

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Allylacetat *

I. Eine neue Synthese des 1,2,4-Butantriols und des 3-Oxytetrahydrofurans

SIGURD OLSEN

Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen

Der Aufbau des Butantriols-(1,2,4) aus einer Dreikohlenstoffkette gelang erstmalig Wagner¹, der auf metallorganischem Wege aus Allyljodid und Trioxymethylen in Gegenwart von Zink Allylcarbinol darstellte und dieses durch Permanganatoxydation in das Triol überführte. Pariselle² kondensierte Allylmagnesiumbromid mit Chlordimethyläther zum Methyläther des Allylcarbinols, der durch Bromaddition den Methyl- $[\gamma,\delta\text{-dibrom-}n\text{-butyl}]$ -äther gab³. Durch Behandeln dieser Verbindung mit Bromwasserstoff gelangte er zum 1,2,4-Tribrombutan⁴, das er über das Triacetat in das Butantriol-(1,2,4) umwandelte. Im Rahmen seiner schönen und umfassenden Studie erhielt er auch das 3-Oxytetrahydrofuran⁵. Durch Fichter und Herndl⁶ wurde bei der Nitratmischelektrolyse von Adipaten in Verbindung mit einer reduzierenden Verseifung die Bildung von Butantriol-(1,2,4) beobachtet. All diese Verfahren sind präparativ unbequem und liefern unbefriedigende Ausbeuten. Es ist daher von praktischer Bedeutung, dass die Alkindiol-Synthese von Reppe⁷ eine rationelle technische Darstellung des Butantriols-(1,2,4) und des 3-Oxytetrahydrofurans aus Acetylen ermöglicht. Aber auch diese Synthese führt über mehrere Stufen. Im folgenden sei ein Verfahren beschrieben, bei dem man, ausgehend vom Allylalkohol bzw. dessen Acetat, unter Ausnutzung der Olefinlücke in einem Arbeitsgange zum Butantriol-(1,2,4)-triacetat und 3-Acetoxytetrahydrofuran gelangt.

In einer früheren Mitteilung über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen⁸ wurde kurz über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Allyl-

* 5. Mitt. über Formaldehyd-Oletin-Reaktionen (1.—4. Mitt. *Z. Naturf.* 1 (1946) 448, 671, 676; 3b (1948) 314.)

acetat berichtet, ohne dass in diesem Untersuchungsstadium sichere Angaben über die Natur der Reaktionsprodukte gemacht werden konnten. Die Mutmassung ging damals dahin, dass es sich bei der »niedrigsiedenden Verbindung« (Sdp.₁₀ 63,2—63,5°) um 3-Acetoxytetrahydrofuran, bei der »hochsiedenden Verbindung« (Sdp._{10.5} 146—146,5°) um 3-Acetoxy-4-acetoxymethyltetrahydrofuran handeln könnte. — Wir haben die Untersuchung wieder aufgenommen, da uns die Reaktion einerseits unter dem Gesichtspunkt einer Synthese einfacher Desoxyzucker präparativ wichtig erschien. Andererseits hofften wir, in Verbindung mit einer kürzlich entwickelten Vorstellung über die mögliche Beteiligung der Formaldehyd-Olefin-Reaktion am stofflichen Aufbau der Pflanzen⁹ das bisher vorliegende dürftige Material über den säurekatalysierten Formaldehydaufbau *funktionaler* Olefinderivate im Sinne von Modellversuchen erweitern zu können. Insbesondere war uns an der Feststellung gelegen, ob während der Reaktion nach erfolgtem »Glykolaufbau« aus den Primärprodukten durch Essigsäureabspaltung höhere Olefinderivate entstehen, die ihrerseits Zentren für einen erneuten Angriff des Formaldehyds darstellen und somit zu einem weiteren Anwachsen des Moleküls Veranlassung geben könnten. Bis vor kurzem waren nur Olefin-Kohlenwasserstoffe und einige halogenierte Olefine in saurem Medium mit Formaldehyd umgesetzt worden. 1946 wurde erstmalig der Aufbau eines Olefinesters, des Tetrahydrobenzylacetates zum Tetrahydrophthalan bzw. Hexahydrophthalanyl-acetat¹⁰ beschrieben und die Umsetzung des Allylacetates⁸ erwähnt.

Lässt man Allylacetat in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure eine Zeitlang in der Siedehitze reagieren, so gelangt man zu einem schwarzbraunen Reaktionsgemisch. Dieses wurde, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt, durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt und von jeder einzelnen die Verseifungszahl und Jodzahl bestimmt. Trägt man diese Kennzahlen in je ein Koordinatensystem als Abszisse und die mittleren Siedepunkte (oder ausgesprochenen Temperaturkonstanzpunkte) jeder Fraktion als Ordinate ein, so ergeben sich durch Verbindung der einzelnen Punkte zwei durch mehr oder minder scharfe Knickpunkte ausgezeichnete Kurven. Es leuchtet ein, dass Knickpunkte — manchmal aber auch durch vor- oder rückwärtige Verlängerung charakteristischer Kurvenzüge erhaltene Schnittpunkte — die Siedepunkte von Gemischen oder aber, bei genügendem Reinheitsgrad der einzelnen Fraktionen und bei einer grossen Anzahl ermittelter Kurvenpunkte, in mehr oder minder grober Annäherung Siedepunkte nebst den dazugehörigen Verseifungs- oder Jodzahlen von im Gemisch vorliegenden Verbindungen wiedergeben können. Entsprechende Überlegungen haben uns schon früher für Ausbeutebestimmungen von Estergemischen bei der Cyclohexen-Formaldehyd-Umsetzung gute Dienste erwiesen¹¹. Auch im vorliegenden Falle haben

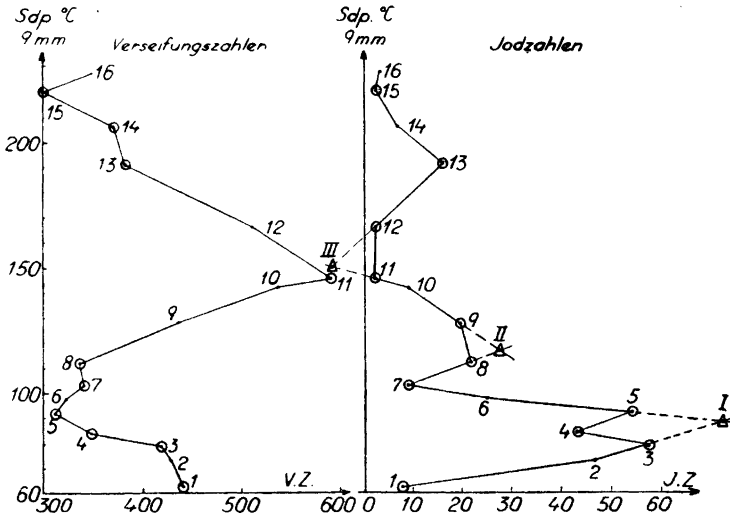


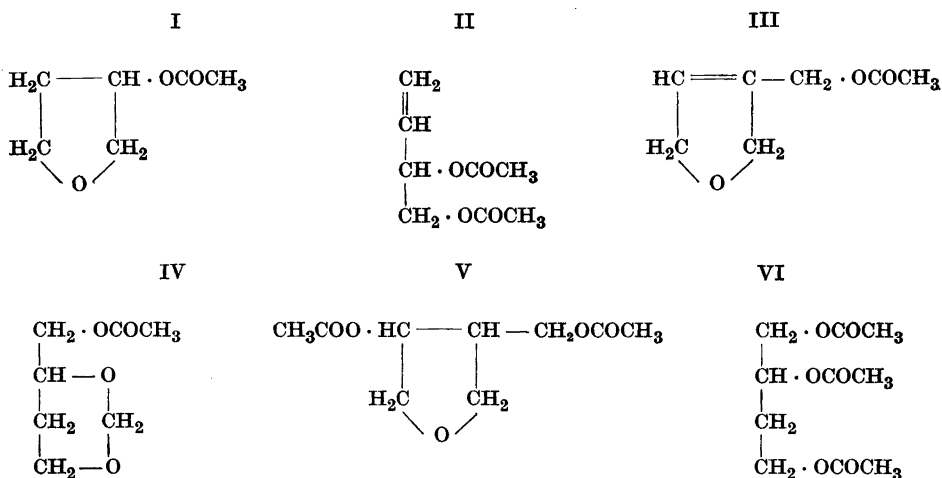
Abbildung 1. Allylacetat-Formaldehyd-Ansatz. Verseifungs- bzw. Jodzahlen in Abhängigkeit von der Siedetemperatur.

wir uns durch solche Kurven einen Überblick über die voraussichtliche Zahl der Reaktionsprodukte zu verschaffen gesucht. In der Abbildung 1 wurden für den im Versuchsteil beschriebenen Allylacetat-Formaldehyd-Ansatz die Kurven für die Verseifungs- und Jodzahlen nebeneinander gezeichnet in der Weise, dass man für die Abszissen beider Kurven die gleiche Länge wählte (300 V. Z.-Einheiten = 60 J. Z.-Einheiten). Die einzelnen Kurvenpunkte wurden fortlaufend nach Siedepunkten nummeriert, charakteristische Punkte mit einem Kreis umrandet, grob extrapolierte Kurvenstrecken (bei der J. Z.-Kurve) gestrichelt gezeichnet und die Schnittpunkte solcher Extrapolationsgeraden durch Dreiecke und römische Zahlen markiert.

Lässt man bei der Beurteilung der Kurven solche Punkte unberücksichtigt, die nur eine sehr schwache Abweichung von der Geraden bezeichnen und die möglicherweise durch kleine Versuchsfehler bedingt sind, so wären innerhalb des Siedeintervalls zwischen 60—150° C/9 mm (die höher siedenden Fraktionen sollen vorläufig nicht berücksichtigt werden) für die Verseifungszahlkurve die Punkte 1, 3, 4, 5, 7, 8 und 11, für die Jodzahlkurve die Punkte 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9 und 11 als charakteristisch hervorzuheben. Nach den Aufbauprinzipien der Formaldehyd-Olefin-Reaktion können jedoch bei gegebenem Ausgangsmaterial im Hinblick auf die möglichen Reaktionsprodukte nur ganz bestimmte Verseifungs- bzw. Jodzahlen in Betracht kommen. Mögliche Reaktionsprodukte wären:

3-Acetoxytetrahydrofuran (I) V. Z. 431,2, J. Z. 0;
 Buten-(1)-diol-(3,4)-diacetat (Erythrodiacetat) (II) V. Z. 651,6, J. Z. 147,5;
 3-Acetoxyethyl-dihydrofuran (III) V. Z. 394,5, J. Z. 178,5;
 Butantriol-2,4-methylenäther-1-monoacetat (IV) V. Z. 350,2, J. Z. 0;
 3-Acetoxy-4-acetoxyethyl-tetrahydrofuran (V) V. Z. 554,9, J. Z. 0;
 Butantriol-(1, 2,4)-triacetat (VI) V. Z. 724,8, J. Z. 0.

In dieser Zusammenstellung wurden theoretisch denkbare Isomere nicht berücksichtigt.



Alle Kurvenpunkte, die bezüglich der Kennzahlen von den theoretisch möglichen bedeutende Abweichungen zeigen, können als solche Gemischen zukommende angesehen und daher ausser Acht gelassen werden. Zur Entscheidung der Frage, ob beispielsweise ein bestimmter Punkt der Verseifungszahlkurve einer Verbindung oder einem Gemisch entspricht, genügt meistens ein Blick auf die Jodzahllkurve und vice versa. Unter Zugrundelegung dieser Kriterien bezeichnen für die Verseifungszahlkurve von allen übrigen innerhalb des bezeichneten Siedeintervalls nur die Punkte 1,7 und 11 ziemlich reine Verbindungen. Die Verseifungszahlkurve würde übrigens im Anfangspunkt 1 einen deutlichen Knick aufweisen, wenn die sehr hohe Verseifungszahl der vorhergehenden, stark essigsäurehaltigen Fraktion angegeben worden wäre. Aus der zusammenhängenden Betrachtung der Verseifungs- und Jodzahllkurve zogen wir den vorläufigen Schluss, dass der Punkt 1 beider Kurven dem 3-Acetoxytetrahydrofuran (I), Punkt 7 dem Butantriol-2,4-methylenäther-1-monoacetat (IV) und Punkt 11 den Butantriol-(1,2,4)-triacetat (VI) zuzuordnen ist. Die Jodzahllkurve, die in keinem Punkte theoretisch mögliche Jod-

zahlen erreicht, zeigt an, dass in den Fraktionen, die den Punkten 3, 5, 8, 9 (bzw. I, II) und 13 entsprechen, Gemische mit ungesättigten Verbindungen vorliegen.

Nach diesen vorläufigen Ermittlungen haben wir uns bemüht, durch weitere Reinigung der einzelnen Fraktionen zu reinen Verbindungen zu gelangen und diese einwandfrei zu identifizieren. Hierbei zeigte sich, dass bezüglich der »niedrigsiedenden Verbindung« die ursprüngliche Vermutung zutrifft: Es handelt sich um das *3-Acetoxy-tetrahydrofuran*. Die Anwesenheit von Furan-derivaten äusserte sich bereits in der zunächst überraschenden Feststellung, dass bei der Destillation des Reaktionsgemisches aus Allylacetat, Paraformaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure das Destillat eine grüne Fichtenspanreaktion gab¹⁰. Destilliert man die reine »niedrigsiedende Verbindung« mit konzentrierter Schwefelsäure, so lässt sich im Destillat Furan durch die Fichtenspanreaktion nachweisen und die Anwesenheit von Dihydrofuran durch den Siedepunkt und die Entfärbung von Brom wahrscheinlich machen. Entsteht bei der Reaktion Furan, so ist ohnehin damit zu rechnen, dass dessen Bildung über die Zwischenstufe des Dihydrofurans verläuft. Offenbar wird aus dem Acetoxytetrahydrofuran zuerst Essigsäure abgespalten unter Bildung von Dihydrofuran, das dann durch die Schwefelsäure, die dabei in Schwefeldioxyd übergeht, zum Furan dehydriert wird. Die Überführung von 3-Acetoxy-tetrahydrofuran bzw. 3-Oxy-tetrahydrofuran in Furan liess sich auch mit Wasserstoffperoxyd und einer geringen Menge Schwefelsäure in Gegenwart einer Spur Eisen-II-sulfat erreichen. Diese im Reagenzglas ausführbare Reaktion scheint zum Nachweis hydrierter Furanderivate allgemeiner Anwendung fähig*. In beiden Fällen sind aber die entstehenden Furanmengen äusserst gering, so dass diesen Verfahren keine präparative, sondern nur analytische Bedeutung zukommt. Das 3-Acetoxytetrahydrofuran wurde durch Verseifen bzw. Umesterung in das 3-Oxytetrahydrofuran übergeführt, das in allen Eigenschaften mit den von Pariselle angegebenen Konstanten und in der Bildung eines bei 120° schmelzenden Phenylurethans übereinstimmt. Das 3-Acetoxytetrahydrofuran lieferte beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid Butantriol-(1,2,4)-triacetat.

Die aus dem Allylacetat-Ansatz erhaltenen Fraktionen 7.) Sdp.₉ 100—106° und 8.) Sdp.₉ 106—117° krystallisierten nach einiger Zeit. Nach mehrmaligen

* Zur Ausführung der Probe vermischt man im Reagenzglas etwa 0,1—0,2 ml der zu prüfenden Substanz mit etwas Wasser, gibt einige Tropfen Perhydrol, einige Tropfen konz. Schwefelsäure und ein Kryställchen Eisen-II-sulfat hinzu und erwärmt. Sollte die Reaktion zu heftig verlaufen, wird mit Wasser gekühlt. In die Reagenzglasöffnung wird dann ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan eingeklemmt, der sich in den aufsteigenden Dämpfen bei Anwesenheit partiell- oder perhydrierter Furanderivate grün färbt. Auch Tetrahydrofurfurylalkohol und Tetrahydrophthalan gaben positive Reaktion.

Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die farblose Substanz zwischen 43—44°. Zwecks Feststellung des genauen Siedepunktes wurde sie erneut destilliert und hatte dann den Sdp.₉ 103—104°. Nach den ermittelten Kennzahlen, den elementaranalytischen Werten und dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung in Verbindung mit der Eigenschaft, beim Erwärmen mit Mineralsäuren Formaldehyd abzugeben, handelt es sich ohne Zweifel um den *2,4-Methylenäther des Butantriol-monoacetates*.

Die »hochsiedende Verbindung« erwies sich als *Butantriol-(1,2,4)-triacetat*. Die erneute Analyse führte zu der Summenformel $C_{10}H_{16}O_6$. Im Siedepunkt und in der Dichte stimmt die Verbindung mit den von Pariselle angegebenen Werten überein. Sie liess sich zum freien Butantriol-(1,2,4) umestern. Auch dieses zeigte befriedigende Übereinstimmung mit den von Pariselle bzw. von Fichter und Herndl bzgl. Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte und Molrefraktion angegebenen Konstanten. Für das Triphenylurethan (Schmp. 152—154°) konnten die Angaben dieser Autoren bestätigt werden. Das Butantriol-triacetat liess sich durch Destillation mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure unter vermindertem Druck in ca. 40 % Ausbeute in das 3-Acetoxytetrahydrofuran überführen.

Zur Umsetzung des Allylacetates mit Formaldehyd wäre allgemein zu bemerken, dass es nicht erforderlich ist, das Allylacetat zuerst in Substanz darzustellen. In späteren Versuchen haben wir das Veresterungsgemisch aus annähernd äquimolekularen Mengen Allylalkohol und Essigsäureanhydrid direkt zur Umsetzung benutzt. In diesen Fällen wurde Allylalkohol mit einem geringen Überschuss an Essigsäureanhydrid auf 60° erwärmt. Die Reaktion schritt dann unter Selbsterwärmung weiter fort, wobei die Flüssigkeit zuletzt ins Sieden geriet (nötigenfalls kühlen!). Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Gemisch 1/2 Stunde gekocht und nach mässigem Erkalten in eine warme Lösung von Paraformaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure eingetragen. Die Weiterbehandlung geschah wie im experimentellen Teil angegeben. Trotz Anwendung eines Überschusses an Formaldehyd erhielten wir bei allen Ansätzen stets beträchtliche Mengen unverändertes Allylacetat zurück, das dann in Nebenversuchen erneut mit Paraformaldehyd umgesetzt wurde. Die erzielten Ausbeuten an 3-Acetoxytetrahydrofuran und Butantriol-(1,2,4)-triacetat betragen in Hauptversuchen durchschnittlich etwa je 15 % der Theorie, ohne Berücksichtigung der mittel- und hochsiedenden Fraktionen. Durch Anwendung etwas grösserer Schwefelsäuremengen lässt sich die Bildung der Methylenäther-Verbindung IV zugunsten der Bildung von Acetoxytetrahydrofuran und Triacetat weitgehend zurückdrängen¹². — Über die Natur der bei der Umsetzung entstehenden ungesättigten Verbindungen können gegenwärtig noch keine sicheren Aussagen gemacht werden. Die Fraktionen

2.) bis 5.) (Sdp.₉ 72—96°) könnten dem Siedepunkt nach möglicherweise 3-Acetoxyethyl-dihydrofuran (III) oder Erythrol-diacetat (II) enthalten. Eine nähere Untersuchung hierüber ist in Aussicht genommen. Zu der an sich bekannten Darstellung des Allylkohols aus Glycerin und Ameisensäure haben wir einen Weg gewählt, der in der Literatur unseres Wissens nicht, oder jedenfalls nicht zusammenhängend, beschrieben worden ist. Es erschien uns daher am Platze, im experimentellen Teil eine kurze Beschreibung zu geben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allylkohol

An einer 90 cm langen Raschigkolonne mit Destillieraufsatz und angeschlossenem Liebigkühler wurden 1890 g Glycerin mit 1000 ml 85 %iger technischer Ameisensäure im Ölbad langsam auf Siedetemperatur erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 194° begann die Flüssigkeit zu destillieren. Die Destillationstemperatur stieg sofort auf 102°. Sie hielt sich hier bei langsam ansteigender Badtemperatur völlig konstant, um dann plötzlich auf 101° abzufallen. Das Destillat, das sich noch kurz vorher gegen eine Brom-Eisessig-Lösung als gesättigt erwies, begann nach dem Temperaturabfall sofort Bromlösung zu entfärben. Das gesättigte Destillat wurde verworfen und das ungesättigte für sich aufgefangen (813 g), wobei die Destillationstemperatur von 101° allmählich auf 35° zurückging. Durch Regelung der Badtemperatur Sorge man dafür, dass die Destillationstemperatur nicht über 100° steigt. Erst gegen Schluss erhöhe man die Badtemperatur beträchtlich, um die Spaltung in Allylkohol bzw. Allylformiat möglichst vollständig zu machen und diese aus dem Reaktionsgemisch völlig zu entfernen. — Nun wurden erneut 1000 ml Ameisensäure zugefügt und die Destillation fortgesetzt. Bei 104° destillierte zunächst wieder eine völlig gesättigte Flüssigkeit, die verworfen wurde. Sobald die Destillationstemperatur auf 100° gefallen war, ging ungesättigtes Destillat über (636 g), wobei die Destillationstemperatur wieder allmählich auf 20° zurück ging (Badtemp. stieg bis ca. 300°). Es wurden noch einmal 600 ml Ameisensäure zugegeben und die Destillation wie beschrieben fortgesetzt. Man erhielt so weitere 100 g ungesättigtes Destillat. Die Menge des Destillationsrückstandes betrug 220 g. Die ungesättigten Fraktionen wurden vereinigt und mit einer Lösung von 300 g Kaliumhydroxyd in 200 g Wasser 4 Stunden unter Rückflusskühlung verseift. Das Verseifungsgemisch destillierte man an der Raschigkolonne (konstant bei ca. 88°!), bis die Destillationstemperatur ziemlich schnell auf 98° stieg. Das Destillat versetzte man mit 100 g Kaliumhydroxyd, kochte 2 Std. unter Rückflusskühlung und destillierte erneut an der Raschigkolonne, wobei der Hauptanteil konstant bei 88—89°/752 mm übergang. Zwecks Entwässerung wurde das Destillat unter Kühlung vorsichtig mit 900 g gebranntem Kalk versetzt (kräftige Reaktion!) und dann an der Kolonne destilliert. Man erhielt 871 g Allylkohol vom Sdp.₇₅₂ 92—93° (73 % der Theorie).

Umsetzung des Allylacetates mit Formaldehyd

I. *Hauptansatz*: Eine Mischung aus 250 g Paraformaldehyd, 800 ml Eisessig und 15 ml konz. Schwefelsäure wurde unter Rückflusskühlung bis zur völligen Auflösung des Paraformaldehyds erwärmt. Nach mässigem Abkühlen gab man durch den Kühler 594 g

Allylacetat hinzu und erhitze die zunächst farblose Lösung 4 Std. zu schwachem Sieden, wobei sich diese allmählich verfärbte und die in der Flüssigkeit gemessene Temperatur von 103° auf 113,5° anstieg und hier konstant blieb. Das schwarzbraune Reaktionsgemisch versetzte man (zur Neutralisation der Schwefelsäure) mit 35 g wasserfreier Soda und destillierte zunächst bei gewöhnlichem Druck 1070 g einer farblosen Flüssigkeit (J. Z. 53,8) ab, die vorwiegend Essigsäure, daneben aber eine bedeutende Menge nicht umgesetztes Allylacetat und wahrscheinlich auch etwas Dihydrofuran enthielt (Destillat A). Führte man die gefundene Jodzahl nur auf die Anwesenheit von Allylacetat zurück, ergäbe sich für das Destillat ein Gehalt von 21,2 % = 227 g Allylacetat. Demnach hätten 61,8 % Allylacetat an der Reaktion teilgenommen. Dann wurden bei 15 mm Druck 525 g einer fast farblosen Flüssigkeit zwischen 59–215° abdestilliert (Destillat B). Als Rückstand hinterblieben etwa 50 ml eines dickflüssigen, mit Natriumsulfat vermischten Öles, das unberücksichtigt blieb. Das Destillat B wurde durch zweimalige Destillation an der Kolonne in folgende Fraktionen zerlegt:

Frakt. Nr.	Sdp. °C 9 mm	Mittl. Sdp. bzw. Konst. p. °C	Ausbeute g	V. Z.	J. Z.
1.	60–65–(72)*	62,5	36	442,5	7,9
2.	72–[73]*–79	73	8	429,3	46,5
3.	[79]–83	79	11	419,4	57,5
4.	83–84–(87)	84	10	347,6	43,0
5.	(87)–[91–92]–96	92	20	312,2	54,0
6.	96–100	98	18	324,3	14,9
7.	100–[103]–(106)	103	20	341,5	9,0
8.	106–117	112	5	336,5	21,6
9.	117–139	128	5	436,8	19,2
10.	139–144	142	8	537,4	8,7
11.	144–[145–147]	145,5	152	590,5	1,9
12.	147–184	166	15	510,4	2,1
13.	184–198	191	7	382,7	15,7
14.	198–214	206	30	372,1	6,5
15.	214–225	220	17	300,0	2,2
16.	225–230	227,5	15	369,4	2,7
17.	230–235	232,5	10	387,4	3,6
18.	Rückstand		32	358,3 (?)	7,7

* Es bedeuten eckige Klammern Temperatur-Konstanzpunkte, runde Klammern unbedeutende Mengen.

Die aus den Fraktionen 7 und 8 durch Absaugen gewonnene krystalline Substanz wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 43–44°. Sdp.₉ 103–104°, V. Z. 352,2, J. Z. 0, Molekulargewicht nach Beckmann (Benzol) gef. 156. Beim Erwärmen der Substanz mit einigen Tropfen Schwefelsäure tritt Geruch nach Formaldehyd auf. Es handelt sich um den *2,4-Methylenäther des Butantriol-1-monoacetates* (Theorie: V. Z. 350,2, J. Z. 0, Molgew. 160,2.

$C_7H_{12}O_4$ (160,2)	Ber.	C	52,48	H	7,55
	Gef.	»	52,41	»	7,06

Durch Feinfraktionierung des Hauptansatzes und weitere Aufarbeitung wurden folgende Substanzen erhalten:

3-Acetoxytetrahydrofuran. Sdp.₁₀ 62°. Durch Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge bzw. durch Umesterung mit methylalkohol. Salzsäure erhielt man daraus das *3-Oxytetrahydrofuran*. Sdp.₁₆ 84–86°, farbl. Flüssigkeit,

$$n_D^{19.1} = 1,4431, D_4^{19.1} = 1,087, \text{Mol-Refr. } 21,49^*.$$

Pariselle gibt an: Sdp.₁₃ 81–82°, $n_D^{20} = 1,4478, D_0 = 1,07, \text{Mol-Refr. } 21,91$ (ber. 21,61). Das *Phenylurethan* schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Pariselle bei 120°. Amidzahl des Phenylurethans¹³ gef. 264,5, ber. 270,8.

$C_{11}H_{13}O_3N$ (207,2)	Ber.	C	63,75	H	6,32	N	6,76
	Gef.	»	63,95	»	6,25	»	6,74

Butantriol-(1,2,4)-triacetat. Sdp.₁₀ 146–147°, ziemlich dickfl. farbl. Öl, $D_4^{23.2} = 1,1375, n_D^{23.3} = 1,4421$. Pariselle gibt an: Sdp.₁₁ 150°, $D_0 = 1,152$.

Frühere Analyse wurde wiederholt:

$C_{10}H_{16}O_6$ (232,2)	Ber.	C	51,72	H	6,93
	Gef.	»	51,92	»	7,14

Daraus durch Umesterung mit methylalkoholischer Salzsäure:

Butantriol-(1,2,4). Sdp.₁₁ 167–168°, dickfl. Öl, $n_D^{19.6} = 1,4798, D_4^{19.6} = 1,1772, \text{Mol-Refr. } 25,56^*$. Pariselle gibt an: Sdp.₁₃ 179°, $n_D^{20} = 1,47, D^{20} = 1,18, \text{Mol-Refr. } 25,07$ (ber. 25,07). Fichter und Herndl geben den Sdp.₁₂ 172–174° an.

Trisphenylurethan Schmp. 152–154° (nach Pariselle Schmp. 149–152°, nach Fichter und Herndl Schmp. 153–155°).

$C_{25}H_{25}O_6N_3$ (463,5)	Ber.	C	64,78	H	5,44	N	9,07
	Gef.	»	64,68	»	5,34	»	9,25

II. *Nebenansatz*: Das Destillat A wurde zwecks Umsetzung des vorhandenen Allylacetates mit 50 g Paraformaldehyd (Unterschuss!) und 10 ml konz. Schwefelsäure 6 Std. unter Rückflusskühlung gekocht. Die schwarzbraune Flüssigkeit wurde nach Zugabe von 25 g wasserfreier Soda zunächst wieder bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei zwischen 100–119° 700 g Destillat (J. Z. 30,0) übergingen (Destillat C, Rückstand D). Destillat C wurde an der Raschigkolonne bei gewöhnl. Druck destilliert. Aufgefangen wurden ca. 130 ml zwischen 62–102° und ca. 200 ml vom Sdp. 102–108°. Beide Fraktionen wurden vereinigt, mit gesättigter Soda- und Natriumsulfatlösung in üblicher Weise gewaschen und die obere organische Schicht über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergab: 1) 7 g vom Sdp. 61–80°, 2) 45 g vom Sdp. 80–104°. Die Fraktion 1) enthält neben Allylacetat vielleicht Dihydrofuran, während die Fraktion

* Für die Ausführung der phys.-chem. Messungen sind wir Herrn Dr. J. Hveding und Fr. Karen Mortensson-Egmond zu Dank verpflichtet.

2) vorwiegend aus ersterem besteht. Die Destillation des Rückstandes *D* führte zu folgenden Fraktionen: 1) Sdp.₉ 27–61°, 5 g, 2) Sdp.₉ 61–75°, 18 g, 3) Sdp.₉ 75–85°, 10 g, 4) Sdp.₉ 85–95°, 24 g, 5) Sdp.₉ 95–142°, 10 g, 6) Sdp.₉ 142–148°, 55 g; 7) Rückstand ca. 10 ml rotes Öl. Die Fraktion 2) besteht im wesentlichen aus 3-Acetoxytetrahydrofuran, die Frakt. 6) im wesentlichen aus Butantriol-(1,2,4)-triacetat.

Überführung von Butantriol-(1,2,4)-triacetat in 3-Acetoxytetrahydrofuran

120 g Butantriol-triacetat (Sdp.₁₀ 146–147°) wurden mit 9 ml konz. Schwefelsäure (in drei Portionen) an der Widmerspirale unter vermindertem Druck destilliert. Man gewann 76 g farbloses Destillat vom Sdp.₁₀ 23–86° neben 35 g Rückstand (schwarze, blanke Krusten). Bei der Fraktionierung erhielt man 27 g einer farblosen Flüssigkeit, die zum grössten Teil konstant beim Sdp.₉ 59° überging. Ausbeute ca. 40 % der Theorie an Acetoxytetrahydrofuran.

Überführung von 3-Acetoxytetrahydrofuran in Butantriol-(1,2,4)-triacetat

155 g 3-Acetoxytetrahydrofuran (Sdp.₉ 56–58°) wurden mit 250 ml Essigsäureanhydrid und ca. 2 g Zinkchlorid 5 Std. unter Rückflusskühlung gekocht. Das dunkle Reaktionsgemisch destillierte man an der Widmerspirale, wobei zunächst eine beträchtliche Menge unverändertes Ausgangsmaterial, dann aber 122 g Butantriol-triacetat bei 144–145°/8 mm (V. Z. 714,8, Theorie 724,8) übergingen.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Allylacetat in Eisessig-Schwefelsäure entstehen 3-Acetoxytetrahydrofuran, Butantriol-(1,2,4)-triacetat und Butantriol-2,4-methylenäther-1-monoacetat. Es wurde ferner gezeigt, dass sich bei der Reaktion höhersiedende ungesättigte Verbindungen bilden, die wahrscheinlich erneut mit Formaldehyd reagieren können und so als Zwischenglieder eines stufenweise erfolgenden, weitergehenden Molekülaufbaus anzusehen sind.

Mein wärmster Dank gebührt *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd* und dem *Fridtjof Nansen-Fond* für finanzielle Unterstützung. Herzlich danken möchte ich auch den Herren Professoren E. Berner, H. Haraldsen und O. Hassel für die liebenswürdige Überlassung von Apparaturen und Chemikalien. Frl. Birgit Sanne bin ich für die Ausführung der Kennzahl-Analysen, Herrn stud.mag. scient. Gunnar Aksnes für gelegentliche geschickte Hilfe bei der Ausführung der Versuche verbunden.

LITERATUR

1. Wagner, G. *Ber.* **27** (1894) 2436.
2. Pariselle, H. *Ann. chim. et. phys.* (8) **24** (1911) 342–49.
3. Nach der Vorschrift von Lespieau, *Compt. rend.* **144** (1907) 1161.

4. Gemäss Lespieau und Pariselle *Compt. rend.* **146** (1908) 1035.
5. Vgl. auch Pariselle, H. *Compt. rend.* **150** (1910) 1057.
6. Fichter, Fr., und Herndl, J. *Helv. Chim. Act.* **25** (1942) 229–40.
7. Vgl. zusammenfassendes Referat von Kline, G. *Modern Plastics* **23** (1946) Nr. 6, 169–76, 218, 220 und die Monographie von Reppe, J. W. *Acetylene chemistry*. New York (1949).
8. Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 676–82.
9. Olsen, S. *Z. Naturf.* **3b** (1948) 314–20.
10. Olsen, S., und Padberg, H. *Z. Naturf.* **1** (1946) 456.
11. Olsen, S., und Padberg, H. unveröffentlicht. Staatsexamensarbeit Padberg, H. *Quantitatives zur Umsetzung von Cyclohexen mit Formaldehyd in Gegenwart von Carbonsäuren*. Göttingen 1948.
12. Vgl. Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des Hexahydrosaligeninmethylenäthers bei Olsen, S., und Padberg, H. *Z. Naturf.* **1** (1946) 457.
13. Vgl. Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 1085.

Eingegangen am 27. Januar 1950.