

321. Hans L. du Mont und Horst Fleischhauer: Crotonaldehyd-Kondensation.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 22. Juli 1938.)

Der so leicht zugängliche und wirtschaftlich wichtige Crotonaldehyd enthält in seiner Formel $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CHO}$ kaum eine Stelle, die nicht durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die Mannigfaltigkeit der bei solchen Reaktionen zu erwartenden Stoffe wird noch gesteigert, da oft mehrere solcher reaktionsfähigen Stellen gleichzeitig reagieren können, die entstehenden Produkte ihrerseits wieder mit reaktionsfreudigen Stellen versehen in Reaktion treten und schließlich höher molekulare Produkte in Form noch nicht in ihrem Aufbau erkannter Schmierer und Harze bilden. Dabei muß man neben der *trans*-Form des Crotonaldehyds noch seine *cis*-Form¹⁾ in Betracht ziehen, neben seiner Aldehyd-Form seine Enol-Form²⁾, die ihn als „Vinyloges“³⁾ (Vinyl-Homologes) des Vinylalkohols erscheinen läßt. All diese Umstände erschweren die Deutung des Mechanismus der Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds, insbesondere der Knoevenagelschen Reaktion, der Kondensation von Crotonaldehyd unter dem katalytischen Einfluß von sekundären Aminen. Wird hierbei einerseits das Entstehen von Verbindungen katalysiert, denen zweifellos recht verschiedene Reaktionsmechanismen zugrunde liegen, wie Octatrienal⁴⁾, *o*- und *p*-Dihydro-tolylaldehyd^{2) 5)}, Dicrotonaldehyd⁶⁾ u. a. m., so werden andererseits dieselben Verbindungen unter oft recht verschiedenen Reaktionsbedingungen⁷⁾, ja auch ganz ohne Amine aus Crotonaldehyd erhalten. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß bei allen Crotonaldehyd-Kondensationen, die in Lösung vor sich gehen, das Lösungsmittel von wesentlichem Einfluß ist. Sowohl die Kondensationsgeschwindigkeit als auch der Verlauf der Kondensation ist von ihm weitgehend abhängig. Eine wirklich befriedigende und alle bisher bekannten Tatsachen berücksichtigende Deutung des Reaktionsverlaufs kann indes auch heute noch nicht gegeben werden.

I. Kondensation von Crotonaldehyd mit Piperidinacetat als Katalysator.

Es wurde unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Zeit kondensiert und im wesentlichen nach der von Kuhn und Grundmann⁸⁾ angegebenen Methode aufgearbeitet, z. B. 250 g Crotonaldehyd⁹⁾, mit 2.5 ccm

¹⁾ B. Gredy u. L. Piaux, *Compt. rend. Acad. Sciences* **198**, 1235 [1934] (C. **1935** I, 1040).

²⁾ K. Bernhauer u. G. Neubauer, *Biochem. Ztschr.* **251**, 178 [1932]; F. G. Fischer u. K. Löwenberg, *A.* **494**, 268 [1932].

³⁾ R. C. Fuson, *Chem. Reviews* **16**, 1 [1935].

⁴⁾ K. Bernhauer u. E. Woldan, *Biochem. Ztschr.* **249**, 205 [1932].

⁵⁾ K. Bernhauer u. K. Irrgang, *Biochem. Ztschr.* **254**, 434 [1932].

⁶⁾ K. Bernhauer u. R. Drobnick, *Biochem. Ztschr.* **266**, 197 [1933].

⁷⁾ K. Bernhauer u. K. Irrgang, *A.* **525**, 46, 51, 52, 53 [1936]; R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, *B.* **69**, 99 [1936].

⁸⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, *B.* **70**, 1325 [1937].

⁹⁾ Zu allen Versuchen wurde im CO_2 -Strom frisch destillierter Crotonaldehyd verwendet.

Piperidin und 2.5 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur kondensiert, nach 30 Stdn. die wachsartige Masse ausgeäthert, von einem braunen, schwer löslichen Niederschlag filtriert¹⁰⁾, die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, im CO₂-Strom auf dem Wasserbad, dann bei Wasserstrahlpumpenvakuum, schließlich bei 0.5 mm fraktioniert destilliert, ergaben in der bei 60—70°/20 mm übergelenden Fraktion *o*-Dihydro-tolylaldehyd, welcher als *p*-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde (aus Alkohol umkrystallisiert sinterte es bei 135°, unkor., Bernhauer und Neubauer²⁾ erhielten aus Eisessig den Schmp. 141°). Aus den bei 60° bis 70° und 70—80° bei 0.5—1 mm übergelenden, gelblichen, leicht fluoreszierenden Ölen, die z. Tl. im Kühler erstarrten, ließen sich mit Bisulfit-lauge krystallisierende Verbindungen mit uneinheitlich zwischen 14.4—17% schwankendem Schwefelgehalt isolieren, welche nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure Octatrienal vom Schmp. 57° ergaben¹¹⁾. Nach 2 Stdn. hatte es sich in einen Körper mit dem Sinterpunkt 80° umgewandelt. Es wurde charakterisiert durch sein Hydrazon und sein Azin, welche auch direkt aus den Ölen durch Behandeln mit den berechneten Mengen Hydrazinhydrat in Alkohol erhältlich waren und, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 155° bzw. 215° schmolzen. In der Literatur findet sich ein Schmp. 153—154° bzw. ein Zers.-Pkt. von 220—225°. Dodecapentaenal^{8) 12)} wurde gleichfalls, wenn auch in geringer Menge, erhalten. Die dafür angegebenen Ausbeuten ließen sich auch bei den in der Literatur angegebenen Aufarbeitungsweisen nicht reproduzieren.

Der nach Abdestillieren aller bei einer Badtemperatur von 120° bei 1 mm flüchtigen Bestandteile verbleibende aceton- und chloroformlösliche, dunkelbraune, lackartige Rückstand begann sich bei 180° zu zersetzen und gab weder mit Bisulfit noch mit Hydrazin krystallisierte Verbindungen.

Vom angewandten Crotonaldehyd wurden 40% bei der Destillation bei etwa 18 mm bis 50° wiedergewonnen, andere Teile destillierten schon mit dem Äther ab oder wurden mit Wasser ausgeschüttelt. Die Kondensationsprodukte insgesamt betragen nur 25% des Ansatzes. Die Ausbeute an Octatrienal, dem einfachsten, normalen Kondensationsprodukt einer Knoevenagel'schen Kondensation des Crotonaldehyds, schwankte innerhalb zu weiter Grenzen, um auf Grund von Ausbeute-Ergebnissen in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen irgend einen Schluß auf den Mechanismus der Kondensation zuzulassen.

II. Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration.

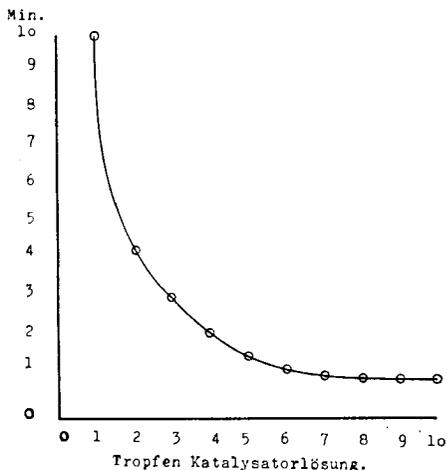
Die Katalysatorlösung von 4 g Piperidin und 3 g Eisessig in 30 ccm Alkohol (5 Tropfen entsprachen gerade 0.1 ccm) wurde zu 3 ccm Crotonaldehyd bei Zimmertemperatur getropft und die Zeit bis zum ersten Auftreten der Inhomogenität, welche an einer im durchfallenden Lichte

¹⁰⁾ Dieser Niederschlag zersetzt sich bei 80° und 0.06 mm, ohne zu schmelzen. An der Luft hellt er sich im Lauf mehrerer Wochen zu einem gelben Pulver auf.

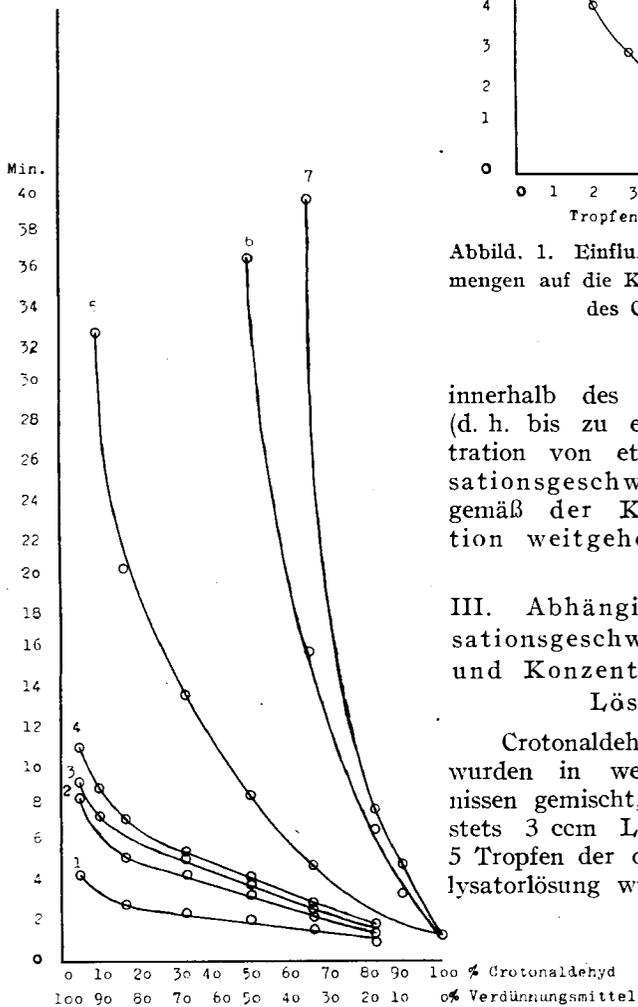
¹¹⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2164, 2171 [1930].

¹²⁾ F. G. Fischer, K. Hultsch u. W. Flaig, B. **70**, 370 [1937].

deutlich beobachtbaren Schlierenbildung erkennbar war, mit der Stoppuhr gemessen (Abbild. 1). Die Lösung färbte sich meist sofort nach Zugabe der Katalysatorlösung gelb, später dunkelrot und schied dann einen flockigen, dunkelbraunen Niederschlag aus. Abbild. 1 zeigt, daß



Abbild. 1. Einfluß wechselnder Katalysator-mengen auf die Kondensationsgeschwindigkeit des Crotonaldehyds.



Abbild. 2. Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit des Crotonaldehyds von Art und Konzentration des Verdünnungsmittels. Verdünnungsmittel mit reaktionsfähigen Gruppen.

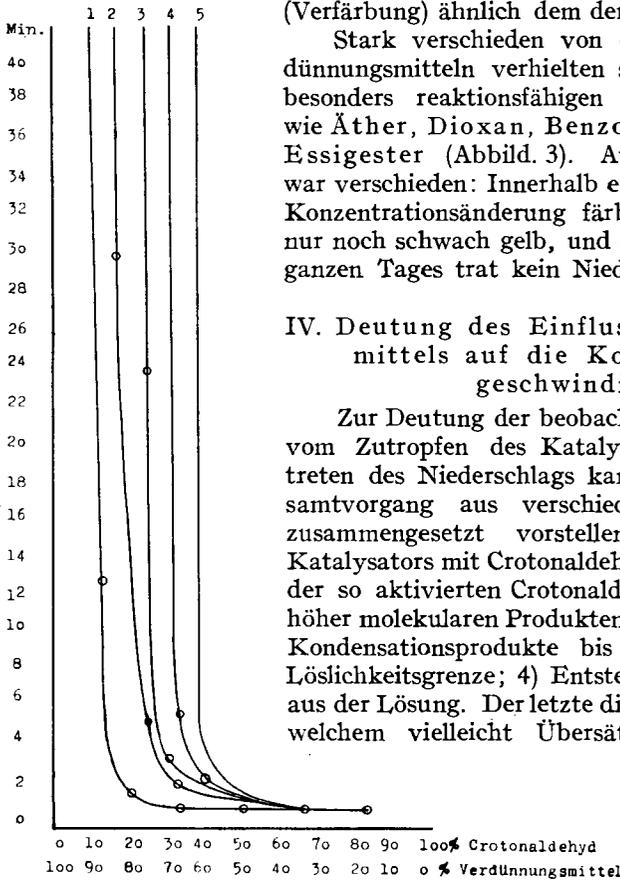
- 1: Isopropylalkohol, 2: Isobutylalkohol, 3: Isoamylalkohol,
 4: *n*-Butylalkohol, 5: Äthylalkohol, 6: Methylalkohol,
 7: *n*-Propylalkohol.

innerhalb des beobachteten Bereiches (d. h. bis zu einer Katalysatorkonzentration von etwa 1%) die Kondensationsgeschwindigkeit erwartungsgemäß der Katalysatorkonzentration weitgehend proportional ist.

III. Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit von Art und Konzentration verschiedener Lösungsmittel.

Crotonaldehyd und Lösungsmittel wurden in wechselnden Raumverhältnissen gemischt, so daß sie zusammen stets 3 ccm Lösung ergaben. Jeweils 5 Tropfen der oben beschriebenen Katalysatorlösung wurden hinzugegeben und die Zeit bis zum Auftreten der Schlieren gemessen. In Abbild. 2 ist das Verhalten von Methanol, Äthylalkohol, *n*-Propylalkohol, Isopropylalkohol, *n*-Butylalkohol, Isobutylalkohol und Iso-

amylalkohol wiedergegeben. Der Einfluß der Konstitution der Alkohole auf die Kondensationsgeschwindigkeit tritt deutlich zutage und verdeckt durchaus einen etwaigen Einfluß des Molekulargewichts; so erscheint z. B. der Niederschlag bei einem Gehalt von 35% *n*-Propylalkohol erst nach 40 Min., beim Isopropylalkohol schon nach 2 Minuten. Pyridin verhielt sich im wesentlichen wie die Alkohole. Dessen Kurve, deren Wiedergabe unterbleiben kann, entspricht etwa derjenigen für ein Lösungsmittel, das lediglich als Verdünnungsmittel die Konzentration des Crotonaldehyds verändert, ohne selbst wesentlich in die Reaktion verzögernd oder beschleunigend einzugreifen. Eine besonders starke Verzögerung war bei Zusatz von Eisessig als Lösungsmittel zu beobachten: Schon als 10-proz. Zusatz zum Crotonaldehyd zögerte er das Auftreten des Niederschlags auf 2 Stdn. hinaus, bei einer 17-proz. Lösung von Eisessig in Crotonaldehyd trat der Niederschlag erst nach mehreren Stunden auf. Dabei war jedoch das äußere Verhalten (Verfärbung) ähnlich dem der Alkohole.



Abbild. 3. Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit des Crotonaldehyds von Art und Konzentration des Verdünnungsmittels. Verdünnungsmittel ohne reaktionsfähige Gruppen.

1: Chloroform, 2: Äthylacetat, 3: Benzol, 4: Äther, 5: Dioxan.

Stark verschieden von den genannten Verdünnungsmitteln verhielten sich solche, die keine besonders reaktionsfähigen Gruppen enthalten, wie Äther, Dioxan, Benzol, Chloroform und Essigester (Abbild. 3). Auch das äußere Bild war verschieden: Innerhalb einer gewissen, kleinen Konzentrationsänderung färbte sich die Lösung nur noch schwach gelb, und selbst innerhalb eines ganzen Tages trat kein Niederschlag auf..

IV. Deutung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Kondensationsgeschwindigkeit.

Zur Deutung der beobachteten Erscheinungen vom Zutropfen des Katalysators bis zum Eintreten des Niederschlags kann man sich den Gesamtvorgang aus verschiedenen Teilvorgängen zusammengesetzt vorstellen: 1) Reaktion des Katalysators mit Crotonaldehyd; 2) Kondensation der so aktivierten Crotonaldehyd-Moleküle bis zu höher molekularen Produkten; 3) Anreicherung der Kondensationsprodukte bis zur Erreichung der Löslichkeitsgrenze; 4) Entstehen des Niederschlags aus der Lösung. Der letzte dieser Teilvorgänge, bei welchem vielleicht Übersättigungserscheinungen

mitspielen könnten, ist bei den Versuchen sicher kaum von Einfluß auf die gemessene Zeit; er würde lediglich gegebenenfalls herausfallende Werte erklären

können. Solche wurden jedoch nicht beobachtet. Auch der dritte Teilvorgang ist ohne wesentlichen Einfluß. Die Löslichkeit der entstehenden Niederschläge ist meist so gering, daß die Löslichkeitsgrenze in allen Fällen sehr schnell erreicht sein dürfte. Die Kurven stellen also nicht einfach die unterschiedliche Löslichkeit der Niederschläge in verschiedenen Lösungsmitteln dar. Da der Vorgang 1 nur zu farblosen Stoffen führen wird, andererseits die Verfärbung fast sofort bei der Kondensation einsetzt, so geht er im Vergleich zu Vorgang 2 sicher sehr schnell vor sich. Vorgang 2 ist es also, der in allen Fällen, in denen Verfärbung und Niederschlag auftreten, den gefundenen Kurven wirklich zugrunde liegt. Die steilen Äste der Kurven auf Abbild. 3 zeigen, daß unterhalb der dadurch markierten Grenzkonzentrationen von Crotonaldehyd der Vorgang 2 nicht mehr eintritt. In solchen Lösungsmitteln könnten Primärprodukte der Reaktion erwartet werden, und es ist bemerkenswert, daß es auch eine ätherische Lösung war, aus der Crotonaldehyd-Piperidin-Verbindungen isoliert¹³⁾ und untersucht¹⁴⁾ werden konnten.

Den zunächst überraschenden Einfluß reaktionsträger Lösungsmittel könnte man dahin deuten, daß die entstehende Verbindung zwischen Crotonaldehyd und Katalysator noch nicht die reaktionsfähige Form darstellt und in reaktionsträgen Lösungsmitteln eine gewisse Stabilität aufweist. In Lösungsmitteln mit reaktionsfähigen Stellen würde sie jedoch in kondensationsfreudige Formen umgesetzt werden. Die Form der erhaltenen Kurven im Einzelfall ist dann bedingt durch die konstitutiven Eigenschaften der Lösungsmittel und ihrer damit zusammenhängenden Reaktionsfähigkeit — insbesondere gegenüber der Zwischenverbindung Crotonaldehyd-Katalysator —, durch die absolute Konzentration des Crotonaldehyds und Katalysators sowie deren Konzentrationsverhältnis. Eine solche Deutung enthebt uns der Notwendigkeit, stabilisierende Zwischenverbindungen von Crotonaldehyd, Katalysator und sonst reaktionsträgen Lösungsmitteln anzunehmen. Bei den Alkoholen liegt es nahe, die Möglichkeit, Acetale zu bilden, zur Erklärung heranzuziehen.

322. Richard Siegfried Hilpert und Heinz Meybier: Zusammenhänge zwischen den Bestimmungen der Pentosane und des Lignins.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 15. August 1938.)

Die Bestimmung der Pentosane durch Destillation der zu untersuchenden Substanz mit Salzsäure und Ermittlung der Menge des überdestillierten Furfurols wurde von Tollens¹⁾ angegeben, der selbst diesen Weg durchaus kritisch beurteilt und als Konventionalmethode bezeichnet hat. Augenscheinlich sind die Ergebnisse auch nicht allgemein befriedigend gewesen. Dies zeigt sich darin, daß immer wieder neue Abänderungsvorschläge gemacht worden sind. Sie betreffen weniger das Prinzip der Methode — Überführung der Pentosane in Furfurol und seine Abtrennung durch Destillation mit

¹³⁾ O. Mannich, K. Handke u. K. Roth, B. **69**, 2112 [1936].

¹⁴⁾ W. Langenbeck, Vortrag auf dem Intern. Chemie-Kongreß in Rom 1938.

¹⁾ Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- und Papierindustrie [1931], S. 95.