\text{COK}$ has been investigated. The primary product from the reaction with anhydrous hydrogen chloride presumably is acetylenediol (I) which can be regarded as glyoxal-dienol. It behaves however mainly as an acetylenic compound with an activated triple bond. Its tautomeric product glyoxal is formed in only negligible quantities. The main reaction is the polymerization of (I), giving rise to various aci-reductones and hexahydroxybenzene. Together with these compounds diglykolide is also formed. All attempts to trap (I) in the form of DIELS-ALDER-addition products failed because of its rapid polymerization.

Acetylenediol could be trapped with more active compounds, which add more readily to the carbon-carbon multiple bond. Thus, generating (I) in presence of equimolar amounts of water or alcohols yields glycolic acid and glycolic esters, respectively. Potassium acetylenediolate does not react with equimolar amounts of water, alcohols or weak organic acids in the absence of hydrogen chloride, showing that (I) is a relatively strong acid.

Cyanamid European Research Institute,
1223 Cologny/Genf

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] VII. Mitteilung: W. BÜCHNER, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. WEISS & W. BÜCHNER, Helv. 46, 1121 (1963).
- [3] W. BÜCHNER, Helv. 46, 2111 (1963).
- [4] G. P. MIKLUCKIN, Zhur. fiz. Chim. 27, 987 (1947); Chem. Abstr. 42, 2579 (1948).
- [5] F. ANDREAS, R. SOWADA & J. SCHOLZ, J. prakt. Chem. [4] 78, 141 (1962).
- [6] Literaturzusammenfassung siehe H. v. EULER & B. EISTERT, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1957, S. 7ff.
- [7] W. BÜCHNER & E. A. C. LUCKEN, Helv. 47, 2113 (1964).
- [8] M. SCHMIDT & V. POTSCHKA, Naturwissenschaften 50, 302 (1963).
- [9] T. L. JACOBS & W. P. TUTTLE, J. Amer. chem. Soc. 71, 1313 (1949).
- [10] O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 490, 245 (1931).
- [11] A. F. SCOTT, Science (New York) 75, 118 (1952).
- [12] F. WEYGANDT, Ark. Kemi 3, 11 (1950).
- [13] P. FLEURY, J. COURTOIS & R. PERLÈS, Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta 36/37, 863 (1951).
- [14] E. SCHULER & L. MAROS, Acta chim. Acad. Sci. hung. 19, 473 (1959).
- [15] E. C. BATE-SMITH, Biochim. biophysica Acta 4, 427 (1950).
- [16] R. A. EVANS, W. H. PARR & W. C. EVANS, Nature (London) 164, 674 (1949).
- [17] E. EEGRIWE, Z. anal. Chem. 126, 134 (1943).