

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis des Hexahydrosaligenins (II. Mitteilung)

Von SIGURD OLSEN

Aus dem Allg. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen

(Z. Naturforschg. 1, 671—676 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Im Rahmen einer Untersuchung über die Partialgleichgewichte der Formaldehyd-Cyclohexen-Umsetzung wurden das Cyclohexylacetat und das Formaldehyd-dicyclohexylacetat mit Formaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen entstehen die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der direkten Umsetzung des Cyclohexens. — Wie das Hexahydrosaligenin-formaldehydacet (Methylenäther) lassen sich auch andere cyclische Acetale des Hexahydrosaligenins durch die Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung in das Hexahydrosaligenin-diacetat überführen. — Durch eine thermische Essigsäureabspaltung erhält man aus Hexahydrosaligenin-diacetat Tetrahydrobenzylacetat, aus Hexahydrophthalanylacetat Tetrahydropthalan.

Die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Cyclohexen in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure führt zu verschiedenen Stoffen, die z.Tl. durch Abspaltung oder Anlagerung von Essigsäure im Sinne eines Gleichgewichtes untereinander in wechselseitiger Beziehung stehen. An der Gesamtreaktion ist auch das System Cyclohexen—Cyclohexylacetat beteiligt¹. Man gelangt daher bei der Umsetzung von Cyclohexylacetat oder Cyclohexanol mit Paraformaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure im wesentlichen zu den gleichen Körpern wie bei der direkten Umsetzung des Cyclohexens: Tetrahydropthalan (IX), Hexahydrosaligenin-formaldehydacet (I), Tetrahydrobenzylacetat (VI), Hexahydrophthalanylacetat (VIII), Hexahydrosaligenin-diacetat (V). Hauptprodukt ist auch in diesem Falle das Hexahydrosaligenin-diacetat.

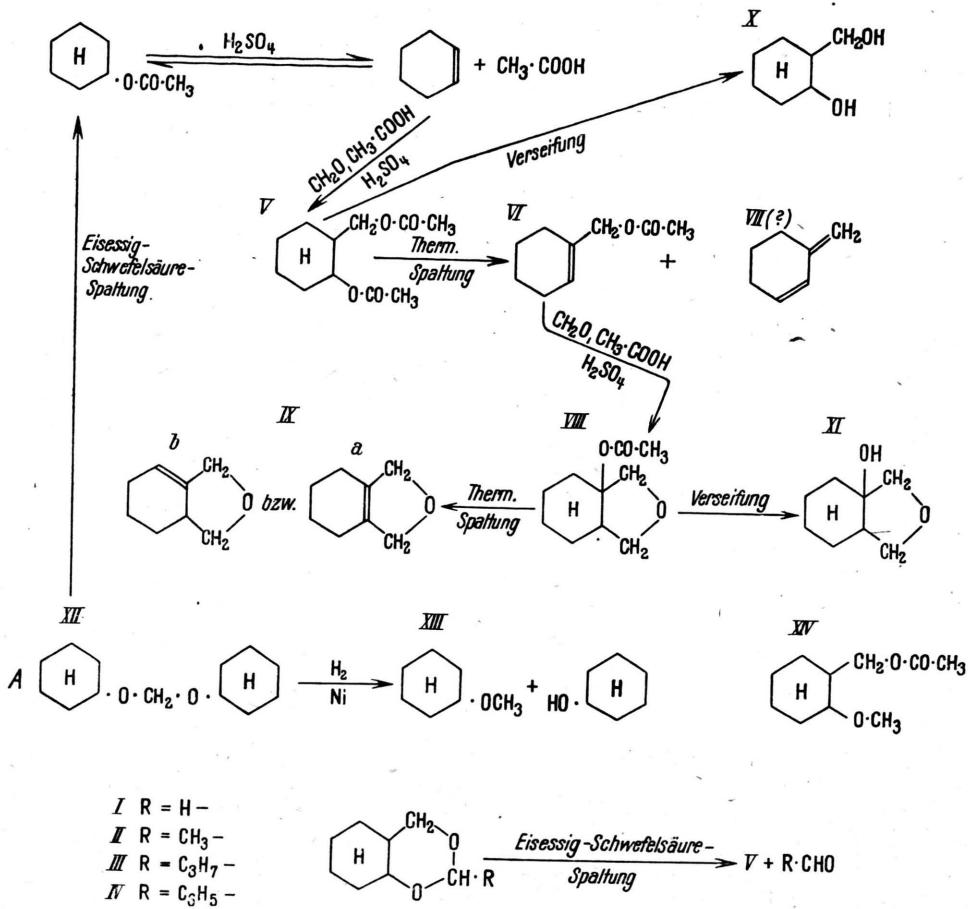
Daß es sich bei dieser Reaktion nicht etwa um eine direkte Kondensation zwischen Formaldehyd und dem unveränderten Molekül des Cyclohexylacetates handelt, ist auch aus dem Verhalten des *Hexahydroanisols*, das durch hydrierende Spaltung des *Formaldehyd-dicyclohexylacetals* (XII) gemäß Formelreihe A dargestellt wurde, bei der entsprechenden Umsetzung zu schließen. Hierbei erhielten wir einen großen Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurück. Aus der geringen Menge höhersiedender Anteile konnten wir eine Fraktion gewinnen, deren Analysendaten einigermaßen auf das 2-Methoxy-hexahydrobenzylacetat (XIV) stimmen. Die Methoxylbestimmung ließ je-

doch keine Methoxylgruppe erkennen, weshalb wir vermuten, daß bei der Reaktion das Hexahydroanisol zu einem kleinen Teil auf irgendeinem Wege² in Cyclohexen übergeht, das dann in bekannter Weise mit Formaldehyd weiterreagiert. Diese Deutung würde zu den analytischen Befunden nicht im Widerspruch stehen.

Wie das Cyclohexylacetat, so läßt sich auch das *Formaldehyd-dicyclohexylacetat* durch Kochen mit Paraformaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure in Hexahydrosaligenin-diacetat und die anderen aus der Cyclohexenumsetzung bekannten Nebenprodukte überführen. Zu den gleichen Stoffen gelangt man, wenn man das Formaldehyd-dicyclohexylacetat ohne Zusatz von Paraformaldehyd nur mit Eisessig und Schwefelsäure erhitzt, woraus hervorgeht, daß der im Acetal gebundene Formaldehyd am Molekülaufbau teilnimmt. Die Ausbeuten an Hexahydrosaligenin- und Phthalanderivaten sind in diesem Falle entsprechend geringer. Zur Erklärung der Umsetzung erinnern wir an die in der I. Mitteilung beschriebene Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des Hexahydrosaligenin-formaldehydacetals (I), durch die es gelungen ist, die Acetalbindungen unter Bildung von Hexahydrosaligenin-diacetat zu sprengen. In bezug auf die vorliegende Reaktion darf man annehmen, daß das Formaldehyd-dicyclohexylacetat

² z. B. durch die weiter unten beschriebene Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung über das Cyclohexylacetat oder durch Abspaltung von Methylalkohol nach Mousseron u. Granger, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 206, 922 [1938]; Chem. Zbl. 1939 II, 3562.





zunächst der Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung unter Entstehung von Cyclohexylacetat und freiem Formaldehyd unterliegt. Das Cyclohexylacetat reagiert dann — wie bereits erwähnt — über die Zwischenstufe des Cyclohexens mit dem Formaldehyd weiter.

Die aus Cyclohexen oder auf einem der vorstehend beschriebenen Wege hergestellten Hexahydrosaligeninpräparate sind mehr oder minder durch Hexahydrophthalanol (XI) verunreinigt, das durch Destillation nur sehr schlecht abzutrennen ist. Es lag nahe, zur Reinigung die cyclischen Acetale des Hexahydrosaligenins heranzuziehen, nachdem in der Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des Hexahydrosaligenin-formaldehydacetals ein brauchbarer Weg zur Regenerierung des Hexahydrosaligenins gefunden worden war. Die Anwendung des *Formaldehyd-Acetals* dürfte aber nicht ratsam sein, da sich aus den Spaltstücken Hexahydrosaligenin-diacetat-Formaldehyd nach V → VI → VIII wieder Hexahydro-

phthalanylacetat bilden kann. Bei der Spaltung des *Acetaldehyd-Acetals* ist eine derartige nachträgliche Verunreinigung unwahrscheinlich, da Acetaldehyd, wie wir durch den Versuch einer Umsetzung mit Cyclohexen festgestellt haben, praktisch nicht mit cycloolefinischen Systemen des vorliegenden Typus reagiert.

Wir haben die Acetale II—IV durch Kondensation von Hexahydrosaligenin mit *Acetaldehyd*, *Butyraldehyd* und *Benzaldehyd* bereitet, das Acetaldehyd- und Benzaldehyd-Acetal der Spaltung unterworfen und dabei glatt Hexahydrosaligenindiacetat erhalten.

Wibaut und van Pelt jr.³ haben an einem umfangreichen Untersuchungsmaterial gezeigt, daß sich bei der thermischen Spaltung von Acetaten nach Whitmore Olefine und Diolefine ohne Verschiebung der Doppelbindung gewinnen lassen. Darüber hinaus haben sie festgestellt, daß

³ Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **57**, 1055 [1938]; **60**, 55—64 [1941]; Chem. Zbl. **1939** I, 1536, **1942** I, 1488.

die Acetate primärer Alkohole höhere Zersetzungstemperaturen (ca. 500 bis 525°) als diejenigen sekundärer Alkohole (ca. 450°) beanspruchen. Durch die Anwendung dieser Ergebnisse auf die thermische Spaltung des Hexahydrosaligenindiacetates müßte es gelingen, durch passend gewählte Temperaturen bevorzugt zum Tetrahydrobenzylacetat (VI) oder Methylencyclohexen (VII) zu gelangen. Hexahydrophthalanylacetat (VIII) würde hierbei in Tetrahydrophthalan (IX a, b) übergehen. Wir haben Gemische aus Hexahydrosaligenindiacetat und Hexahydrophthalanylacetat bei Temperaturen zwischen 360 und 600° im Stickstoffstrom zersetzt. Die bisherigen Befunde gestatten kein abschließendes Urteil über den Temperatureinfluß auf Art und Menge der entstehenden Produkte. Aus den abdestillierenden Zersetzungsgemischen konnten wir Tetrahydrophthalan, Tetrahydrobenzylacetat und einen Kohlenwasserstoff isolieren, dessen Elementaranalyse lediglich auf die Formel C₇H₁₀ stimmt, und dem vielleicht die Konstitution VII zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff polymerisiert sich schon nach kurzer Zeit — wahrscheinlich nach dem Prinzip der Diensynthese — zu einem dicken Öl, worauf es wohl zurückzuführen ist, daß auch bei frischen Präparaten nicht die theoretische Jodzahl (540), sondern im besten Falle etwa die Hälfte dieses Wertes (254) gefunden wurde:

Das Hexahydrosaligenin läßt sich durch Kochen mit Carbonsäureanhydriden oder durch Umsetzen mit Carbonsäurechloriden in Pyridin glatt in die entsprechenden Diester verwandeln. Auf diese Weise wurden das Dipropionat, das Dibenzoat und das Dihexahydrobenzoat hergestellt. Mit der äquimolekularen Menge Acetylchlorid reagiert es unter Bildung erheblicher Mengen Monoester.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hedwig Padberg, Ursula Weiß, Maria-Magdalena Schatz*, Inge Becker* und Gerhard Commer.)

Cyclohexylacetat — Eisessig — Schwefelsäure

100 g Cyclohexylacetat [Sdp.₁₂ 62°, V.Z. 393 (Theorie 394), S.Z. 1,5], 106 g Eisessig und 3,5 ccm konz. Schwefelsäure werden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Alle 6 Stdn. wird von dem Reaktionsgemisch die S.Z. bestimmt:

Vor dem Erhitzen	S.Z. 483
Nach 6-stdg. Erhitzen	S.Z. 518
Nach 12-stdg. Erhitzen	S.Z. 530
Nach 18-stdg. Erhitzen	S.Z. 528,5

* Versuche z. Tl. aus einer Diplomarbeit Göttingen 1945.

Nun destilliert man langsam Cyclohexen (im Gemisch mit Essigsäure) zwischen 75 bis 82°/742 mm ab. Das Destillat wird mit gesättigter Soda- und Natriumsulfatlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergibt 27 g Cyclohexen: Sdp.₇₅₄ 80 bis 83°, J.Z. 310,5 (Theorie 310).

Cyclohexylacetat — Paraformaldehyd in Eisessig

Eine Mischung aus 127 g Paraformaldehyd, 423 g Eisessig und 7 ccm konz. Schwefelsäure wird unter mechanischem Röhren bis zur vollständigen Auflösung des Paraformaldehyds erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50° fügt man tropfenweise 400 g Cyclohexylacetat (Sdp.₁₁ 60 bis 61°, V.Z. 391,7, S.Z. 0,7, OH-Z. 1,8) hinzu, wobei zur Vermeidung der Ausscheidung von Paraformaldehyd schwach erwärmt wird. Nach 12-stdg. Kochen unter Rückflußkühlung wird das erkaltete braune Reaktionsgemisch in 500 ccm Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird hier, wie auch bei späteren Versuchen, in gleicher Weise behandelt: Man schüttelt die Ätherlösung wiederholt vorsichtig mit gesättigter Soda-Lösung, bis die untere wäßrige Schicht schwach alkalisch reagiert. Sie wird dann mit gesättigter Natriumsulfatlösung neutral gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. — Nun werden 19 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₇₄₃ 39 bis 140° abdestilliert, die nicht berücksichtigt werden. Der Rückstand wird einer 6-maligen fraktionierten Destillation an der Widmer-Spirale unterworfen:

		v.z.	s.z.	OH-Z.	J.Z.
1.	Sdp. ₁₁ 53 bis 63°, 133,5 g,	—	—	—	—
2.	63 bis 67°, 7,5 g,	360,7	0,6	5,4	10,2
3.	67 bis 70°, 11,0 g,	357,5	0,1	0,7	8,4
4.	70 bis 72°, 3,5 g,	220,7	0,3	0,9	12,7
5.	72 bis 75°, 8,5 g,	130,0	0,1	9,2	26,8
6.	75 bis 81°, 1,5 g,	152,0	0,4	19,2	64,3
7.	81 bis 82°, 1,5 g,	—	—	—	73,9
8.	82 bis 111°, 1,0 g,	187,2	0,5	—	99,1
9.	111 bis 115°, 4,0 g,	246,8	1,4	21,1	9,3
10.	115 bis 120°, 0,5 g,	303,2	1,4	—	0,6
11.	120 bis 125°, 25,0 g,	325,9	0,3	37,9	5,5
12.	125 bis 128°, 38,0 g,	397,6	0,3	49,7	5,3
13.	128 bis 132°, 7,0 g	411,8	1,1	49,8	6,4
14.	132 bis 135°, 12,0 g,	423,8	0,2	45,3	7,0
15.	135 bis 149°, 4,0 g,	336,7	1,1	30,4	13,1
16.	Rückstand	81,5 g,	braunes Glas.		

Die Frakt. 1 bis 3 enthalten vorwiegend nicht umgesetztes Cyclohexylacetat. Die Jodzahl der Frakt. 2 deutet auf die Anwesenheit von Tetrahydrophthalan (IX) hin. Die niedrigen Verseifungszahlen der Frakt. 4 bis 6 sprechen für die Anwesenheit von Hexahydrosaligenin-formaldehydacet (Methylenäther) (I), die ansteigenden Jodzahlen bis zur Frakt. 8 für zunehmende Mengen Tetrahydrobenzylacetat (VI). Frakt. 9 enthält hauptsächlich Hexahydrophthalanylacetat (VIII). Durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge konnte daraus das freie Hexahydrophthalanol (XI), Schmp. 202°, isoliert werden. Die Mischschmelzpunktbestimmung mit einem aus Cyclohexen

gewonnenen analysenreinen Präparat zeigt keine Depression. Die Frakt. 12 bis 14 enthalten hauptsächlich *Hexahydrosaligenin-diacetat* (V) neben Hexahydrophthalanylacetat als Verunreinigung. Durch alkalische Verseifung wird daraus das freie Glykol (X) gewonnen, dessen Bisphenylurethan, Schmp. 153 bis 156°, mit einem aus Cyclohexen gewonnenen, analysenreinen Vergleichspräparat durch Mischschmelzpunktbestimmung identifiziert wird.

Durch Zusatz größerer Mengen konz. Schwefelsäure läßt sich eine vollständigere Umsetzung erzielen und die Reaktionsdauer wesentlich abkürzen.

Auf die Wiedergabe der Versuchsprotokolle über die Umsetzungen von Cyclohexanol mit Paraformaldehyd, Eisessig und konz. Schwefelsäure, ebenso der gleichartigen von Formaldehyd-dicyclohexylacetal mit und ohne Paraformaldehyd unter ganz ähnlichen Reaktionsbedingungen mit entsprechenden Ergebnissen muß aus Raummangel verzichtet werden.

Formaldehyd-dicyclohexylacetal
(*Dicyclohexylformal*) (XII)

300 g Cyclohexanol, 60 g *Paraformaldehyd* und 10 ccm konz. *Schwefelsäure* werden 8 Stdn. im Wasserbad auf 90 bis 95° erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wird nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht in 200 ccm Äther aufgenommen und wie üblich gewaschen und getrocknet. Nach mehrfacher Fraktionierung an der *Widmer-Spirale* gewinnt man 192 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 138,5°.

C₁₃H₂₄O₂. Ber. C 73,58, H 11,32.
Gef. C 73,59, H 11,37.

Hexahydroanisol

500 g *Formaldehyd-dicyclohexylacetal* werden mit 80 g vorreduziertem Nickel-Bimsstein-Katalysator bei 160 bis 170° und 100 bis 130 Atm. Wasserstoffdruck bis zur Sättigung hydriert (25 Stdn.). Nach Absaugen des Katalysators und viermaliger Destillation an der *Widmer-Spirale* erhält man 120 g einer farblosen Flüssigkeit vom Kp.₇₅₀ 131°. Spuren Cyclohexanol lassen sich durch Destillation über metallischem Natrium entfernen.

C₇H₁₄O. Ber. C 73,68, H 12,28.
Gef. C 73,38, H 12,22.

Hexahydroanisol-Paraformaldehyd in Eisessig

85 g *Hexahydroanisol*, 179 g *Eisessig*, 27 g *Paraformaldehyd* und 3,7 ccm konz. *Schwefelsäure* werden 8 Stdn. gekocht. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler färbt, sinkt während dieser Zeit von 112° auf 104°. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorher beschrieben. Die Rohdestillation führt zu folgenden Fraktionen:

1. Sdp.₇₄₅ 54,5 bis 180°, 68,7 g, farblos, flüssig,
(Hauptmenge 120 bis 140°)
2. Sdp.₁₃ 105 bis 137°, 5,8 g, farblos, flüssig,
3. Sdp.₁₃ 145 bis 181°, 5,8 g, gelb, dickflüssig,
4. Rückstand 23,0 g, braunes Glas.

Durch nochmalige Destillation der Frakt. 2 erhält man 2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 115 bis 120° (V.Z. 300, S.Z. 1,3).

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64,52, H 9,68.
Gef. C 64,11, H 8,83.

Die Methoxyl-Bestimmung läßt keine Methoxylgruppe erkennen.

Hexahydrosaligenin-Ringacetal

a) *Acetaldehydacetral* (II): 50 g *Hexahydrosaligenin* [verunreinigt durch Hexahydrophthalanol, Sdp.₁₂ 134 bis 137°, OH-Z. 681,5 (Theorie 863)] werden mit 30 g *Acetaldehyd* vermischt, wobei sich neben einer schwachen Gelbfärbung eine leichte Erwärmung bemerkbar macht. Die Erwärmung verstärkt sich nach Zusatz von 25 ccm konz. *Salzsäure*. Bei 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Schichtenbildung ein. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ccm Äther durchgeschüttelt und die wäßrige Schicht abgezogen. Die Ätherlösung wird in bekannter Weise behandelt. Nach mehrmaliger Destillation an der *Widmer-Spirale* erhält man 11,5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 75,5°.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69,23, H 10,26.
Gef. C 69,07, H 10,15.

b) *Butyraldehydacetral* (III): Ein Gemisch aus 50 g *Hexahydrosaligenin* (vorstehend beschriebenes Präparat) und 41 g *Butyraldehyd* wird langsam mit 25 ccm konz. *Salzsäure* versetzt, wobei beträchtliche Wärmeentwicklung auftritt. Das Reaktionsgemisch färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunehmend dunkler und hat sich nach 1/2 Stde. in 2 Schichten geteilt. Der Ansatz wird wie üblich aufgearbeitet und destilliert. Ausb. 8 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 104,5°.

C₁₁H₂₀O₂. Ber. C 71,74, H 10,87.
Gef. C 71,26, H 10,68.

c) *Benzaldehydacetral* (IV): Beim Vereinigen von 50 g *Hexahydrosaligenin* (verunreinigt durch Hexahydrophthalanol, Sdp.₁₂ ca. 135°, OH-Z. ca. 665), 61 g *Benzaldehyd* und 10 ccm konz. *Salzsäure* beobachtet man Erwärmung und zunehmende Rotfärbung. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei sich 2 Schichten bilden, wird mit 150 ccm Äther durchgeschüttelt und die Ätherlösung in bekannter Weise behandelt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das zum großen Teil kristallisiert. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 21,5 g einer völlig farblosen Substanz vom Schmp. 70,5°.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77,06, H 8,26.
Gef. C 77,24, H 8,38.

Hexahydrosaligenin aus Hexahydrosaligenin-acetaldehydacetat

64 g *Hexahydrosaligenin-acetaldehydacetat* werden mit 150 g *Eisessig* und 6 ccm konz. *Schwefelsäure* 6 Stdn. gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wird in 200 ccm Äther aufgenommen, wie üblich aufgearbeitet und destilliert:

1. Sdp.₁₂ 22 bis 80°, 2,0 g,
2. " 80 bis 100°, 1,5 g,
3. " 122 bis 127°, 52,5 g,
4. Rückstand 13,5 g, braunes Glas.

Nochmalige Destillation der Frakt. 3 ergibt:

	V.Z.	S.Z.	OH-Z.	n_D^{20}
1. Sdp. ₁₁ 120 bis 125°, 3,5 g	429,1	6,8	68,3	—
2. " 125 bis 125,5°, 45,0 g	450,6	0,4	66,1	1,45645
3. Rückstand 3,0 g				

Frakt. 2 (Sdp.₁₁ 125 bis 125,5°) wird mit methylalkohol. Kalilauge verseift und das entstandene Hexahydrosaligenin destilliert:

1. Sdp.₁₀ 136 bis 138°, 5,0 g, schwach gelbst., dickflüss.
2. Sdp.₁₀ 138°(konst.), 13,0 g, schwach gelbst., dickflüss.
3. Rückstand 2,0 g, gelbes, dickfl. Öl.

Das aus Frakt. 2 (Sdp.₁₀ 138°) hergestellte *Bis-phenylurethan* (Schmp. 152°) ist in allen Eigenschaften identisch mit dem in der I. Mitteil. beschriebenen.

Die Spaltung des *Hexahydrosaligenin-benzaldehydacetals* liefert in ganz entsprechender Weise ein durch nicht umgesetztes Acetal verunreinigtes Diacetat (zu niedrige Verseifungszahlen!).

Thermische Spaltung von Hexahydrosaligenindiacetat und Hexahydrophthalanylacetat

In einem Quarzkolben mit seitlichem Einleitungsrohr werden Gemische aus Hexahydrosaligenindiacetat und Hexahydrophthalanylacetat unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamens Stickstoffstromes zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe gelangen in eine mit dem Erhitzungskolben durch Schliff verbundene, senkrecht darüberstehende Zersetzungskolonne aus Quarz von ca. 4 cm Durchmesser mit Raschig-Ringen aus dem gleichen Material. Die Kolonne kann mit Hilfe eines Heizdrahtes und eines Widerstandes von außen über eine Rohrlänge von etwa 50 cm auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden. Die Temperaturmessung erfolgt im Innern der Kolonne mittels eines Thermoelementes in der Mitte des beheizten Rohrcylinders. Am oberen Ende der Kolonne befindet sich ein Claisen-Aufsatzt mit angeschlossenem Kühler und mehreren Vorlagen, in denen die Zersetzungprodukte kondensiert werden. Der Stickstoffstrom wird so reguliert, daß die Destillation langsam und stetig vorstatten geht.

Zur Demonstration führen wir das Ergebnis einer Zersetzung von 160 g „Acetatgemisch“ bei 360 bis 400° an. Menge des erhaltenen Destillates: 145 g. Das

Destillat wird in üblicher Weise gewaschen, getrocknet und 3-mal an der Widmer-Spirale destilliert:

1. Sdp. ₇₄₉	98 bis 104°, 10,1 g
2. "	104 bis 114°, 8,0 g
3. "	114 bis 116°, 19,5 g
4. Sdp. ₁₃	62 bis 66°, 8,5 g
5. "	66 bis 71°, 7,6 g
6. "	71 bis 80,5°, 3,0 g
7. "	80,5 bis 81,8°, 16,1 g V.Z. 323,9, S.Z. 0,5, J.Z. 162,5
8. "	81,8 bis 85,0°, 5,5 g
9. "	106 bis 130°, 15,3 g
10. Rückstand	20,0 g

Hierin dürfte Frakt. 2 vielleicht ein Diolefín, Frakt. 4 hauptsächlich Tetrahydrophthalan und Frakt. 7 Tetrahydrobenzylacetat enthalten.

Aus entsprechend durchgeführten Zersetzung bei 500 bis 600° haben wir folgende Produkte isolieren können:

1. Sdp. ₇₄₃	105°, farbl. flüss.
C ₇ H ₁₀ .	Ber. C 89,36, H 10,64. Gef. C 88,87, 88,85, H 9,95, 9,89.
2. Sdp. ₇₅₅	177 bis 178°, farbl. flüss. V.Z. 17,2, S.Z. 1,7, J.Z. 197,0.
C ₈ H ₁₂ O.	Ber. C 77,42, H 9,68. Gef. C 76,66, H 10,28.

Nach erneuter Destillation unter verminderter Druck liegt eine Substanz vor vom Sdp.₁₂ 64 bis 65°. V.Z. 11,5, S.Z. 0,9, J.Z. 201,8 (Theorie 204,7).

Hexahydrosaligenin-dipropionat

100 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.₁₂ 137,5°, nicht ganz analysenrein) werden mit 300 g *Propionsäureanhydrid* 6 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach mehrmaliger Destillation erhält man folgende Fraktionen:

	V.Z.	S.Z.	OH-Z.
1. Sdp. ₁₃	127 bis 142°, 49,8 g,	391,0	0,3 —
2.	142 bis 145°, 41,4 g,	437,5	0 0
3.	145 bis 151°, 3,9 g,	449,0	0 0
4.	151 bis 153°, 36,4 g,	451,0	0 0

Für *Hexahydrosaligenin-dipropionat* ber. V.Z. 463,7.

Hexahydrosaligenin — Acetylchlorid

Man löst 65 g *Hexahydrosaligenin* (OH-Z. 650, Sdp._{6,6} 108 bis 112,5°, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol) in 350 g Pyridin und läßt unter mechanischem Rühren und Eiskühlung 39,2 g *Acetylchlorid* (Unterschluß) einfließen. Der Ansatz wird 1 Stde. im Wasserbad auf 90° erwärmt, dann unter Zusatz von Eis mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert und im Scheide-trichter mit 400 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird wie üblich aufgearbeitet. Nach 2-maligem Fraktionieren liegen folgende Fraktionen vor:

	V.Z.	S.Z.	OH-Z.	J.Z.
1. Sdp. ₁₂	123 bis 128 °	6,0 g	farbl. fl.	— — — —
2.	128 bis 130 °	16,4 g	farbl. fl.	332,1 0,2 202,6 0,6
3.	130 °	16,0 g	farbl. fl.	341,1 0,2 229,7 1,0
4. Rückstand		2,0 g	gelb, fl.	

Für Monoacetylester berechnete V.Z. = OH-Z. = 326,2.

Hexahydrosaligenin-dibenzoat

70,5 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.₁₂ 136 bis 139 °, OH-Z. 740,4, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol) werden mit 152 g *Benzoylchlorid* und 350 g Pyridin, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Neben niedriger siedenden Anteilen erhält man folgende Hauptfraktion:

Sdp._{0,8} 210 bis 215 °, 95 g, farbl. zähfl., V.Z. 323,5
(Theorie 332,0), S.Z. 3,0, OH-Z. 0, J.Z. 0,5.

Hexahydrosaligenin-dihexahydrobenzoat

130 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.₁₂ 133 bis 135 °, OH-Z. 547,4, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol), 295 g *Hexahydrobenzoylchlorid* und 645 g Pyridin werden, wie beim Acetylchloridansatz beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Nach wiederholter Destillation erhält man neben niedriger siedenden Produkten 74 g eines gelben, dickflüssigen Öles vom Sdp._{0,1} 186 °, V.Z. 284,6 (Theorie 320,6), S.Z. 0,4, OH-Z. 4,9, J.Z. 0,3.

An dieser Stelle danken wir Frl. Gertrud Merkell für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen.

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen

Von SIGURD OLSEN

Aus dem Allg. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen

(Z. Naturforschg. 1, 676—682 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Das Äthylen reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure unter Bildung von Trimethylenglykol-diacetat und Pentaglycerin-triacetat. Das Trimethylenglykol-diacetat läßt sich durch Destillation mit Schwefelsäure oder durch einen Crackprozeß in Allylacetat überführen. Dieses liefert beim Behandeln mit Formaldehyd höhersiedende Ester, die wahrscheinlich als perhydrierte Furanderivate anzusprechen sind.

Aus unseren Arbeiten über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen^{1,2} hatten sich Fragen ergeben, die uns dazu führten, rein aliphatische Olefine, und zwar zuerst das Äthylen, auf Analogien zu prüfen. Für diesen Zweck wäre freilich ein höhersiedendes Olefin wegen der einfacheren präparativen Handhabung geeigneter gewesen, jedoch verfolgten wir gleichzeitig das weiter gesteckte Ziel, von dem bei der Reaktion zu erwartenden Trimethylenglykol aus zum Glycerin zu gelangen.

Wenn das Äthylen mit Formaldehyd in Eisessig unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure dem Cyclohexen analog reagiert, könnten folgende Reaktionsprodukte entstehen: 2,5-Dihydro-furan, Äthylacetat, Allylacetat, 1,3-Dioxan, 3-Acetoxy-tetrahydrofuran und Trimethylenglykol-diacetat.

¹ Olsen u. Padberg, Z. Naturforschg. 1, 448 [1946].

² Olsen, Z. Naturforschg. 1, 671 [1946].

I. Der Autoklavversuch

Die Reaktion, die zur Erreichung einer möglichst hohen Äthylenkonzentration unter Druck ausgeführt wurde³, ergab unter den niedriger siedenden Anteilen eine Fraktion vom Sdp.₇₅₂ 56 bis 58 °, die noch nicht sicher identifiziert worden ist. Weitere niedrigsiedende Produkte bis zum Siedepunkt des 1,3-Dioxans (Sdp. 106 °), insbesondere Allylacetat, wurden nicht gefunden. Es ist möglich, daß das 1,3-Dioxan beim Waschprozeß verlorengegangen ist. Aus den höhersiedenden Fraktionen wurden isoliert: 1. *Trimethylenglykol-diacetat* (II), das in das freie Trimethylenglykol übergeführt wurde; dieses wurde als Bisphenylurethan identifiziert. 2. *Pentaglycerin-triacetat* (III), aus dem freies Pentaglycerin dargestellt wurde. Als Leitfaden bei der Entscheidung über

³ Leider stand uns komprimiertes Äthylen nur für wenige Ansätze zur Verfügung, weshalb wir uns bezüglich der Verwendung des aus der Synthese gewonnenen Materials größte Beschränkungen auferlegen mußten.