

Eine erneute Destillation der beiden Fraktionen im Vak. zeigt folgendes Ergebnis:

I. 34—35° ... 15 mm, II. 81—82° ... 13 mm.

Fraktion I stellt das 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (XX) vor. Dieses bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem, ätherähnlichem Geruch.

16.48, 23.32 mg Sbst.: 45.40, 63.94 mg CO₂, 18.02, 26.40 mg H₂O. — 0.0931 g Sbst. in 19.216 g Benzol: Δ = -0.190°.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 75.0, H 12.5, Mol.-Gew. 128.
Gef. „ 75.1, 74.8, „ 12.2, 12.7, „ 130.

Fraktion II ist nach orientierenden Versuchen ein mit dem 2-Äthyl-6-methyl-tetrahydro-pyran (XX) isomerer, ungesättigter Alkohol, der noch näher untersucht wird.

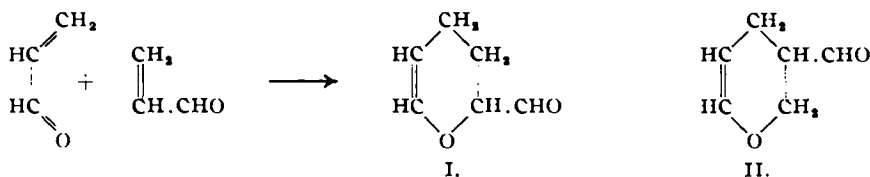
117. Kurt Alder und Ernst Rüden:

Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, X. Mitteil.: Über das dimere Acrolein.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 16. April 1941).

Mit Hilfe der in der vorangehenden Arbeit beim dimeren Methyl-vinyl-keton entwickelten Verfahren schien es aussichtsreich, auch die Konstitutionsaufklärung des dimeren Acroleins, des einfachsten Typus dieser Art, durchzuführen. Nimmt man eine vollständige Analogie zur Dimerisation des Methyl-vinyl-ketons an, dann muß sich der Vorgang nach dem folgenden Schema abspielen und zum 2-Formyl-2.3-dihydro-pyran (I) führen:

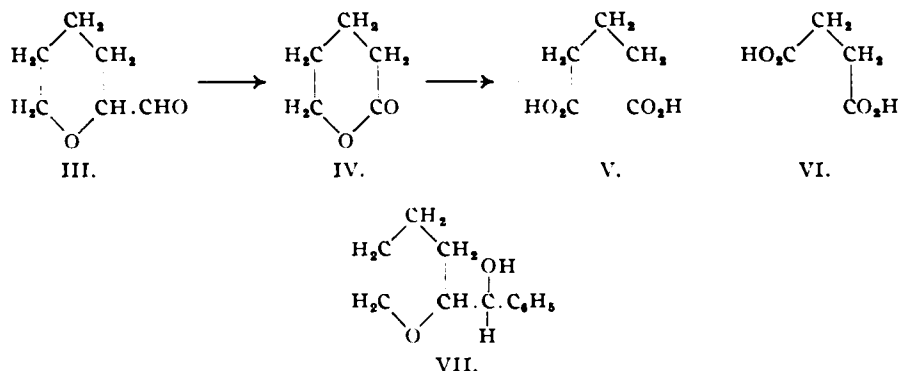


Das dimere Acrolein wurde vor einigen Jahren von Scherlin, Berlin, Sserebrennikowa und Rabinowitsch¹⁾ durch 5—6-stdg. Erhitzen von monomerem Acrolein in Benzol oder Furan auf 170° in Gegenwart von Hydrochinon erhalten. Die genannten Autoren haben für das dimere Acrolein neben der Formel (I) eines 2-Formyl-2.3-dihydro-pyrans auch die eines 3-Formyl-2.3-dihydro-pyrans (II) in Erwägung gezogen, ohne allerdings einen Beweis für die Pyranstruktur des Dimeren mitzuteilen. Ihre Annahme stützt sich vielmehr allein auf den Nachweis einer Doppelbindung, einer Carbonyl-Gruppe und eines (auf Grignard-Verbindungen nicht ansprechenden und daher) ätherartigen Sauerstoff-Atoms im Molekül des dimeren Acroleins. Wir können diese Angaben bestätigen und auf Grund der beim dimeren Methyl-vinyl-keton gemachten Erfahrungen²⁾ zum genauen Beweis ausbauen.

¹⁾ C. 1939 I, 1971.

²⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.

Wie dort gründet sich dieser Strukturbeweis auf den oxydativen Abbau des hydrierten Dimeren (III) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung. Dabei ist in Analogie zu den oben mitgeteilten Erfahrungen das δ -Valerolacton (IV) zu erwarten. Diese Zwischenstufe wird beim Acrolein-Typus jedoch rasch durchschritten, und man erhält sofort die Oxydationsprodukte dieses Lactons, die Glutarsäure (V) und die Bernsteinsäure (VI):



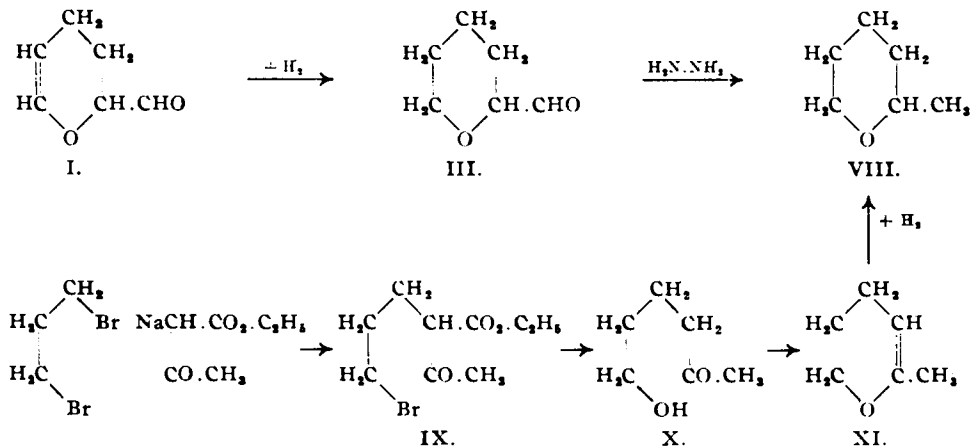
Das gleiche Ergebnis hatte ein analog durchgeführter Abbau, der nicht von dem gesättigten Aldehyd (III), sondern von dem mit Phenyl-Mg-bromid hieraus leicht zugänglichen Alkohol (VII) ausging. Auch in diesem Falle entstanden aus dem Kern des dimeren Acroleins Glutar- und Bernsteinsäure, während die ursprüngliche Aldehydgruppe des Dimeren mit dem nachträglich eingeführten Phenyl-Kern in Form von Benzoesäure erhalten wurde.

Die Lage der Doppelbindung im Dimeren folgt aus dem oxydativen Abbau der nichthydrierten Verbindung (I), die quantitativ Bernsteinsäure ergab.

Diese Beobachtungen zeigen mit voller Deutlichkeit, daß die Dimerisation des Acroleins genau den gleichen Verlauf nimmt wie diejenige des Methyl-vinyl-ketons. Sie führt zum 2-Formyl-2,3-dihydro-pyran (I). Auch hier ist die Bildung des isomeren 3-Formyl-2,3-dihydro-pyrans (II) nicht eingetreten, wie insbesondere die Oxydation des Alkohols (VII) zeigt.

Diese Beweisführung durch Abbau konnte im Fall des dimeren Acroleins (I) ergänzt werden durch synthetische Versuche. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat in Gegenwart von Alkali wird die Aldehyd- zur Methyl-Gruppe reduziert, und aus dem hydrierten Dimeren des Acroleins entsteht das 2-Methyl-tetrahydro-pyran (VIII). Die gleiche Verbindung konnten wir in Anlehnung an ältere Literaturangaben auch auf einem Wege erhalten, der über ihre Struktur keinen Zweifel aufkommen läßt. Er geht aus von der Umsetzung des 1,3-Dibrom-propans mit Na-acetessigester, die zum γ -Brom-propyl-acetessigester (IX) führt. Die Verseifung des Esters verläuft unter Decarboxylierung und Hydrolyse des Broms. Sie ergibt den δ -Aceto-butylalkohol (X), der — über die Zwischenstufe eines Halbacetals — unter Wasserabspaltung in das 2-Methyl-5,6-dihydro-pyran (XI) übergeht. Die katalytische Hydrierung von XI ergibt schließlich das 2-Methyl-tetrahydro-pyran (VIII),

das sich als identisch erwies mit dem oben beschriebenen, aus dem dimeren Acrolein (I) erhaltenen Produkt:



Wir haben uns im Falle des Acroleins aus Materialmangel mit der Beweisführung für die Konstitution des Dimeren begnügen müssen. Eine Prüfung der Frage, wie weit auch beim dimeren Acrolein die im Falle des dimeren Methyl-vinyl-ketons aufgefundene Additionsfreudigkeit der cyclischen Enol-äther-Doppelbindung vorhanden ist, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des dimeren Acroleins.

2-Formyl-2.3-dihydro-pyran (I).

Das dimere Acrolein wurde nach den Angaben von Scherlin, Berlin, Sserebrennikowa und Rabinowitsch¹⁾ durch 5-stdg. Erhitzen von trockenem Acrolein in Benzol bei Gegenwart von etwas Hydrochinon dargestellt. Die Angaben dieser Autoren³⁾ seien durch die folgenden Bemerkungen ergänzt:

Der Zusatz von Lösungsmitteln ist unbedingt erforderlich, da sonst eine Verkohlung eintritt, jedoch kann man die Menge des Lösungsmittels (angewandt wurde nur Benzol) bis auf $\frac{1}{4}$ der Gewichtsmenge des Acroleins herabsetzen. Was das Hydrochinon anbetrifft, so genügt 1% der Gewichtsmenge des Acroleins, da ein größerer Zusatz an Stabilisator die Ausbeute nicht erhöht.

Bei niedrigeren Temperaturen als 170° geht bei gleicher Versuchsdauer die Ausbeute an dimerem Acrolein stark zurück, bei höheren nimmt die Menge an hochpolymeren Verbindungen rasch zu.

Die Ausbeute an dimerem Acrolein nach einmaliger Destillation unter Verwendung eines Fraktioniersaufsatzes beträgt 40—45%, bezogen auf die eingesetzte Menge an monomerem Acrolein. Das nichtumgesetzte monomere Acrolein wird bei der oben angegebenen Arbeitsweise zum größten Teile wiedergewonnen.

³⁾ Uns stand lediglich das Referat des Centralblattes zur Verfügung.

Das dimere Acrolein (I) bildet eine leichtbewegliche, wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 145—148^o), die in ihrem Geruch an denjenigen des ähnlich konstituierten Δ^3 -Tetrahydro-benzaldehyds^{b)} erinnert. Eine stechende Nuance, die den Präparaten stets anhaftet, dürfte auf einen kleinen Gehalt an Monomerem zurückzuführen sein, eine Tatsache, auf die auch die katalytische Hydrierung (s. u.) des Dimeren schließen läßt.

Semicarbazon: Das Semicarbazon des dimeren Acroleins bildet sich mit größter Leichtigkeit. Farblose Krystalle vom Schmp. 123—124^o (aus Essigester). Scherlin und Mitarbeiter geben 123^o an.

Hydrierung des dimeren Acroleins.

2-Formyl-tetrahydro-pyran (III).

Das dimere Acrolein wird in der 2—3-fachen Menge Methanol gelöst und nach Zusatz von etwas PtO₂ katalytisch hydriert. Dabei wird immer eine kleine Menge Wasserstoff mehr, als zur Sättigung einer Doppelbindung erforderlich ist, aufgenommen. Die Ursache ist ein geringer Gehalt des Präparats an monomerem Acrolein, da eine Reduktion der Aldehydgruppe des gesättigten Dimeren unter den oben angegebenen Bedingungen zum Alkohol nur sehr langsam und unvollständig verläuft.

20—25 g dimeres Acrolein brauchen für die Sättigung mit Wasserstoff 12—14 Stunden. Nach beendeter Hydrierung filtriert man vom Katalysator, dampft das Methanol unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes auf dem Wasserbad ab und destilliert den Rückstand unter gewöhnlichem Druck.

Das so erhaltene hydrierte Dimere des Acroleins, das 2-Formyl-tetrahydro-pyran (III), bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 156—159^o. Der Geruch ist dem des ungesättigten Dimeren sehr ähnlich.

Semicarbazon: 3 g hydriertes dimeres Acrolein werden mit einer wäßrigen Lösung von 6 g salzsaurem Semicarbazid und 8 g Natriumacetat versetzt. Die Semicarbazonbildung erfolgt mit großer Leichtigkeit, fast momentan. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt das Semicarbazon bei 154^o. Scherlin und Mitarbeiter, die dieses Semicarbazon durch Hydrierung des ungesättigten Semicarbazons erhalten haben, geben den gleichen Schmelzpunkt an.

Oxydativer Abbau des hydrierten Dimeren zur Bernstein- und Glutarsäure.

Zu 11.4 g hydriertem dimerem Acrolein (III) werden unter Rühren und Durchleiten eines CO₂-Stromes im Verlauf von 6 Stdn. tropfenweise 800 ccm einer 3-proz. KMnO₄-Lösung zugegeben. Der geringe Überschuß von Kaliumpermanganat wird dann in der Wärme durch etwas Methanol reduziert. Man filtriert vom abgeschiedenen Mangandioxyd ab und kocht dieses noch einige Male mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden dann mit Salzsäure angesäuert und im Vak. zur Trockne eingedampft.

Der Trockenrückstand wird nunmehr erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterbleiben die Oxydationsprodukte als dunkelgefärbtes Öl, das fraktioniert destilliert wird. Dabei

^{a)} Scherlin u. Mitarbeiter geben 146^o/760 mm an.

^{b)} A. 460, 121 [1928].

geht nach einem geringfügigen Vorlauf die Hauptmenge in zwei Fraktionen von 245—260° und 260—285° über.

Die Destillate reagieren sauer und werden, da sie keine Neigung zur Krystallisation zeigen, jeweils mit einem Gemisch von 8 ccm HNO_3 (d 1.4) und 17 ccm 2-n. HNO_3 solange gekocht, bis die NO_2 -Entwicklung aufhört. Die sauren Reaktionsflüssigkeiten werden im Vak. eingedampft und hinterlassen einen festen Rückstand, den man in Acetonitril aufnimmt. Nach dem Behandeln dieser Lösungen mit Tierkohle engt man sie ein und erhält daraus beim Abkühlen eine krystalline Spitzenfraktion vom Schmp. 184°, die mit Bernsteinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung ergibt. Beim weiteren Einengen der Acetonitrilmutterlaugen erhält man noch eine zweite Abscheidung von Bernsteinsäure.

Soweit verläuft der oxydative Abbau der beiden oben beschriebenen Fraktionen gleich. Ein Unterschied tritt erst bei der weiteren Aufarbeitung ein. Während die höhere Fraktion (260—285°) außer Bernsteinsäure kein definiertes Spaltprodukt mehr gab, lieferten die nach der Abtrennung der Bernsteinsäure anfallenden Acetonitril-Mutterlaugen im Falle der niedrigeren Fraktion (245—260°) beim Abdampfen eine zweite Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 95° schmolz und mit Glutarsäure (Schmp. 97°) gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergab.

Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf das 2-Formyl-tetrahydro-pyran (III).

Darstellung des Alkohols VII.

Zu einer Grignard-Lösung, die aus 47 g Brombenzol, 7.2 g Magnesiumspänen und 100 ccm Äther bereitet wird, fügt man innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. tropfenweise eine Lösung von 34 g hydriertem dimeren Acrolein (III) in 150 ccm Äther. Die ziemlich heftige Reaktion wird durch zeitweiliges Kühlen mit Eis gemäßigt. Zur Vollendung der Umsetzung erhitzt man noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad. Unter Kühlen wird das feste, farblose Reaktionsprodukt mit Eis und wenig Salzsäure zersetzt. Man äthert die Reaktionsflüssigkeit einige Male aus und trocknet die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert man den öligen Rückstand im Vakuum. Nach einem kleinen Vorlauf geht die Hauptmenge des Alkohols (VII) bei 150—160°/11 mm als farblose, schwach aromatisch riechende, viscose Flüssigkeit über. Ausb. 35 g.

Oxydation des Alkohols (VII) mit Kalium-permanganat: Zu 35 g Alkohol (VII) werden unter Einleiten von Kohlendioxyd tropfenweise 1800 ccm einer 5-proz. wäBr. Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Da nun die Geschwindigkeit der Oxydation stark zurückgeht, wird diese nach Zugabe von weiteren 200 ccm Kaliumpermanganat-Lösung abgebrochen. Man saugt vom Mangandioxyd ab und kocht dieses mehrere Male mit heißem Wasser aus. Das Hauptfiltrat wird mit den Waschwässern vereinigt und im Vak. zur Trockne eingedampft.

Den Abdampfrückstand nimmt man in möglichst wenig Wasser auf. Beim Ansäuern dieser Lösung mit konz. Salzsäure fällt die Hauptmenge der gebildeten Benzoesäure als farblose Krystallmasse, zusammen mit etwas Kaliumchlorid, aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man 18 g Benzoesäure. Schmelzpunkt und Mischprobe 121°.

Das salzsaure Filtrat wird in einem Flüssigkeitsextraktor 6 Stdn. mit Äther extrahiert. Dann dampft man den Äther ab und nimmt den flüssigen Rückstand unter Erwärmen in Wasser auf. Beim Erkalten dieser Lösung erhält man noch eine Abscheidung von Benzoesäure, von der man abfiltriert. Mit dem Filtrat wird die Behandlung wiederholt. Nach erneuter Extraktion mit Äther, Abdampfen des Äthers und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser erhält man nochmals eine geringe Menge Benzoesäure.

Jetzt dampft man das wäßrige Filtrat im Vak. zur Trockne und nimmt den trocknen Rückstand mit Acetonitril auf. Beim Erkalten der warmen Lösung scheidet sich Bernsteinsäure krystallinisch ab. Schmelzpunkt und Mischprobe 184°.

Bei fortgesetztem Einengen der Acetonitril-Mutterlauge erhält man zunächst noch eine zweite Fraktion von Bernsteinsäure, bei weiterem Einengen erfolgt dann die Abscheidung von Glutarsäure, die nach dem Krystallisieren aus Benzol bei 96° schmilzt und mit einem Präparat anderer Herkunft gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt.

Bei gründlichem Extrahieren und sorgfältigem Krystallisieren gelingt es, annähernd quantitative Ausbeuten an Benzoe-, Bernstein- und Glutarsäure zu erhalten.

Oxydation des dimeren Acroleins (I) zu Bernsteinsäure.

Zu 16 g frisch destilliertem dimeren Acrolein (I) werden unter Einleiten von Kohlendioxyd und Rühren 2700 ccm einer 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung eingetropft. Nach beendeter Oxydation filtriert man vom Mangandioxyd ab und kocht dieses einige Male mit heißem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Vak. zur Trockne gedampft. Der Trockenrückstand wird nun 12 Stdn. im Soxhlet mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung beginnt nach $\frac{1}{2}$ - bis 1-stdg. Extrahieren die Abscheidung einer krystallinen Substanz, deren Menge bei fortschreitender Extraktion rasch zunimmt. Nach beendeter Extraktion saugt man die abgeschiedenen Krystalle ab und engt das Filtrat im Vak. ein, wobei man eine zweite krystalline Abscheidung erhält, die wie die Hauptmenge roh bei 182° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Acetonitril bei 183—184° schmilzt. Die Mischprobe mit Bernsteinsäure zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausb. annähernd quantitativ.

Reduktion des hydrierten Dimeren nach Wolff-Kishner.

2-Methyl-tetrahydro-pyran (VIII).

Zu 12 g hydriertem dimeren Acrolein (III) gibt man 10 g Methanol und 10 g Hydrazinhydrat. Nach dem Abkühlen des Gemisches, das sich auf ungefähr 50° erwärmt hat, trägt man nun 10 g festes Kaliumhydroxyd ein. Dabei setzt sofort eine Gasentwicklung ein, die beim Erhitzen des Gemisches sehr lebhaft wird. Nach 6—8-stdg. Kochen ist die Gasentwicklung beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wird nun mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wäscht man einige Male mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser, trocknet sie über Natriumsulfat und destilliert den nach dem Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand. Dabei werden unter Verwendung einer Fraktionierkolonne 2 Hauptfraktionen erhalten:

I. 104—106°, II. 160—165°.

Die erste der beiden Fraktionen stellt eine leichtbewegliche, flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vor, die durch einen charakteristischen, zum Teil an Äther, zum Teil an gewisse Terpene erinnernden Geruch ausgezeichnet ist. In allen diesen Eigenschaften gleicht der Stoff dem im folgenden Abschnitt beschriebenen 2-Methyl-tetrahydro-pyran (VIII).

17.55, 20.10 mg Sbst.: 46.30, 53.05 mg CO₂, 18.85, 21.70 mg H₂O.

Ber. C 72.0, H 12.0. Gef. C 72.0, 72.0, H 12.0, 12.1.

Die höhersiedende Fraktion konnte aus Materialmangel bislang noch nicht näher untersucht werden.

Synthese des 2-Methyl-tetrahydro-pyrans (VIII).

Die Synthese des 2-Methyl-tetrahydro-pyrans (VIII) nach dem im allgemeinen Teil angegebenen Schema folgt bis zur Stufe des δ -Acetyl-*n*-butylalkohols (X) im wesentlichen der Vorschrift von A. Lipp⁶⁾.

Bei der Destillation des δ -Acetyl-*n*-butylalkohols erfolgt unter Wasserabspaltung der Übergang in das 2-Methyl-5,6-dihydro-pyran (XI). Bei der katalytischen Reduktion in Methanol-Lösung mit PtO₂ als Katalysator geht XI unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff sehr glatt in das 2-Methyl-tetrahydro-pyran (VIII) über. Dieses besitzt den gleichen Siedepunkt und die gleichen übrigen Eigenschaften wie das aus dem dimeren Acrolein (s. o.) und wie das durch Wasserabspaltung aus dem Hexan-diol-(1.5) nach älteren Literaturangaben erhaltene Präparat.

118. Kurt Alder, Hubert Offermanns und Ernst Rüden: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, XI. Mittell.: Über ein allgemeines Dimerisations-Schema α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 16. April 1941.)

Das soeben in den beiden vorangehenden Mitteilungen für die Dimerisation des Acroleins und des Methyl-vinyl-ketons abgeleitete Reaktionsschema besitzt, wie im folgenden gezeigt werden soll, allgemeine Bedeutung. Der Vorgang beruht — jedenfalls im Endeffekt — auf einer Dien-Synthese, die sich an den Enden eines konjugierten C:C:C:O-Systems (A) abspielt. Als Olefin-Komponente (B) figuriert in den bislang untersuchten Fällen die C:C-Doppelbindung α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen. Für einen Reaktionsverlauf dieser Art bestehen noch grundsätzlich zwei Möglichkeiten a oder b, je nachdem die beiden O-Atome im Addukt benachbarte Stellungen einnehmen oder nicht.

⁶⁾ A. 289, 186 [1896].

^{*}) Die Ergebnisse der beiden vorangehenden Untersuchungen weisen auf allgemeine Zusammenhänge hin und führen zu vielen neuen Fragestellungen. Da ihre systematische experimentelle Bearbeitung jedoch aus äußeren Gründen wiederholt unterbrochen werden mußte, begnügen wir uns hier mit der vorläufigen Mitteilung einiger Ergebnisse. Wir bitten, uns die weitere Entwicklung der oben gekennzeichneten Gebiete zu überlassen.