

131. Franz Wille und Fritz Knörr: Beitrag zur Polymerisation von Acetylenverbindungen*)

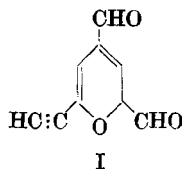
[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium München]

(Eingegangen am 17. März 1952)

Es wird gezeigt, daß sich Butinon, Phenylpropargylaldehyd und Tolypropargylaldehyd unter dem Einfluß von sekundären Aminen oder deren Salzen mit schwachen organischen Säuren trimerisieren. Im Falle des Butinons entsteht das symmetrische Triacetylbenzol, die beiden Aldehyde bilden Trioxane. Diese lassen sich durch sekundäre Amine zu den entsprechenden β -Amino-acroleinen aufspalten.

Vor einiger Zeit konnten wir den Nachweis erbringen¹⁾, daß sich Propargylaldehyd bei geeigneten Versuchsbedingungen durch basische Katalysatoren wie Triäthylamin, Dimethylanilin und Piperidinacetat durch Reaktion von Äthynyl- und Carbonyl-Gruppe zu dem Pyran-Derivat I trimerisiert.

Wir haben nun das Methyl-äthynyl-keton, in welchem dieselben reaktionsfähigen Gruppen vorhanden sind, und das auch sonst Ähnlichkeit mit dem Propargylaldehyd hat, der Einwirkung obiger basischer Katalysatoren unterworfen. Es zeigte sich, daß auch bei diesem Keton durch Zugabe von etwas Triäthylamin eine sehr heftige Reaktion ausgelöst wird. Mäßigt man diese durch Zugabe eines Lösungsmittels, so läßt sich aus dem braunen, amorphen Polymerisat durch Hochvakuum-Sublimation eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 163° in minimalen Mengen isolieren²⁾. Die gleichen schlechten Ergebnisse hatten wir mit Piperidin und Diäthylamin. In wesentlich besseren Ausbeuten entsteht die Verbindung bei Verwendung von Diäthylaminacetat oder Piperidinacetat.



Während sich Propargylaldehyd bei Zugabe von diesen Stoffen explosionsartig zu einem kohleähnlichen Produkt polymerisiert, tritt beim Butinon die Polymerisation wesentlich gemäßiger ein. Die besten Ausbeuten hatten wir, wenn die Katalysatormenge etwa $\frac{1}{4}$ des Gewichts an eingesetztem Keton ausmachte. Sie betrugen z. B. mit Piperidinacetat nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur 28% und mit Diäthylaminacetat nach kurzem Stehen auf dem Wasserbad 34% des eingesetzten Butinons. Das Polymerisationsprodukt scheidet sich hierbei nahezu rein ab.

Die so erhaltene Verbindung bildet sich aus drei Molekülen Methyl-äthynyl-keton. Sie ist identisch mit dem von L. Claisen und N. Stylos³⁾ aus dem Oxymethylenacetone erhaltenen symmetrischen Triacetylbenzol.

Nachdem die Polymerisation von Propargylaldehyd und Butinon unter dem Einfluß derselben basischen Katalysatoren zu verschiedenen aufgebauten

*) Herrn Geheimrat H. Wieland zum 75. Geburtstag.

¹⁾ F. Wille u. L. Saffer, A. 568, 34 [1950].

²⁾ R. A. Krieger, Dissertat. München, 1951.

³⁾ B. 21, 1145 [1888].

Trimeren geführt hat, schien es uns der Mühe wert, auch andere α,β -Acetylenaldehyde in dieser Richtung zu untersuchen, in der Erwartung, daß man vielleicht auf verhältnismäßig einfache Weise zu sonst schwer zugänglichen Benzol-Derivaten gelangen würde.

So hatten K. Krassuski und A. Kiprijanov⁴⁾ aus Phenylacetylen bei 250–260° mit Methylamin und Äthylamin als Katalysator das symmetrische Triphenylbenzol gewonnen und mit dem von W. Reppe entwickelten Dicarboxyl-bis-[triphenyl-phosphino]-nickel-Katalysator war von I. D. Rose und F. S. Statham⁵⁾ das unsymmetrische Triphenylbenzol erhalten worden.

Wir haben uns zuerst dem Phenylpropargylaldehyd zugewandt, den wir nach der in Org. Synthesen⁶⁾ gegebenen Vorschrift herstellten, wobei wir lediglich die Acetalisierung des α -Brom-zimtaldehyds nicht mit Orthoameisensäureester, sondern mit dem wohlfeileren Dimethylsulfid nach W. Voss und E. Blanke⁷⁾ vornahmen.

Gibt man zu 1 g reinem Phenylpropargylaldehyd 172 mg Piperidin, so tritt eine schwache Erwärmung ein und die Lösung beginnt sich langsam braun zu färben. Nach etwa 36 Std. haben sich aus der zähen Flüssigkeit Nadeln abgeschieden, die sich leicht durch Zugabe von etwas Alkohol, in dem sie wenig löslich sind, isolieren lassen. Man erhält so etwa 20% des angesetzten Aldehyds als farblose, gut kristallisierende Verbindung vom Schmp. 181°. Durch längeres Stehen kann die Ausbeute etwas erhöht werden. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir mit Diäthylamin und — allerdings mit merklich schlechteren Ausbeuten — mit Morpholin. Dagegen konnte mit primären und tertiären Aminen, wie Anilin, *n*-Butylamin, β -Phenäthylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin und Pyridin, aber auch mit Diphenylamin obige Verbindung nicht erhalten werden. Mit Anilin entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen verwendet, das Anil des Phenylpropargylaldehyds vom Schmp. 57°.

Wir machten hier, wie auch schon beim Butinon, die Beobachtung, daß die Amine i. Ggw. von schwachen Säuren besser katalytisch wirksam waren. Dies lag aber bei unseren Beispielen wohl daran, daß Konkurrenzreaktionen, die durch die Gegenwart der freien Basen bei diesen empfindlichen Aldehyden ausgelöst wurden und die zu einer Verharzung führten, in diesem Milieu weniger ins Gewicht fielen. Schließlich wurde auch durch die Ammoniumsalz-Bildung die Addition der Amine an die Acetylenbindung verhindert. Durch Verwendung von Diäthylaminacetat konnten wir in manchen Fällen Ausbeuten von 46% an dem bei 181° schmelzenden Umwandlungsprodukt II (S. 844) erhalten.

Während Piperidinacetat etwa genau so wirksam ist, ist das Morpholinacetat ein merklich schlechterer Katalysator, aber doch noch wesentlich besser als das freie Amin. Interessanterweise erhielten wir auch mit Triäthylaminacetat eine 14-proz. Ausbeute. In Parallelansätzen erwiesen sich als vollkommen unwirksam die essigsauren Salze von Anilin, *n*-Butylamin und Dimethylanilin, sowie Diäthylaminhydrochlorid. Die verwendeten Katalysatormengen lagen zwischen 5 und 60% des angesetzten Aldehyds. Bei Ansätzen über 5 g Phenylpropargylaldehyd machte die auftretende Temperaturerhöhung, die übrigens auch bei den 1 g-Ansätzen eintrat, wenn man die Katalysatormenge weiter steigerte, die Verwendung eines Verdünnungsmittels notwendig, da sonst vollkommene Verharzung eintrat. Hydrochinon wirkt in Konzentrationen von etwa 10% des angesetzten Aldehyds kaum, bei höheren Konzentrationen von 60% deutlich verschlechternd auf die

⁴⁾ Journ. Phys. Chem. Russia 56, 1 [1925].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1950, 69.

⁶⁾ Bd. 25, S. 92.

⁷⁾ A. 485, 258 [1931].

Ausbeute. Versuche, durch Anwendung von sauren Katalysatoren, wie Schwefelsäure, die eine sehr heftige Reaktion auslöste, Eisessig oder Phosphorpentoxyd, zu derselben Verbindung zu kommen, waren erfolglos. Auch das neuerdings manchmal verwendete Dicarboxyl-bis-[triphenyl-phosphino]-nickel führte bei dem Phenylpropargylaldehyd zu keinem definierten kristallisierten Produkt.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast ergab für unsere Verbindung vom Schmp. 181° das dreifache Molekulargewicht des Phenylpropargylaldehyds. Eine Carbonylgruppe oder eine Oxygruppe ließ sich durch die üblichen Reagenzien nicht nachweisen. Brom wird in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung unter Bromwasserstoff-Bildung verbraucht. Die Reaktion führte aber zu keinem definierten Abbauprodukt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton ließ sich nur Benzoesäure isolieren. Versuche zur katalytischen Hydrierung mit Palladium/Tierkohle, Platinoxid und Raney-Nickel unter Atmosphärendruck verliefen negativ, bei erhöhtem Druck in Äthanol (50–220 atü) und Temperaturen zwischen 110 und 220° lieferte die Hydrierung entweder das Ausgangsmaterial zurück oder es bildeten sich farblose, amorphe Produkte. Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht in geringer Menge Zimtalkohol, den wir auch aus dem Phenylpropargylaldehyd auf dieselbe Weise erhalten konnten. Durch Erhitzen mit Wasser auf 210° ließ sich eine Aufspaltung des Moleküls erreichen. Als Spaltprodukte wurden, allerdings nur in geringen Mengen, erhalten: Acetophenon, Ameisensäure und Spuren von Kohlenoxyd. Der Phenylpropargylaldehyd, denselben Versuchsbedingungen unterworfen, gab ebenfalls Acetophenon und Ameisensäure, und zwar in etwa demselben Mengenverhältnis wie das Trimere.

Diese Befunde legten die Vermutung nahe, daß bei der Trimerisation keine C–C-Verknüpfung eingetreten war, sondern daß ein Paraldehyd-Derivat der Formel II vorlag, wie sie in der aliphatischen Reihe durch die Arbeiten von z. B. A. Franke und H. Wozelka⁸⁾, A. Pinner⁹⁾, B. Helferich und E. Besler¹⁰⁾, B. Mylo¹¹⁾ und F. D. Chattaway und E. G. Kellett¹²⁾ bekanntgeworden waren. Die Bildung des Trioxanrings verläuft hier unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure, Salzsäure oder Zinkchlorid. Lediglich beim Butylchloral beschreiben Chattaway und Kellett¹²⁾, daß sie das entsprechende Trioxan auch durch Verwendung von Pyridin als Katalysator erhalten konnten, und zwar in seinen beiden möglichen stereoisomeren Formen.

Diese Trioxane lassen sich in den meisten Fällen durch erhöhte Temperatur bei Gegenwart obiger Katalysatoren wieder aufspalten. Unsere Versuche, durch Rückspaltung von dem Trimeren wieder zum Phenylpropargylaldehyd zu kommen, um dadurch einen schlüssigen Beweis für dessen Konstitution zu erhalten, verliefen ergebnislos, da in jedem Fall eine Zersetzung eintrat.

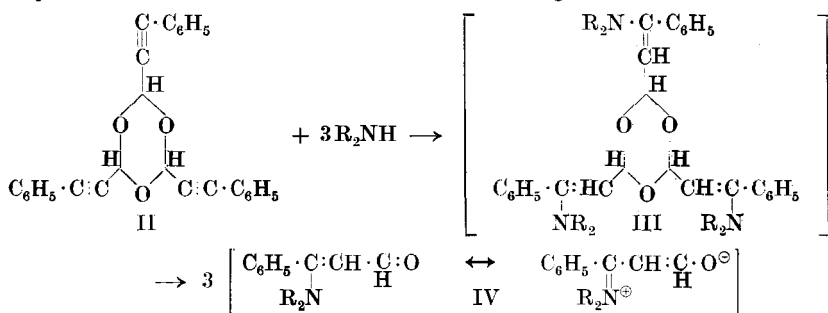
Nun war uns aus unseren Untersuchungen über den Propargylaldehyd bekannt, daß dieser mit primären und sekundären Aminen zu den β -Aminoacroleinen führt, Verbindungen, die ein durch Resonanz stabilisiertes System enthalten und deshalb keine basischen oder aldehydischen Funktionen mehr

⁸⁾ Monatsh. Chem. 33, 349 [1912]. ⁹⁾ B. 31, 1926 [1898], 33, 1432 [1900].

¹⁰⁾ B. 57, 1276 [1924]. ¹¹⁾ B. 45, 645 [1912].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2709.

zeigen. Die Möglichkeit der Existenz ähnlicher Verbindungen beim Phenylpropargylaldehyd war naheliegend. Es bestand ferner die Möglichkeit, daß die von uns postulierte Acetylenbindung in dem 2.4.6-Tris-[phenyl-äthynyl]-trioxan mit einem sekundären Amin unter Eintritt der Aminogruppe in β -Stellung zum Trioxankohlenstoff zu III reagiert. Die nun durch die Einführung des Stickstoffs möglich gewordene Resonanzstabilisierung in Teilen des Moleküls führt zu einer veränderten Elektronenkonfiguration an den Sauerstoffatomen. Die Folgereaktion sollte das Auseinanderbrechen in 3 Moleküle Amino-phenyl-acrolein sein. Diese Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



Entsprechend den Erwartungen setzte sich der trimere Phenylpropargylaldehyd mit Diäthylamin nahezu quantitativ, mit Piperidin in guter Ausbeute zu dem β -Diäthylamino- β -phenyl-acrolein bzw. zu dem β -Piperidino- β -phenyl-acrolein (entspr. IV) um. Dieselben Verbindungen erhielten wir auch durch direkte Einwirkung der betreffenden Amine in der Wärme auf den Phenylpropargylaldehyd.

Es sind wieder neutral reagierende Stoffe mit den für diese Reihe charakteristischen roten Eisenchlorid-Reaktionen. Gegenüber tertiären Basen, wie Pyridin und Dimethylanilin erwies sich das Trimere auch bei längerem Kochen als stabil. Der monomere Phenylpropargylaldehyd ist gegenüber Dimethylanilin ebenfalls beständig, mit Pyridin dagegen tritt Verharzung ein.

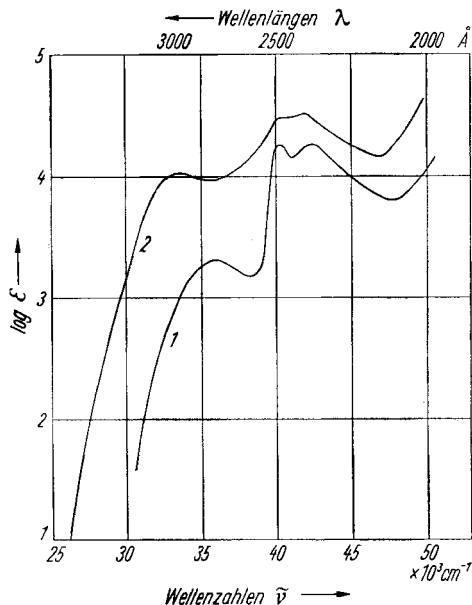
Das Vorliegen von Ätherbindungen in dem trimeren Phenylpropargylaldehyd findet eine weitere Stütze in dem grundsätzlich ähnlichen Absorptionsspektrum von dem Trimeren II und Phenylpropargylaldehyd-diäthylacetal. Indes weisen die Besonderheiten in der Größe der Extinktion darauf hin, daß die drei Phenyläthynyl-Gruppen im Molekül nicht vollkommen unabhängig voneinander sind, denn andernfalls sollte die Extinktion des Trimeren das Dreifache der des Acetals betragen (Abbild.).

Hierfür konnten wir auch noch einen chemischen Hinweis geben: das Trimere wird, wie bereits erwähnt, nicht katalytisch hydriert, das Phenylpropargylaldehyd-diäthylacetal nimmt unter denselben Bedingungen mit Palladium/Tierkohle-Katalysator rasch Wasserstoff auf.

Wir haben weiterhin den Tolypropargylaldehyd in seinem Verhalten gegenüber basischen Katalysatoren untersucht. Da dieser Aldehyd noch nicht bekannt war, wurde er auf dem von L. Claisen¹³⁾ für Phenylpropargylaldehyd

¹³⁾ B. 36, 3664 [1903].

vorgezeichneten Wege über den von M. Scholz und A. Wiedemann¹⁴⁾ zuerst erhaltenen *p*-Methyl-zimtaldehyd dargestellt. Er verhielt sich genau so, wie der Phenylpropargylaldehyd. Auch er polymerisierte sich unter dem Einfluß von Diäthylaminacetat und Piperidinacetat zu dem 2.4.6-Tris-[tolyl-äthynyl]-trioxan vom Schmp. 232°. Die Einwirkung von sek. Aminen führte wieder unter Aufspaltung des Ringes zu den entsprechenden Aminoacroleinen mit den erwarteten Eigenschaften; sie konnten auch aus dem monomeren Aldehyd mit sek. Aminen erhalten werden.



Abbild. Absorptionsspektrum des trimeren Phenylpropargylaldehyds (2) und des Phenylpropargylaldehyd-diäthylacetals (1)¹⁵⁾

Ganz anders hingegen verhielt sich der Tetrolaldehyd, den wir ebenfalls in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen hatten. Während er mit Aminen in normaler Weise die β -Amino- β -methyl- α -croleine bildete, trat mit den Acetaten derselben keine Paraldehyd-Bildung ein. Wir konnten nach einigen Tagen den Aldehyd größtenteils wieder abdestillieren. Er konnte übrigens auch nicht mit dem erwähnten Dicarboxyl-bis-[triphenyl-phosphino]-nickel-Katalysator durch 16stdg. Kochen in Methanol nach Rose und Statham⁵⁾ polymerisiert werden.

Abgesehen vom Zimtaldehyd, der sich zu einer tetrameren Verbindung¹⁶⁾ polymerisieren läßt, deren Konstitution jedoch nicht sicher bekannt ist, sind u. W. der Phenyl- und der Tolypropargylaldehyd bisher die einzigen ungesättigten Aldehyde, die sich zu Paraldehyden polymerisieren lassen.

¹⁴⁾ B. 36, 850 [1903].

¹⁵⁾ Wir sind Hrn. Prof. Dr. G. Scheibe und Hrn. Dipl.-Chem. E. Günther für die Aufnahme der Spektren zu großem Dank verpflichtet.

¹⁶⁾ H. Stobbe, B. 58, 2859 [1925].

Hrn. Dir. Prof. Dr. W. Reppe danken wir bestens für die Überlassung von Butinol und Morpholin, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die gewährte Forschungsbeihilfe.

Die Analysen dieser Arbeit wurden von Hrn. Hans Geyer in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Die Polymerisation des Butinons²⁾

1.) 2 g Butinol¹⁷⁾ werden in 15 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 10 Tropfen Triäthylamin versetzt. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich dunkelbraun. Nach eintägig. Stehenlassen dampft man das noch stark nach Butinol riechende Lösungsmittel i. Vak. ab und trocknet den Rückstand auf Ton. Durch Hochvak.-Sublimation erhält man daraus 30 mg einer farblosen Verbindung, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 163° schmilzt. Der Misch-Schmelzpunkt mit symm. Triacetylbenzol gibt keine Erniedrigung.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.40 H 5.74

2.) Je 1 g Butinol, gelöst in 1 ccm Methanol, werden mit 200 mg Piperidin bzw. 200 mg Diäthylamin 2 Monate bei Zimmertemperatur stehengelassen. Aus den braun gefärbten Lösungen haben sich dann geringe Mengen Triacetylbenzol kristallin abgeschieden; nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 163°.

3.) 850 mg Butinol werden mit 200 mg Diäthylaminacetat versetzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur stehenlassen. Nach Zusatz von etwas Methanol kann man dann 120 mg fast reines Triacetylbenzol, d.i. 14% d.Th. abfiltrieren. Unverändertes Butinol ist auch hier noch nachweisbar.

4.) 850 mg Butinol werden mit 200 mg Diäthylaminacetat versetzt und 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt; Ausb. 290 mg fast reines Triacetylbenzol, d.i. 34% d.Theorie.

5.) 850 mg Butinol werden mit 300 mg Piperidinacetat versetzt und nach 8tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur aufgearbeitet; Ausb. 240 mg fast reines Triacetylbenzol, d.i. 28% d.Theorie.

Die Trimerisation des Phenylpropargylaldehyds

Bei der Darstellung des Phenylpropargylaldehyds nach Org. Syntheses⁶⁾ wurde die Acetalisierung von α -Brom-zimtaldehyd mit Dimethylsulfid⁷⁾ vorgenommen: In einen 250 ccm-Kolben gibt man 45 g (0.21 Mol) α -Brom-zimtaldehyd, 85 ccm absol. Methanol, 25.5 ccm Dimethylsulfid und 2.2 ccm einer etwa 8-proz. methanol. Salzsäure. Nach 8–10stdg. Kochen unter Rückfluß (Badtemp. 120–130°) ist die Schwefeldioxyd-Entwicklung beendet und man destilliert i. Wasserstrahlvak. ab. Ausb. 50 g α -Brom-zimtaldehyd-dimethylacetal; Sdp.₁₁ 151° (91% d.Th.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Phenylpropargylaldehyds: 130 mg Phenylpropargylaldehyd versetzt man mit einer Lösung von 200 mg 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ccm 1-proz. Äthanol. Salzsäure. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und 2mal aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 193°.

$C_{15}H_{10}O_4N_4$ (310.3) Ber. C 58.06 H 3.25 N 18.06 Gef. C 57.35 H 3.42 N 17.68

Zur Trimerisation gibt man zu je 1 g Phenylpropargylaldehyd die in der Tafel auf Seite 847 angegebenen Mengen Katalysator, läßt bei Zimmertemperatur stehen und fügt nach der angegebenen Zeit zu der tiefbraunen, zähen Masse 4 ccm Äthylalkohol. Die in der Kälte darin unlöslichen Kristalle des Trimeren lassen sich so leicht rein erhalten.

Trimerer Phenylpropargylaldehyd (II) (vergl. a. die nachstehende Tafel): 10 g Phenylpropargylaldehyd werden in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 3 g Diäthylaminacetat versetzt. Nach 1tägig. Stehenlassen filtriert man von den ausgeschiedenen Kristallen des 2.4.6-Tris-[phenyl-äthynyl]-trioxans (II) ab; Ausb. 34%.

¹⁷⁾ Darstellung s. I. M. Heilbron u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London 1946, 39.

Tafel. Trimerisation des Phenylpropargylaldehyds

Katalysator	Ausb. an trimerem Phenylpropargylaldehyd nach	
	1.5 Tagen	10 Tagen
Diäthylamin		
146 mg	150 mg = 15 %	
165 mg		160 mg
Piperidin		
172 mg	190 mg	
118 mg		240 mg
Morpholin		
100 mg	40 mg	
200 mg	60 mg	
Diäthylaminacetat		
200 mg	350 mg	380 mg
300 mg	460 mg	400 mg
300 mg + 300 mg Hydrochinon		250 mg
300 mg + 600 mg Hydrochinon		100 mg
Piperidinacetat		
200 mg	190 mg	190 mg
300 mg	335 mg	360 mg
600 mg + 300 mg Hydrochinon		250 mg
600 mg + 600 mg Hydrochinon		150 mg
Morpholinacetat		
300 mg	200 mg	
Triäthylaminacetat		
300 mg	100 mg	
600 mg	140 mg	
Diäthylaminsuccinat (saures Salz)		
600 mg	60 mg	
Diäthylaminsuccinat (neutrales Salz)		
600 mg	250 mg	
Diäthylaminhydrochlorid ...	null	

Die Verbindung ist aus Eisessig gut umkristallisierbar; Schmp. 181°. Die farblose, in feinen Nadelchen kristallisierende Substanz ist unlöslich in Wasser und Äther, kalt schwer löslich in Alkohol, gut in Pyridin.

$C_{27}H_{18}O_3$ (390.3) Ber. C 83.06 H 4.65 Gef. C 82.98 H 4.79 Mol.-Gew. 417.3 (Rast)

Im analogen Ansatz mit 6 g Piperidinacetat wurden 33.5% Ausbeute erhalten.

Verhalten des Phenylpropargylaldehyds gegen Anilin¹⁸⁾: Zu 1.3 g Phenylpropargylaldehyd gibt man tropfenweise 330 mg Anilin bei gleichzeitiger Kühlung. Nach 2 Stdn. hat sich eine dunkelbraune, mit Kristallen durchsetzte Masse gebildet. Sie wird auf Ton abgepreßt und i. Hochvak. destilliert. Das zwischen 110 und 120° übergehende gelbe Öl erstarrt alsbald. Nach nochmaliger Hochvak.-Destillation erhält man das Anil des Phenylpropargylaldehyds vom Schmp. 57°.

$C_{15}H_{11}N$ (205.3) Ber. C 87.76 H 5.40 N 6.82 Gef. C 87.65 H 5.41 N 6.62

Permanganat-Oxydation des trimeren Phenylpropargylaldehyds (II): In eine Lösung von 500 mg Trimerem in 60 ccm gegen Permanganat stabilisiertem Aceton trägt man in der Siedehitze eine feingepulverte Mischung von 2.2 g Kaliumpermanganat und 1.65 g Calciumnitrat im Laufe von 2 Stdn. ein und erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß. Dann wird das Aceton abgedampft und mit Schwefliger Säure das nicht verbrauchte Oxydationsmittel und das Mangandioxyd reduziert. Durch Ausäthern erhält man 270 mg Benzoesäure.

¹⁸⁾ Vergl. hierzu im allgemeinen Teil S. 842.

Reduktion des trimeren Phenylpropargylaldehyds mit Lithiumaluminiumhydrid: 1.3 g Trimeres II werden mit 0.2 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm siedendem Äther nach R. F. Nystrom und W. G. Brown¹⁹⁾ reduziert. Nach 8 Stdn. wird durch Zugabe von Wasser das unverbrauchte Lithiumaluminiumhydrid zerstört und nach dem Ansäuern mit 10-proz. Schwefelsäure im Perforator mit Äther extrahiert. Dann wird der nach Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand bei 1 Torr destilliert. Das übergelassene Öl, etwa 4 Tropfen, wird in Benzol aufgenommen und mit etwas 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin versetzt. Nach 4stdg. Stehenlassen wird auf die übliche Weise aufgearbeitet und der erhaltene Ester aus *n*-Heptan umkristallisiert; Schmp. 121°. Der Misch-Schmp. mit dem 3.5-Dinitro-benzoat des Zimtalkohols ergibt keine Erniedrigung.

Reduktion des monomeren Phenylpropargylaldehyds mit Lithiumaluminiumhydrid: 27 g Phenylpropargylaldehyd in 25 ccm Äther gelöst, läßt man im Laufe einer halben Stunde zu einer siedenden Lösung von 4.8 g Lithiumaluminiumhydrid in 300 ccm Äther tropfen. Man hält noch eine weitere Viertelstunde im Sieden, zerstört das überschüss. Reduktionsmittel mit Wasser und schüttelt nach Ansäuern mit Schwefelsäure 3mal mit Äther aus; der Ätherextrakt wird der Vak.-Destillation unterworfen. Es werden 16 g roher Zimtalkohol erhalten; nach 3maliger Destillation Sdp., 130°.

$C_9H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.84 H 7.46

3.5-Dinitro-benzoat des Zimtalkohols: Schmp. 121°.

$C_{18}H_{12}O_6N_2$ (328.2) Ber. C 58.55 H 3.66 N 8.54 Gef. C 58.64 H 3.41 N 8.74

Spaltung des trimeren Phenylpropargylaldehyds mit Wasser¹⁾. 1.) Nachweis von Acetophenon: 2 g Trimeres II werden mit 158 ccm Wasser in einem Autoklaven aus Siemens-Martinstahl (Fassungsvermögen 240 ccm) 1 Stde. auf eine Temperatur von 210° erhitzt. Man erhält 160 ccm einer nach Hyazinthen riechenden, sauer reagierenden Flüssigkeit, neben 1.5 g Harz. Eine Probe der Lösung gibt mit Dimedon nach 3stdg. Kochen keine Fällung.

40 ccm der Reaktions-Lösung werden mit 1-proz. alkohol. salzsaurer (1-proz.) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung im Überschuß versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der dann abfiltrierte Niederschlag (200 mg) wurde anschließend 2mal aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 242°. Der Misch-Schmp. mit dem 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetophenons zeigte keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{12}O_4N_4$ (300.3) Ber. C 56.00 H 4.03 N 18.66 Gef. C 55.60 H 4.11 N 18.18

Aus einer weiteren Probe der Reaktions-Lösung wurde ein Semicarbazon dargestellt. Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol 198°. Der Misch-Schmp. mit Acetophenon-semicarbazon zeigte keine Erniedrigung.

$C_9H_{11}ON_3$ (177.2) Ber. C 61.00 H 6.26 N 23.72 Gef. C 61.34 H 6.34 N 23.22

2.) Bestimmung der gebildeten Ameisensäure²⁰⁾: 40 ccm der obigen Reaktions-Lösung werden mit 30 ccm einer filtrierten Lösung von 220 g Quecksilber(II)-chlorid. 300 g Natriumacetat und 80 g Natriumchlorid in 1 l Wasser versetzt und 4 Stdn. in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen werden 482.5 mg Quecksilber(I)-chlorid, entspr. 47.14 mg Ameisensäure, erhalten (Umrechnungsfaktor: 0.0977).

3.) Nachweis des Kohlenoxyds: Man macht einen Parallelansatz mit 0.3 g trimerem Aldehyd und 24 ccm Wasser. Nach 1stdg. Erhitzen auf 210° leitet man das nach dem Öffnen aus dem Autoklaven entweichende Gas durch eine schwach saure Lösung von Palladium(II)-chlorid. Es tritt Abscheidung von Palladium ein.

Ergebnis der Spaltung von 2 g trimerem Aldehyd mit Wasser bei 210°: 1.5 g Harz, 320 mg Acetophenon, 188.6 mg Ameisensäure. Direkte Titration mit $n/10$ NaOH ergibt 170.4 mg Säure.

¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 69, 1198 [1947].

²⁰⁾ Methode: K. H. Bauer, „Die Organ. Analyse“, Leipzig 1945, S. 235.

Spaltung des monomeren Phenylpropargylaldehyds mit Wasser bei 210°: Es wurden 2 g Phenylpropargylaldehyd mit 158 ccm Wasser versetzt und im Autoklaven 1 Stde. auf 210° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorstehenden Versuch. Es wurden erhalten: 340 mg Acetophenon und 248.2 mg Ameisensäure. Durch direkte Titration mit $n/_{10}$ NaOH erhält man 225.5 mg Säure.

Spaltung des trimeren Phenylpropargylaldehyds mit Diäthylamin zum β -Diäthylamino- β -phenyl-acrolein (IV, $R=C_2H_5$): Man gibt zu einer Suspension von 2.6 g Trimerem II in 5 ccm Äthanol 1.46 g Diäthylamin, gelöst in 5 ccm Äthanol. Bei Erwärmen auf etwa 75° tritt sofort, bei Stehen in der Kälte langsamer, eine Umsetzung ein, kenntlich an der Gelbfärbung und dem Verschwinden des ungelösten Trimeren. Nach dem Abdunsten des Alkohols i. Vak. unterwirft man das Produkt der Hochvak.-Destillation. Man erhält ein goldgelbes Öl; Sdp.₁ 160–162°, Sdp._{0.01} 142–144°. Die Ausbeute an β -Diäthylamino- β -phenyl-acrolein ist praktisch quantitativ. Die Verbindung gibt eine rote Eisenchlorid-Reaktion in Methanol.

$C_{15}H_{17}ON$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89 Gef. C 77.21 H 8.96 N 6.82

β -Diäthylamino- β -phenyl-acrolein aus Phenylpropargylaldehyd: 13 g Phenylpropargylaldehyd in 50 ccm Äthanol gibt man im Laufe von 2 Stdn. zu einer Lösung von 7.3 g Diäthylamin in 25 ccm Äthanol in der Weise, daß die Temperatur 45° nicht überschreitet. Anschließend erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß und entfernt dann den Alkohol im Wasserstrahlvakuum. Die dunkelbraune, viscose Flüssigkeit wird anschließend i. Hochvak. destilliert. Nach einem Vorlauf von 3.5 g geht die Hauptmenge bei 142° über. Man destilliert bis zu einer Badtemperatur von 190°; Ausb. 7.5–8.5 g. Bei nochmaliger Destillation in sehr gutem Hochvak. erhält man 6.5 g reines β -Diäthylamino- β -phenyl-acrolein als völlig geruchloses, goldgelbes Öl vom Sdp._{0.01} 142–144°. Die Verbindung zeigt keine Carbonyl-Reaktionen mehr, reagiert neutral und gibt rote Eisenchlorid-Reaktion in methanol. Lösung.

$C_{15}H_{17}ON$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89 Gef. C 77.37 H 8.28 N 6.88

Spaltung des trimeren Phenylpropargylaldehyds mit Piperidin zum β -Piperidino- β -phenyl-acrolein (IV, $R_2=C_5H_{10}$): Zu einer Suspension von 6.5 g ($1/_{20}$ Mol) Trimerem in 20 ccm Äthanol gibt man 4.25 g Piperidin gelöst in 20 ccm Äthanol und erhitzt $1/2$ Stde. auf siedendem Wasserbad. Das auch in der Siedehitze in Alkohol nur wenig lösliche Trimere verschwindet sehr rasch unter Gelbfärbung der Lösung. Man entfernt das Lösungsmittel bei Normaldruck, zuletzt i. Vak. und destilliert im Hochvakuum. Bei einer Badtemp. 180–195° geht ein gelboranges Öl über, das nach kurzem Stehen erstarrt; Ausb. 62.5%. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther (1:4) Schmp. 95°; citronengelbe Nadeln. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus monomerem Phenylpropargylaldehyd und Piperidin erhaltenen β -Piperidino- β -phenyl-acrolein (s.u.) gibt keine Erniedrigung. Die Verbindung gibt in Methanol eine rote Eisenchlorid-Reaktion.

β -Piperidino- β -phenyl-acrolein aus Phenylpropargylaldehyd: Zu 8.51 g Piperidin, gelöst in 25 ccm Äthanol, gibt man im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. eine Lösung von 13 g Phenylpropargylaldehyd (maximale Temperatur während des Eintropfens 45°). Dann erhitzt man noch 1 Stde. auf siedendem Wasserbad und destilliert anschließend den Alkohol ab. Der sehr dunkle Rückstand wird i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 180° destilliert. Das übergegangene, orangefarbene, zähe Öl erstarrt nach etwa einer Woche. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther (40–80°) (1:4) erhält man 3.4 g (15–17%) citronengelbe Nadeln des β -Piperidino- β -phenyl-acroleins vom Schmp. 95°. Die Substanz besitzt nun ein sehr gutes Kristallisationsvermögen und gibt eine rote Eisenchlorid-Reaktion.

$C_{14}H_{17}ON$ (215.3) Ber. C 78.11 H 7.96 N 6.51 Gef. C 78.03 H 7.69 N 6.88

Mol.-Gew. 201 (Rast)

β -Morpholino- β -phenyl-acrolein (IV, $R_2=C_4H_8O$)¹⁸⁾: Unter Einhaltung einer Temperatur von 35–40° gibt man zu einer Lösung von 8.7 g Morpholin in 25 ccm Äthanol im Laufe einer Stunde eine Lösung von 13 g Phenylpropargylaldehyd in

25 ccm Äthanol. Dann erhitzt man noch 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Wegen des sehr starken Schäumens destilliert man den größten Teil des Alkohols bei 120 bis 140 Torr ab und entfernt schließlich den Rest des Lösungsmittels bei 1 Torr und 75° Badtemperatur. Den mit Kristallen durchsetzten Rückstand destilliert man im Hochvakuum. Nach einem kleinen Vorlauf von etwas Morpholin und Phenylpropargylaldehyd geht die Hauptmenge bei 180–190° Badtemperatur über; gegen Ende erhöht man die Badtemperatur auf 210°. Beim Reiben mit dem Glasstab erstarrt das Öl zu einer gelbfärbten Masse; Ausb. 9.6 g Rohprodukt (44.5% d.Th.). Nach einmaliger Umkristallisation aus einem Gemisch von 180 ccm Petroläther (40–80°) und 45 ccm Benzol erhält man 5.3 g prächtiggelber, stäbchenförmiger Kristalle des β -Morpholino- β -phenyl-acroleins. Nach nochmaligem Umkristallisieren ist die Verbindung nur noch blaßgelb; Schmp. 112°. Die Substanz gibt eine rote Eisenchlorid-Reaktion.

$C_{13}H_{15}O_2N$ (217.3) Ber. C 71.87 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.48 H 6.88 N 6.36

β -Diphenylamino- β -phenyl-acrolein (IV, $R=C_6H_5$)¹⁸: 3.9 g Phenylpropargylaldehyd werden zusammen mit 5.1 g Diphenylamin in 20 ccm Methanol 14 Stdn unter Rückfluß gekocht. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Kristalle (3.7 g) werden abfiltriert, 3mal aus Methanol umkristallisiert und bei 125° i.Hochvak. sublimiert; Schmp. 148°. Die Verbindung ist blaßgelb und gibt eine rote Eisenchlorid-Reaktion.

$C_{21}H_{17}ON$ (299.3) Ber. C 84.25 H 5.73 N 4.68 Gef. C 84.38 H 5.63 N 4.60

β -Isobutylamino- β -phenyl-acrolein (IV, $R_2=H, C_4H_9$): 7.3 g Isobutylamin, gelöst in 255 ccm Äthanol, werden mit 13 g Phenylpropargylaldehyd in 25 ccm Äthanol in der bei Piperidino-phenyl-acrolein beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man eine schwarzbraune zähe Masse, aus der i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 150° ein hellgelbes Öl herausdestilliert. Nach nochmaliger Destillation siedet die Substanz bei 129°/1 Torr.

$C_{13}H_{17}ON$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 Gef. C 77.18 H 8.77 Mol.-Gew. 203 (Rast)

Die Polymerisation des Tolypropargylaldehyds

Darstellung von Tolypropargylaldehyd: Es wird nach der in Org. Syntheses⁹) für Phenylpropargylaldehyd gegebenen Vorschrift gearbeitet.

α -Brom-tolylaldehyd: Aus 48.6 g *p*-Methyl-zimtaldehyd (0.33 Mol) erhält man 55.8 g α -Brom-tolylaldehyd. Ausb. 74% d.Th.; farblose Nadeln aus 80-proz. Äthanol vom Schmp. 74–76°. Die Verbindung ist nicht sehr beständig.

$C_{10}H_9OBr$ (223.1) Ber. C 53.84 H 3.17 Br 35.82 Gef. C 53.88 H 3.96 Br 34.97

α -Brom-tolylaldehyd-diäthylacetal: Aus 47 g (0.21 Mol) α -Brom-tolylaldehyd erhält man 54 g Diäthylacetal (86% d.Th.) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁ 140–143°. Bei Verwendung von Dimethylsulfid als Acetalisierungsmittel⁷) konnten nach 10stdg. Kochen 90% Acetal gewonnen werden.

Tolypropargylaldehyd-diäthylacetal: Aus 54 g (0.18 Mol) α -Brom-tolylaldehyd-diäthylacetal erhält man 24.4 g Tolypropargylaldehyd-diäthylacetal als hellgelbes Öl vom Sdp.₁ 128–131° (62% d.Th.).

Tolypropargylaldehyd: Aus 23.2 g (0.11 Mol) des vorstehenden Diäthylacetals erhält man 10.6 g entspr. 69.5% d.Th. Tolypropargylaldehyd als fast farbloses Öl vom Sdp.₁ 92–95°.

$C_{10}H_8O$ (144.2) Ber. C 83.29 H 5.59 Gef. C 83.09 H 5.70

Semicarbazon: Schmp. 146° aus wäßr. Äthanol.

$C_{11}H_{11}ON_3$ (201.2) Ber. C 65.66 H 5.51 N 20.88 Gef. C 65.92 H 5.35 N 20.55

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 186° aus Eisessig.

$C_{16}H_{12}O_4N_4$ (244.3) Ber. C 59.26 H 3.73 N 18.09 Gef. C 59.58 H 3.57 N 17.02

Zur Polymerisation versetzt man 1 g Tolypropargylaldehyd mit 300 mg Diäthylaminacetat. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich unter Dunkelfärbung. Nach 1 tägigem Stehenlassen wird mit 3 ccm Äthanol verrieben, in dem das ausgeschiedene 2,4,6-Tris-[tolyl-äthynyl]-trioxan (analog II) unlöslich ist; Ausb. 380 mg. Nach Umkristallisieren aus Eisessig erhält man die Verbindung in Form feinsten Nadelchen vom Schmp. 232°. Die Substanz zeigt keine Carbonyl-Reaktionen.

Mit 600 mg Piperidinacetat als Katalysator werden aus 1 g Tolypropargylaldehyd 350 mg Trimerisat erhalten.

$C_{30}H_{24}O_3$ (432.5) Ber. C 83.30 H 5.59 Gef. C 83.17 H 5.42 Mol.-Gew. 416.0 (Rast)

β -Diäthylamino- β -tolyl-acrolein²¹): Zu 3.65 g ($1/20$ Mol) Diäthylamin in 13 ccm Äthanol gibt man binnen 5 Min. eine Lösung von 7.2 g Tolypropargylaldehyd; es tritt nur schwache Erwärmung ein unter Verfärbung. Anschließend wird noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuch mit Phenylpropargylaldehyd die Aldehydkomponente völlig verschwunden. Der Alkohol wird zuerst bei Normaldruck, dann i. Vak. verdampft und anschließend der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Man destilliert in einem Kugelrohr bei der Badtemp. 160° und erhält 8.85 g entspr. 81.4% d. Th. eines blaßgelben Öls neben 2 g Harz; Sdp.₁ 164° . Das reine β -Diäthylamino- β -tolyl-acrolein erstarrt zu einer leicht gelb gefärbten, sehr festen Masse, die aus Benzol + Petroläther ($40-80^\circ$) (1:4) umkristallisierbar ist; Schmp. 61° . Zinnoberrote Eisenchlorid-Reaktion in methanol. Lösung; die Verbindung ist thermisch sehr stabil.

$C_{14}H_{19}ON$ (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45 Gef. C 77.23 H 8.54 N 6.51

Spaltung des trimeren Tolypropargylaldehyds mit Diäthylamin zum β -Diäthylamino- β -tolyl-acrolein: 720 mg Trimeres suspendiert in 1 ccm Äthanol werden mit 365 mg Diäthylamin in 1 ccm Äthanol 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Das in Äthanol auch in der Hitze äußerst schwer lösliche Trimere verschwindet in der Siedehitze unter Gelbfärbung des Lösungsmittels. Nach Abdunsten desselben wird i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 160° destilliert, wobei praktisch alles übergeht. Nach Stehen über Nacht wird das Destillat fest. Nach Umkristallisation aus Benzol + Petroläther (1:4) haben die blaßgelben Kristalle den Schmelzpunkt 61° . Ein Misch-Schmelzpunkt mit β -Diäthylamino- β -tolyl-acrolein gibt keine Erniedrigung. Die Eisenchlorid-Reaktion in methanol. Lösung ist zinnoberrot.

$C_{14}H_{19}ON$ (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45 Gef. C 77.11 H 8.32 N 6.19

Verhalten von Tetrolaldehyd gegen Amine²¹)

β -Diäthylamino- β -methyl-acrolein: 7.3 g Diäthylamin ($1/10$ Mol) in 20 ccm Äthanol versetzt man im Laufe einer halben Stunde unter Kühlung mit 6.9 g Tetrolaldehyd²²) in 15 ccm Äthanol so, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation bei 1 Torr und $150-160^\circ$ Badtemperatur erhält man das Diäthylamino-methyl-acrolein in einer Ausbeute von 34–38% d. Th. als blaßgelbes Öl vom Sdp.₁ 121° . Die Verbindung gibt eine violette Eisenchlorid-Reaktion in methanol. Lösung und reagiert neutral. Die Reaktion auf Aldehydgruppen mit 1-proz. alkohol., salzsaurer (1-proz.) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung verlief negativ.

$C_8H_{15}ON$ (141.2) Ber. C 68.01 H 10.70 N 9.91 Gef. C 67.70 H 10.35 N 9.24

β -Piperidino- β -methyl-acrolein: Aus 8.5 g Piperidin und 6.9 g Tetrolaldehyd wird nach vorstehender Vorschrift in 38-proz. Ausbeute ein gelbes Öl vom Sdp.₁ 138° bzw. Sdp.₃ 142° erhalten. Die Eisenchlorid-Reaktion in methanol. Lösung ist violett. Die Verbindung reagiert neutral und gibt keine Aldehydreaktion mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin.

$C_9H_{15}ON$ (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 Gef. C 70.17 H 9.60 N 8.69

²¹) Vergl. hierzu im allgemeinen Teil S. 845.

²²) J. C. Lunt u. F. Sondheimer, Journ. chem. Soc. London 1950, 3361.