

24/323

Favorskaja, T.A.

Laboratorium für organische Chemie des chemischen Forschungs-  
instituts an der Leningrader Staatsuniversität

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER ISOMEREN UMWANDLUNGEN  
VON UNGESÄTTIGTEN HALOGENDERIVATEN DER FETTREIHE.

2. VERSEIFUNG VON 3-METHYL-1-CHLORBUTADIEN-1,2-ALLENCHLORID

Deutsche Übersetzung aus:

Žurnal obščej chimii. Moskva, 9 (1939), Nr 13, S. 1237-1242.

Russ.:

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ ЖИРНОГО РЯДА

II. ОМЫЛЕНИЕ АЛЛЕНОВОГО ХЛОРИДА 3-МЕТИЛ-1-ХЛОРБУТАДИЕНА-1,2

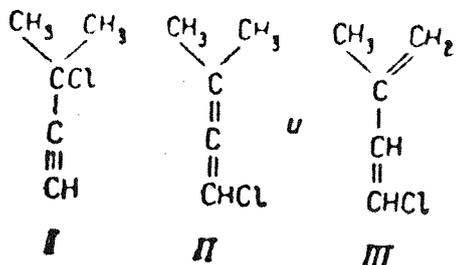
Issledovanija v oblasti izomernych prevraščenij nepredel'-  
nych galoidoproizvodnych žirnogo rjada

2. Omylenie allenovogo chlorida 3-metil-1-chlorbutadiena-1,2

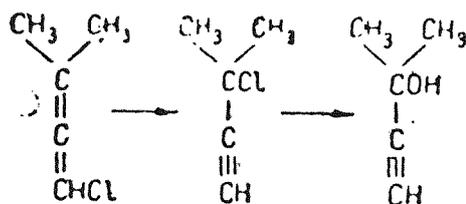
Isomeric transformations of unsaturated halogen derivatives in the aliphatic series. II. Saponification of 1-chloro-3-methyl-1,2-butadiene. T. A. Favorskaya. *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.) 9, 1237-42 (1939); cf. *C. A.* 33, 9281<sup>4</sup>.—ClCH:C:CMe<sub>2</sub> on heating with H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub> to 80° is isomerized to CH:CCMe<sub>2</sub>Cl and ClCH:CHCMe:CH<sub>2</sub>, with simultaneous formation of propyne, CH<sub>2</sub>:CHCl, Me<sub>2</sub>C:CHCHO and a dimeric compd. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>, b<sub>p</sub> 103-5°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.0957. Gertrude Berend

Übersetzungsbibliothek  
der Universitätsbibliothek Bonn

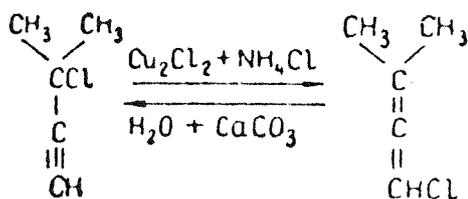
In der vorhergehenden Mitteilung /1/ wurde die Wirkung von Salzsäure im Beisein von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Kupfer (II)- bzw. Kupfer (I)-Chlorid auf Dimethylacetylenylcarbinol beschrieben. Ebenso die Erzeugung von drei isomeren Chloriden unter diesen Bedingungen:



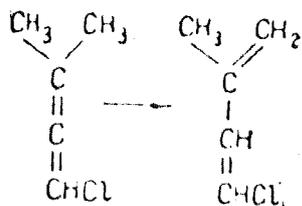
Das erste Chlorid, am tertiären Kohlenstoff halogenhaltig, ergibt bei Einwirkung von Wasser und Kreide leicht das ursprüngliche Dimethylacetylenylcarbinol. Das dritte Chlorid, an der Doppelbindung chlorhaltig und von stabiler Dien-Konfiguration, verändert sich unter diesen Bedingungen nicht. Das zweite Isomer hingegen, 3-Methyl-1-Chlorbutadien-1,2 erfährt bei Erwärmung im Wasserbad mit Wasser und Kreide eine ganze Reihe interessanter Umwandlungen. Einerseits wird Allenchlorid in das Acetylenchlorid 3-Methyl-3-Chlorbutin-1 isomerisiert. Verseift ergibt dieses Dimethylacetylenylcarbinol:



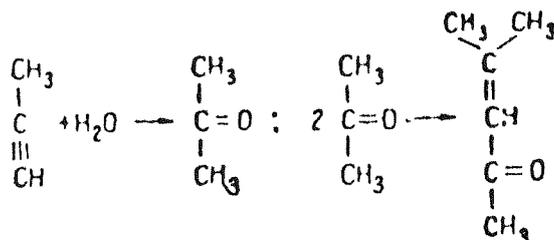
Die isomeren Umwandlungen des Acetylen- und Allen-Chlorids sind somit reversibel. Im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird das Acetylenchlorid in Allenchlorid isomerisiert. Bei Erwärmung mit Wasser im Beisein von Kreide kommt es zur Rückumwandlung des Allenchlorids in Acetylenchlorid:



Andererseits kann man eine Isomerisation des Allenchlorids in 1,3-Dienchlorid feststellen, das unter den gegebenen Bedingungen nicht verseift wird:

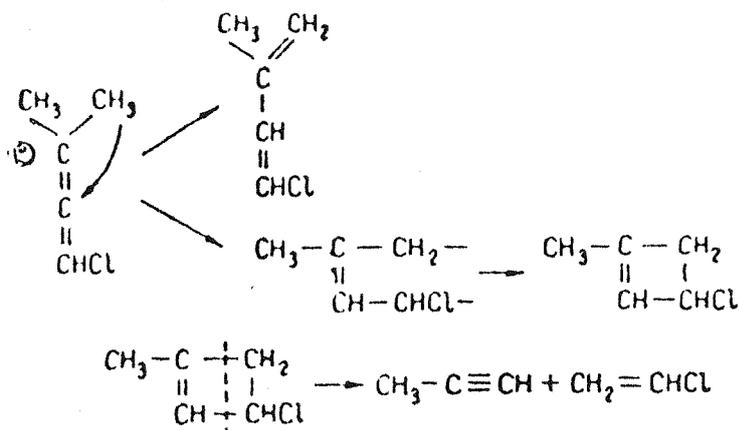


Aber das Allenchlorid erfährt unter diesen Bedingungen außerdem noch eine interessante Umwandlung: bald nach Einsetzen der Reaktion beginnt eine Abtrennung von gasförmigem Kohlenwasserstoff, der nach H o u b e n mit dem Kreidereagenz das charakteristische zeisiggrüne Sediment des Kreidederivats ergibt. Durch Hydratation im Beisein von Schwefelsäure wurde dieser Kohlenwasserstoff in Aceton umgewandelt, der in der Folge in Mesityloxid verdichtet wird, aufgrund dessen dieser Kohlenwasserstoff als Allylen angesehen werden muß:

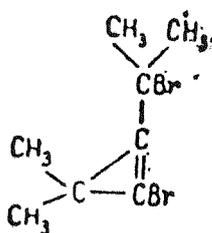


Die Umwandlung von Allenchlorid in Methylacetylen kann man sich folgendermaßen vorstellen: ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Allenchlorids springt auf den Kohlenstoff in  $\beta$ -Lage über. Die Allenverbindung verwandelt sich in ein Verbundsystem von Doppelbindungen. Wie bereits oben beschrieben, bildet sich das Dienchlorid-2-Methyl-4-Chlorbutadien-1,3. Andererseits wird dieser Sprung des Wasserstoffatoms von einer Verschiebung der Doppelbindung begleitet, denn die Doppelbindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom geht auf und es findet eine gegenseitige Sättigung der Valenzen, die am ersten und vierten Kohlenstoffatom entstehen, statt.

Das auf diese Weise entstehende 4-gliedrige Ringchlorid ist instabil. Bei der Bildung von Allylen und Chlorvinyl kann es leicht zur Spaltung kommen:



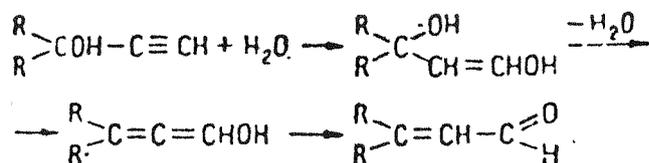
Die hypothetische Erklärung, wie Allylen aus Allenchlorid über einen instabilen Ringisomer im Übergangszustand entstehen kann, wird durch jene Fakten bestätigt, die V.N.Krestinskij /2/ bei der Beobachtung der Wirkung von Tribromphosphor auf Tetramethylbutindiol feststellen konnte. Hier erhielt Krestinskij 3 isomere Dibromide: 2 kristalline mit der Struktur  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBr}-\text{CBr}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BrC}(\text{CH}_3)_2$ , und ein flüssiges, sehr leicht veränderliches Dibromid, das nach seiner Ansicht folgende wahrscheinliche Struktur besitzt und dem ungesättigten Ring-Isomer entspricht:



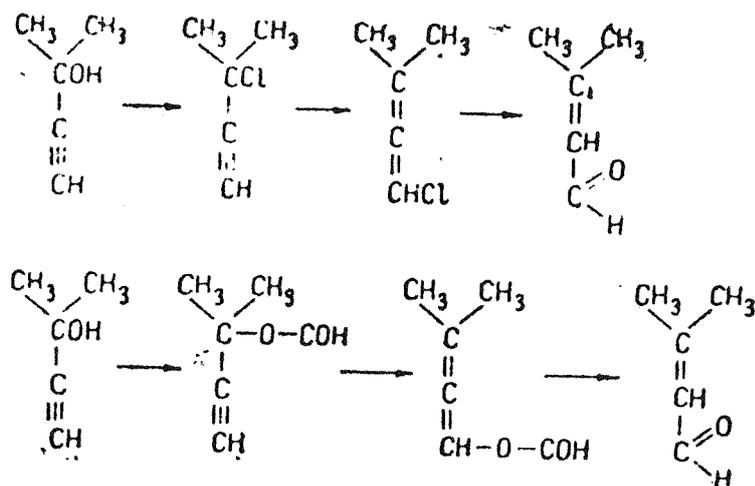
In unserem Falle erweist sich das Ring-Isomer derartig instabil, daß es augenblicklich zerfällt, wobei Methylacetylen und Chlorvinyl entstehen.

Der Zerfall von Allenchlorid gemäß dem angenommenen Schema soll mit der Entstehung von Allylen und Chlorvinyl einhergehen, jedoch war es nicht möglich, in einem von vielzähligen Versuchen das Chlorvinyl nachzuweisen. Anscheinend wird es unter den Versuchsbedingungen polymerisiert und verwandelt sich in ein zähflüssiges,

gelb-orangefarbenes, nicht destillierbares Harz. Unter den Reaktionsergebnissen befand sich in einem nicht großen Umfang das Dimer in der Zusammensetzung von  $C_{10}H_{14}Cl_2$ , das mit jenem Dimer identisch ist, das bei der Einwirkung von HCl auf Dimethylacetylenylcarbinol im Beisein von  $NH_4Cl$  und  $Cu_2Cl_2$  /1/ erzielt wird. In der Wasserlösung der Verseifungsprodukte konnte  $\beta, \beta$ -Dimethylakrolein, das in Form von p-Nitrophenylhydrazon ausgeschieden wurde, nachgewiesen werden. Zum Nachweis, daß dieses Hydrazon tatsächlich dem  $\beta, \beta$ -Dimethylakrolein entspricht, wurde letzteres entsprechend Rupe /3/ erhalten, wobei das Dimethylacetylenylcarbinol zusammen mit 90% Ameisensäure erwärmt und anschließend mit  $Ag_2O$  zur  $\beta, \beta$ -Dimethylakrylsäure oxydiert wurde. Das hieraus erzielte p-Nitrophenylhydrazon ergab mit dem p-Nitrophenylhydrazon, das aus den Verseifungsprodukten von Allenchlorid gewonnen wurde, keine Depression. Rupe /4/ erklärt dies aus dem Herstellungsmechanismus von  $\beta, \beta$ -Dimethylakrolein aus Dimethylacetylenylcarbinol unter Hinzugabe und Rückausscheidung von Wasser unter dem Einfluß von H-COOH:



Die Isomerisierungsreaktion von Acetylenchlorid in Allenchlorid und die Verseifung von Allenchlorid in Dimethylakrolein ermöglicht eine Reaktion, die die Gewinnung von Dimethylakrolein nach Rupe auf eine andere Weise erklärt:



Bei der Einwirkung von Salzsäure und Ameisensäure findet eine Acetylen-Allen-Umgruppierung statt.

### Experimenteller Teil

In eine Flasche mit Rührwerk und Rückflußkühler werden 2 l Wasser, 400 g  $\text{CaCO}_3$  und 400 g Allenchlorid-3-Methyl-1-Chlorbutadien-1,2 eingefüllt. An das offene Ende des Kühlers wurden hintereinander 2 Absorptionsgefäße nach Tiščenko mit einer Wasserlösung von NaOH angeschlossen. Die Flasche wurde im Wasserbad erwärmt: bei  $70^\circ \text{C}$  wurde Kohlendioxid, bei  $80^\circ \text{C}$  gasförmiger Kohlenwasserstoff ausgeschieden. Bei der Zündung brennen die Gasblasen mit rußender Flamme. Das Gas bildet ein zeisig-grünes Sediment mit dem Kupferreaktiv nach H o u b e n. Das Gas wird im Gasmesser zusammen mit Salzsäure gesammelt. Die Menge beträgt 21 l. 3 Stunden 15 Minuten nach Beginn der Erwärmung wurde die Gasausscheidung unterbrochen. Die Reaktionsmenge wurde jedoch weiterhin im Wasserbad noch 2,5 Stunden erwärmt. Die Stärke der im Wasser schwimmenden, unlöslichen dunkelroten Farbschicht veränderte sich nicht. 200 g dieser Farbschicht wurden im Trichter separiert und mit Wasserdampf destilliert, wobei voneinander getrennt zwei Stoffe gewonnen wurden: der eine Stoff war leichter, der andere schwerer als Wasser.

Die im Reagenzgefäß verbliebene Wasserschicht wurde vorsichtig auf das Kreidesediment geschüttet, wobei dieses mit dem schweren dunkelroten Öl vermischt wurde. Anschließend wurde Dampf in das Reagenzgefäß eingelassen. Infolge der Destillation durch Dampf erhielt man 2 wasserunlösliche Produkte, die leichter und schwerer als Wasser sind. Diese wurden den vorher gewonnenen Produkten beigegeben. Die Menge des leichteren Stoffes betrug 160 g, die des schweren Stoffes 42 g. Das leichte Chlorid wurde sorgfältig mit Wasser gespült und zwar so lange, bis das Spülwasser kein Sediment mit Ammoniaklösung  $\text{Ag}_2\text{O}$  aufwies. Die separierte Wasserschicht wurde ebenfalls mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat keinen Rückstand mit einem Silberreagens aufwies.

E r f o r s c h n u n g   d e r   g a s f ö r m i g e n  
P r o d u k t e

15 l des erhaltenenen Gases wurde durch ein Kupferreaktiv durchgelassen, das nach H o u b e n hergestellt wurde (10 l). Im ganzen erhielt man 6 g getrocknetes Kupferderivat mit der charakteristischen gelben Farbe. Um aus dem Kupferderivat reines Allilen zu erzeugen, wurde das Kupferderivat durch leichtes Erwärmen mit der gesättigten Lösung KCN nach Baeyer /5/ zersetzt. Man bekam ca. 1 l Allilen: dieses brennt mit stark rußender Flamme, eine Reaktion auf Halogen erfolgt nicht. Das erhaltene Allilen wurde nach Michael /6/ hydratisiert: das Gas wurde durch eine konzentrierte Schwefelsäure hindurchgeleitet und mit Eis gekühlt. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde auf das Eis geschüttet, anschließend mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit einer Lösung p-Nitrophenylhydrazin bearbeitet. Das erhaltene Sediment wurde aus Spiritus umkristallisiert: glänzende Nadeln von der Farbe Kaffee mit Milch, Schmelzpunkt 206 - 207°C, p-Nitrophenylhydrazon aus Mesityloxid nach Kalbaum, Schmelzpunkt 205 - 207°C, Vermischungsprobe 206 - 207°C.

Das Azeton, das bei der Hydratation von Allilen erhalten wurde, wurde unter dem Einfluß von  $H_2SO_4$  zu Mesityloxid derivatisiert.

Aus dem Allilen, das bei der Zersetzung aus den Chlorid-Molekülen entstand, wird sich erwartungsgemäß Vinylchlorid bilden. Die übrigen 10 l Gas, die nicht mit Kupferderivat reagierten, wurden mit dem Kupferderivat und mit Wasser gespült, sorgfältig getrocknet, anschließend in ein Röhrchen gegeben, das auf der einen Seite zugelötet ist. Dieses Röhrchen wurde in Äther mit fester Kohlensäure gekühlt. Es war nicht möglich, Vinylchlorid zu entdecken, auch kondensierte sich keine Flüssigkeit. Wir können lediglich vermuten, daß während der Verseifungsreaktion das entstehende Vinylchlorid polymerisiert wurde und ein festes Harz ergab, von dem eine beträchtliche Menge bei der Destillation des schweren Chlorids gewonnen wurde, das während der Reaktion entstand.

Die Erforschung von wasserun-  
löslichen Produkten

a) Chlorid - leichter als Wasser

Dieses Chlorid erwies sich mit Dienchlorid identisch, das durch die Isomerisation von Allenchlorid /1/ gewonnen wurde. Siedepunkt  $98^{\circ} - 99^{\circ} \text{C}$ , gut reagierfähig mit Maleinanhydrid. Menge - 120 g. Da das Allenchlorid, das unter Einwirkung von HCl auf Dimethylacetylenylcarbinol im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erzielt wird, gewöhnlich keine Beimischung von Dienchlorid (fehlende Reaktion mit Maleinanhydrid) enthält, so muß man annehmen, daß im Beisein  $\text{CaCO}_3$  und Wasser neben anderen Umwandlungen die Isomerisation von Allenchlorid in Dienchlorid stattfindet.

b) Chlorid - schwerer als Wasser

Nach dem Abdestillieren von Äther wurde aus ihm Chlorid entzogen, danach blieb eine gelbe zähflüssige, klebrige Masse von 42 g übrig, die mit 15 mm destilliert wurde. Die Masse schäumte stark und dunkelte schnell nach. Es wurden insgesamt 15 g Masse abdestilliert, Siedepunkt  $92-125^{\circ} \text{C}$ . Die Hauptmenge verblieb allerdings in Form eines sehr zähen schwarzen Harzes, das im Äther sehr gut lösbar ist. Der bereits destillierte Teil wurde nochmals bei 10 mm destilliert:

1)  $85-103^{\circ} \text{C}$  - 3 g                      2)  $103-105^{\circ} \text{C}$  - 9 g

Bestimmung des Molekulargewichtes

0,2571 g Subst.: 11.6956 g Benzol;  $\Delta t$   $0.580^{\circ} \text{C}$

Ermittelt: M:192

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$

Errechnet: M:205

Spezifisches Gewicht  $d_4^{20}$  1.0957;  $d_{20}^{20}$  1.0965;  $d_0^0$  1.1117.

0.1021 g Subst.: 0.2201 g  $\text{CO}_2$ ; 0.0694 g  $\text{H}_2\text{O}$

0.1030 g Subst.: 0.1427 g AgCl

Ermittelt %: C 58.79; H 6.47; Cl 34.27

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$

Errechnet %: C 58.56; H 6.89; Cl 34.61

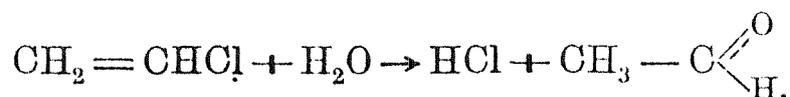
Somit ist der erhaltene Stoff ein Dimerchlorid  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$ , dessen Konstante den Konstanten des Dimers sehr nahe kommen, das unter Einwirkung der Schwefelsäure auf Dimethylacetylenylcarbinol im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  /2/ gewonnen wurde. Sein spezifisches Gewicht beträgt  $d_{20}^{20} = 1.0999$ , der Siedepunkt bei 6 mm  $99-101^{\circ} \text{C}$ .

Der Unterschied im spezifischen Gewicht hängt wahrscheinlich von der ungenügenden Reinheit des Dimers ab, das bei der Verseifung nur in der Menge von 9 g gewonnen wurde.

Die Erforschung von wasserlöslichen Produkten

Das Destillat, das bei der Destillierung mit Dampf der vom Kreidesatz abgegossenen Wasserschicht erzeugt wurde, wurde mit Pottasche (Kaliumkarbonat) gesättigt. Die aufschwimmende Schicht wurde entfernt und aus der wässrigen Lösung wurde ein Ätherauszug hergestellt. Nachdem der Äther abdestilliert und daraufhin destilliert wurde, erhielt man 60 g Stoff, Siedepunkt 103-104°C, der keine Reaktion mit Halogen ergab und ein reichliches weißes Sediment (Fällungsprodukt) mit Ammoniaklösung von Silberoxid bildete, die den charakteristischen Geruch von Dimethylacetylenylcarbinol aufwies. Folglich fand unter dem Einfluß von Wasser und Kreide eine Isomerisation von Allenchlorid in Acetylenchlorid statt, das verseift wurde und Dimethylacetylenylcarbinol ergab.

Da es nicht möglich war, in den gesammelten Gasen Vinylchlorid festzustellen, wurde beschlossen, in der ersten Portion des wässrigen Destillats die Anwesenheit von Essigaldehyd festzustellen, das sich bei der Verseifung von Vinylchlorid auf folgende Weise bilden könnte:



Diese Lösung verfärbt nicht die Fuchsin-Schwefelsäure, zusammen mit einer Ammoniaklösung des Silberoxids bildet sich ein reichhaltiges weißes Sediment (Anwesenheit von Dimethylacetylenylcarbinol); in der Verweilzeit wird das Sediment schwarz, an den Wänden des Prüfglases bildet sich eine dünne Schicht. Zusammen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstand ein leuchtend rotes Sediment mit dem Schmelzpunkt (aus Spiritus) 175-176° C: zarte, seidige Nadeln.

Das Essigaldehyd ergibt mit diesem Reaktiv ein gelbes Sediment, Siedepunkt 130°C:

0.0866 g Subst.:	15.9 ml N <sub>2</sub>	(17° C, 765 mm)
0.0285 g Subst.:	5.4 ml N <sub>2</sub>	(17° C, 939 mm)
	Ermittelt %:	N:21.37; 21.25
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Errechnet %:	N:21.21

Die Analysenangaben entsprechen dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon  $\beta,\beta$ -Dimethylakrolein.

Alle Wasserlösungen, die Dimethylacetylenylcarbinol enthalten, und selbst das in reiner Form ausgeschiedene Carbinol wurden durch die hydrochloride Lösung des p-Nitrophenylhydrazin umgewandelt. Nachdem das ziegelrot-orangefarbene Sediment gefiltert wurde, begannen im Filtrat langsam glänzende nadelförmige gold-orangefarbige Kristalle auszufallen. Im Verlauf von 6 Tagen wurden sie dreimal ausgefiltert und fielen wiederum im Filtrat aus. Alle gewonnenen Sedimente wurden mehrmals aus Spiritus rekristallisiert (Schmelzpunkt 159° - 160°C). Der Schmelzpunkt von p-Nitrophenylhydrazon  $\beta,\beta$ -Dimethylakrolein, das nach Rupe gewonnen wurde, beträgt 161° - 162° C.

0.0940 g Substanz:	15.2 ml N <sub>2</sub>	(15°C, 772 mm)
0.0872 g Substanz:	14.6 ml N <sub>2</sub>	(17°C, 752 mm)
	Ermittelt %:	N : 19.14; 19.12
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Errechn. %:	N : 19.18

Da das  $\beta,\beta$ -Dimethylakrolein aus der Lösung nur in Form des 2,4-Dinitro- und p-Nitrophenylhydrazon gewonnen werden kann, wurde beschlossen, es nach Rupe zu synthetisieren, wobei von Dimethylacetylenylcarbinol ausgegangen wurde.

58 g Carbinol wurden zusammen mit 290 g 90-%-iger Ameisensäure im Verlauf von 3 Stunden erwärmt. Das Verhältnis von Säure zu Spiritus betrug 5:1. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit neutralisiert und mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren von Äther und der fraktionierten Destillation des Sediments wurden 6 g des Stoffes mit einem Siedepunkt von 132° - 134°C

ausgefällt; dieser Stoff färbt die Fuchsin-Schwefelsäure, bildet das Semikarbazon, Schmelzpunkt  $223^{\circ} - 224^{\circ} \text{C}$ , (Fischer:  $221^{\circ} - 222^{\circ} \text{C}$ , Rupe  $244^{\circ} \text{C}$ ) und p-Nitrophenylhydrazon, Schmelzpunkt  $159^{\circ} - 160^{\circ} \text{C}$ ). Die Vermischungsprobe mit p-Nitrophenylhydrazon, das durch die Verseifung des Allenchlorids gewonnen wurde, ergab keine Depression: 2 g Aldehyd wurden mit Silberoxid oxidiert. Man erhielt die  $\beta, \beta$ -Dimethylakrylsäure mit dem charakteristischen Geruch der gesättigten Säuren, Schmelzpunkt aus Wasser  $70^{\circ} - 70,5^{\circ} \text{C}$  (nach Literaturangaben  $69,5^{\circ} - 70,5^{\circ}$ ). Das bedeutet, daß bei der Verseifung von Allenchlorid tatsächlich  $\beta, \beta$ -Dimethylakrolein erzeugt wurde. Tatsächlich war die Menge nur geringfügig, da aus 400 g Chlorid nur 5 g p-Nitrophenylhydrazon dieses Aldehyds gebildet wurden.

### R e s ü m e e

Unter der Einwirkung von Wasser und Kreide auf 3-Methyl-1-Chlorbutadien-1,2 erfolgt die Isomerisation dieses Chlorids in 3-Methyl-3-Chlorbutin-1 und 2-Methyl-4-Chlorbutadien-1,3. Außerdem findet die Spaltung in Methylacetylen und Vinylchlorid statt sowie die Verseifung in  $\beta, \beta$ -Dimethylakrolein und die Bildung des Dimers  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_{12}$ .

### L i t e r a t u r

1. Т. А. Фаворская. Ж. О. Х., 9 (1939). — 2. В. Н. Крестинский. Ж. Р. Ф. Х. О., 61, 1691 (1929). — 3. Rupe und Kambli. Helv. chim. Acta [9], 672 (1926). — 4. Rupe und Kambli. Helv. chim. Acta [11], 448 (1928). — 5. Bayer. Ber. 18, 2278. — 6. Michael. J. pr. Ch., 60, 441 (1899).

1. Favorskaja, T.A.: Issledovanija v oblasti izomernych prevraschenij nepredel'nych galoidoproizvodnych žirnogo rjada. 1. Dejstvie soljanoy kisloty na dimetilacetilenilkarbinol v prisutstvii chloridnogo ammiona i chlornoj ili poluchloristoj medi. In: Wie Titel, 9(1939), Nr 5, S. 386 - 395. Deutsch;

Untersuchungen auf dem Gebiet der isomeren Umwandlungen von ungesättigten Halogenderivaten der Fettreihe. 1. Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylacetylenylcarbinol im Beisein von Ammoniumchlorid und Kupfer (II)- bzw. Kupfer(I)-Chlorid. - Übersetzung Nr. 321 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart, 19 Seiten.

2. Krestinskij, V.N., Baženova-Kozlovskaja, L.I.:  
K voprosu o dejstvii galoidnych soedinenij fosfora  
i galoidovodorodnych kislot na acetilenovye  $\gamma$ -glikoli.  
In: Žurnal Rossijskogo fisiko-chimičeskogo obščestva.  
Moskva, 61 (1929), Nr. 9, S. 1691-1711.  
(Action of phosphorus halides and halogen acids on the  
acetylenic  $\gamma$ -glycols; russ. - Vgl. CA 24:5284)
3. Rupe, H., Kambli, E.: Ungesättigte Aldehyde aus  
Acetylen-Alkoholen.  
In: Helvetica chimica acta. Basel, 9 (1926), S. 672.
4. Rupe, H., Messner, W., Kambli, E.: Aldehyde aus Acety-  
telen-carbinolen. I. Cyclohexyliden-acetaldehyd.  
In: Helvetica chimica acta. Basel 11 (1928), S.449-477.
5. Baeyer, Adolf: Über Polyacetylenverbindungen. /Zweite  
Mitteilung/.  
In: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.  
Berlin, 18 (1885), S. 2269-2281, hier S. 2273.
6. Michael, Arthur: Über einige Gesetze und deren Anwen-  
dung in der organischen Chemie.  
In: Journal für praktische Chemie. Leipzig, 60 (1899),  
S. 409-486, hier S. 441.

Redaktionseingang: 2. Dezember 1938

Stuttgart, den 25. April 1988

Übersetzt von:

*Andrea Ulrich-v.Oertzen*

Andrea Ulrich-v.Oertzen  
Diplom-Übersetzerin