

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*).

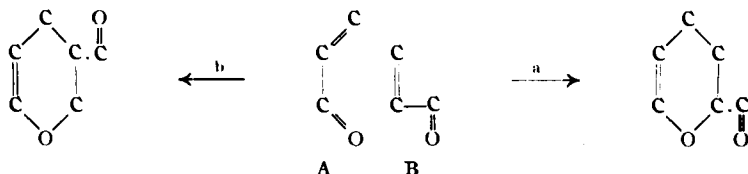
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(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.

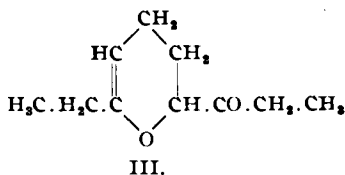
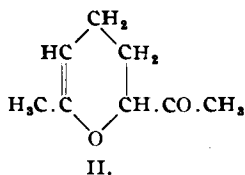
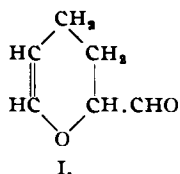
⁶⁾ A. 289, 186 [1896].

^{*}) 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.

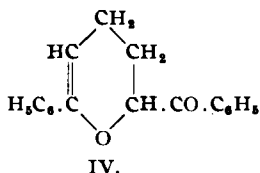


Für das Wesen des ganzen Vorganges muß es als höchst bezeichnend angesehen werden, daß diese Alternative bislang klar und eindeutig zu Gunsten des Falles a entschieden werden konnte, und zwar ohne Ausnahme. Das gilt nicht allein für die beiden oben¹⁾ abgehandelten einfachsten Fälle, sondern auch für die schon seit längerem bekannten, komplizierteren Additionen der gleichen Art, von denen weiter unten noch die Rede sein wird.

Außer beim Acrolein und beim Methyl-vinyl-keton ist seit langem durch Untersuchungen Merlings²⁾ eine Dimerisierung beim Äthyl-vinyl-keton bekannt. Da sie sich unter den gleichen Voraussetzungen abspielt wie die zuerst genannten, zögern wir nicht, dieses Dimere in gleicher Weise zu formulieren, wie die Dimeren des Acroleins (I) und des Methyl-vinyl-ketons (II): Es liegt in diesem Falle zweifellos das 2-Propionyl-6-äthyl-2.3-dihydro-pyran (III) vor:



Um den Geltungsbereich der Dimerisierungs-Reaktion festzustellen, haben wir inzwischen damit begonnen, auch das Phenyl-vinyl-keton $\text{H}_5\text{C}_6\text{.CO.CH:CH}_2$ auf sein Vermögen zur Bildung von einfachen Polymeren zu untersuchen und sind dabei zu besonders bemerkenswerten Ergebnissen gelangt. Dieses reaktionsfähige α,β -ungesättigte Keton erleidet schon in der Kälte (bei Gegenwart von Hydrochinon als Verzögerer von Ketten-Polymerisationen) diejenigen Veränderungen, für deren Herbeiführung in den oben genannten Fällen die Anwendung höherer Temperaturen erforderlich ist. Dabei bildet sich wie dort zunächst in erster Phase das Dimere, dessen Isolierung in reiner Form gelungen ist, und für das wir zunächst in Analogie zu den einfachsten homologen Fällen die Formel IV eines 2-Benzoyl-6-phenyl-2.3-dihydro-pyrans in Vorschlag bringen.



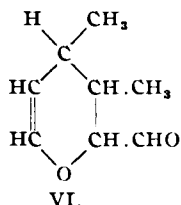
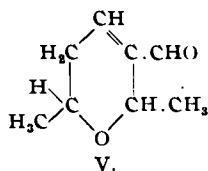
Eine eingehende Konstitutionsaufklärung des dimeren Phenyl-vinyl-ketons mit Hilfe der in den vorangehenden Arbeiten entwickelten Verfahren ist im Gange. Sie erscheint uns aus zwei Gründen notwendig. Einmal ist in-

¹⁾ Vergl. die beiden vorangehenden Mitteilungen.

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 227176 (C. 1910 II, 1421).

zwischen kürzlich von anderer Seite³⁾ ein (öliges) Dimeres des gleichen Ketons flüchtig beschrieben worden, dessen Identität mit unserem (krystallisierten) Dimeren zweifelhaft ist. Zum anderen aber ist der Fall des Phenyl-vinyl-ketons vor den einfachsten Typen durch eine Besonderheit ausgezeichnet, die bei jenen bislang entweder garnicht oder nur in untergeordnetem Umfang angetroffen wurde. Das dimere Phenyl-vinyl-keton addiert — und zwar bereits in der Kälte — successive weitere Moleküle des monomeren Ketons, so daß es gelungen ist, die ersten Glieder einer ganzen polymer-homologen Reihe von Phenyl-vinyl-ketonen zu isolieren. Wir werden über die Darstellung und das Bildungsgesetz der einzelnen Vertreter dieser Reihe alsbald eingehender berichten.

Die bisher in diesem Zusammenhange genannten monomeren α,β -ungesättigten Aldehyde und Ketone enthalten sämtlich die unsubstituierte Vinyl-Gruppe. Um auch in diesem Punkte den Geltungsbereich der Reaktion durch systematische Abänderungen abzutasten, haben wir den Crotonaldehyd in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen. Dabei hat es sich herausgestellt, daß der Übergang von der $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}$ -Gruppe des Acroleins und des Methyl-vinyl-ketons zur $\text{H}_3\text{C}:\text{CH}:\text{CH}$ -Gruppe des Crotonaldehyds einen starken Abfall des Dimerisationsvermögens mit sich bringt, ohne es jedoch ganz aufzuheben. Es gelang unter den beim Methyl-vinyl-keton angewandten Arbeitsbedingungen, einen dimeren Crotonaldehyd zu isolieren, der mit dem bislang bekannten dimeren Crotonaldehyd von Delépine⁴⁾ sicher nicht identisch ist. Für dieses Dimere, das im Gegensatz zu dem unsrigen in Gegenwart von verd. Salzsäure als Kondensationsmittel dargestellt wird, konnte vor kurzem die Struktur eines 3-Formyl-2,6-dimethyl-5,6-dihydro-1,2-pyrans (V) genau bewiesen werden⁴⁾. Wir sind geneigt, das von uns erhaltene Dimere des Crotonaldehyds auf Grund seiner Entstehungsweise dem dimeren Methyl-vinyl-keton entsprechend als 2-Formyl-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran (VI) anzusprechen. Seine Konstitutionsermittlung ist in Angriff genommen.



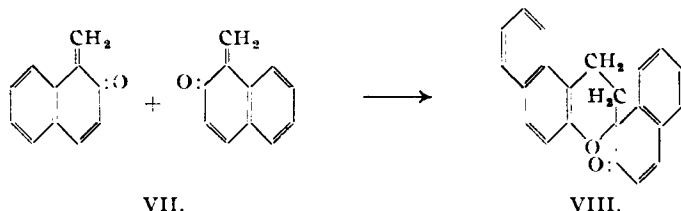
Soweit die Dimerisationen der einfachen α,β -ungesättigten Aldehyde und Ketone! Die Kenntnis des Geltungsbereiches der hier untersuchten Reaktion bliebe jedoch sehr lückenhaft und unvollständig, wollte man in diesem Zusammenhange nicht wenigstens kurz auf Beobachtungen eingehen, die zwar an wesentlich komplizierter gebauten Objekten gemacht worden sind, die aber in ihrem Ergebnis und in ihrem inneren Mechanismus den oben und in den beiden vorangehenden Abhandlungen beschriebenen einfachsten Übergängen fraglos vollständig entsprechen. Gemeint sind die Dimerisations-

³⁾ Allen, A. C. Bell, A. Bell u. Allan, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 663 [1940].

⁴⁾ Vergl. Delépine u. Horeau, Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 27 [1938], Delépine u. Horeau, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 339 [1938] sowie die älteren Arbeiten von Delépine u. Mitarbeitern. Wie die Formel V für dieses Dimere erkennen läßt, spielt bei seiner Bildung das Aldol offenbar eine entscheidende Rolle.

vorgänge bei *o*-Methylen-chinonen (Chinon-methiden), die von R. Pummerer⁵⁾ zuerst am Beispiel des Naphtho-chinon-(1.2)-methides-(1) (VII) erkannt worden sind.

Dieses α,β -ungesättigte Keton erleidet bereits bei seiner Entstehung eine Stabilisierung nach dem folgenden Schema:



Die totale Analogie dieses Vorganges zu der Dimerisation des Acroleins — die Entstehung des 2.3-Dihydro-pyran-Systems sowie die benachbarte Stellung der Sauerstoff-Atome in dem Addukt — ist unverkennbar. In der Reihe der *o*-Chinon-methide ist diese Stabilisierungs-Reaktion, wie inzwischen an zahlreichen Beispielen sicher festgestellt worden ist⁶⁾, eine allgemeine Erscheinung. Daß sie andererseits kein Reservat dieser komplexen Formationen α,β -ungesättigter Ringketone mit semicyclischer CH_2 -Gruppe ist, sondern auch für die allereinfachsten Repräsentanten mit der Gruppe $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ gilt, dürfte durch die beiden vorangehenden Untersuchungen erwiesen sein⁷⁾.

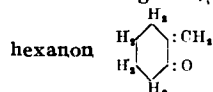
Vom Standpunkte der Dien-Synthese aus gesehen, ist die Addition eines C-Atomes (der Olefin-Komponente) an das O-Atom des Diens, die direkte Herausbildung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, bemerkenswert. Unter diesem Gesichtspunkte ist die Frage nach einer Verallgemeinerungsfähigkeit des Reaktionstypus von Wichtigkeit. Bisher war ausschließlich von Dimerisations-Reaktionen die Rede, bei denen zwei gleiche Moleküle verschiedene Funktionen ausübten. Es wird systematisch zu prüfen sein, ob als Olefin-Komponente für die 1.4-Addition an das $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ -System auch die gleichen Addenden verwendet werden können, die — wie z. B. das Maleinsäureanhydrid — für die Anlagerung an das $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}$ -System so hervorragende Eignung besitzen.

Diese Fragestellung, die z. Zt. am hiesigen Institut bearbeitet wird, verspricht, ganz abgesehen von präparativen Fortschritten, weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Dien-Synthese.

⁵⁾ R. Pummerer u. E. Cherbuliez, B. **52**, 1392 [1919].

⁶⁾ Vergl. z. B. Pummerer u. Cherbuliez, l. c., ferner Fries u. Brandes, A. **542**, 48 [1939]; Dissertat. Struffmann, Braunschweig 1925.

⁷⁾ Nach Abschluß dieser und der beiden vorangehenden Arbeiten erschien im letzten Heft dieser Berichte (B. **74**, 557 [1941]) eine Untersuchung von C. Mannich: Über „dimeres *o*-Methylen-cyclohexanon“. Darin wird die Struktur dieses Dimeren abgeleitet. Das Ergebnis fügt sich vollständig in das oben entwickelte Schema für Dimerisierungen α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen ein: Das *o*-Methylen-cyclohexanon



dimerisiert sich nach dem gleichen Mechanismus wie das

Acrolein oder das Methyl-vinyl-keton.