

342. Hans L. du Mont und Werner Schmidt: Crotonaldehyd-Kondensation. Reaktion von Crotonaldehyd mit Formamid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 22. September 1939.)

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Anteiligkeit des *cis*-Crotonaldehyds im gewöhnlichen Crotonaldehyd und der Reaktionsweise der *cis*-Form wurde kürzlich¹⁾ über die Kondensation von Crotonaldehyd mit Säureamiden, z. B. Formamid, zu Pyridin berichtet. Bei diesen Versuchen entstanden gleichzeitig Harze, deren Untersuchung die vorliegende Arbeit betrifft. Es erhob sich die Frage, durch welche Bedingungen von Temperatur, Druck, Konzentration und Katalysator die Reaktion beeinflusst wird, und welches die Natur der Produkte ist, welche außer dem durch Farbreaktion²⁾ und den charakteristischen Geruch nachweisbaren Pyridin entstanden sind.

Die Pyridinbildung kann so erfolgen, daß die Methylgruppe des *cis*-Crotonaldehyds mit der Carboxylgruppe des Formamids, seine Aldehydgruppe mit der Amidogruppe desselben Amidmoleküls reagiert. Die Aldehydgruppe könnte aber auch entweder mit der Amidogruppe eines anderen Formamidmoleküls oder auch mit der Methylgruppe eines anderen Crotonaldehydmoleküls reagieren, wie ja bei der üblichen Crotonaldehyd-Kondensation sich Polyenaldehyde bilden. Schließlich könnten sich auch Formamid-Moleküle miteinander verknüpfen, analog der Bildung von 3-Phenyl-pyrimidin aus Acetophenon und Formamid³⁾. Solche Verknüpfungen können nach jedem der drei früher angegebenen⁴⁾ Reaktionsschemata für Reaktionen zwischen Aldehyden und Säureamiden vor sich gehen. Durch mehrmalige Wiederholungen solcher Reaktionen käme man zu kettenförmigen Systemen, welche Stickstoff in der Kette eingebaut enthalten. Daneben bestehen natürlich noch Möglichkeiten der Verknüpfung durch Aufrichtung der Doppelbindungen. Daß dies auch eintritt, zeigt z. B. die Bildung von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin, welches aus 2 Mol. Crotonaldehyd und 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsteht. Ähnlich entstehen durch Aufrichtung der Doppelbindung Verknüpfungen von Molekülen, welche schließlich freie Aldehydgruppen sowie auch primäre Aminogruppen enthalten können. Unter den Versuchsbedingungen können aber auch sowohl Crotonaldehyd als auch Formamid gespalten werden, und die Spaltprodukte, z. B. Acetaldehyd, Ammoniak usw. können sich mit Crotonaldehyd und Formamid kondensieren.

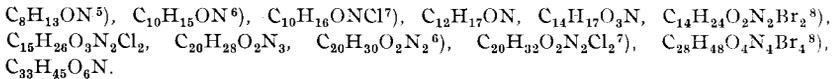
Infolge des Einbaus von Stickstoff unterscheiden sich derartige Produkte von denen einer reinen Crotonaldehyd-Autokondensation durch ihren basischen Charakter. Analysiert man die erhaltenen und gereinigten amorphen Körper, so findet man Werte, bei denen sich das Atomverhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und in manchen Fällen noch Halogen oft in recht einfachen Zahlen ausdrücken läßt. Es ist bemerkenswert, daß bei unseren Versuchen unter oft sehr verschiedenen Bedingungen Produkte gebildet wurden, deren Stickstoffgehalt nur in engeren Grenzen, nämlich zwischen 5.5 und 6.5%, schwankte. Viele der Harze enthielten lufttrocken etwa 4% Feuchtigkeit, die im Vak. über Phosphorpentoxyd entfernt werden konnten. Schwieriger gestaltete sich die Entfernung anorganischer Bestandteile. Diese

¹⁾ H. L. du Mont u. G. Rätzel, B. **72**, 1500 [1939].

²⁾ Vongerichten, B. **32**, 2591 [1899].

³⁾ M. Reich, Monatsh. Chem. **25**, 973 [1904]; vergl. auch Dtsch. Reichs-Pat. 220 314; C. **1910** I, 1304. ⁴⁾ A. Reich, Monatsh. Chem. **25**, 933 [1904] vergl. 1).

war oft überhaupt nicht quantitativ möglich. So löst sich Zinkchlorid glatt in Formamid sowie auch, wie bei dieser Gelegenheit festgestellt wurde, in Crotonaldehyd beim Erwärmen. Die Entfernung des Zinkchlorids sowie auch des Cadmiumchlorids aus den erhaltenen Harzen war dadurch sehr erschwert. Bei der Analyse mußte deshalb stets eine Rückstandsbestimmung gemacht werden und zuweilen das Analysenergebnis auf aschefreie organische Substanz umgerechnet werden. Ebenso konnte aus Analysen von Produkten, die teilweise noch Chlor als Chlorhydrat enthielten, auf die Bruttozusammensetzung der halogenfreien Substanz geschlossen werden. So ließen sich Bruttoformeln für die entstandenen Harze bzw. Derivate derselben aufstellen, z. B.



In anderen Fällen erlaubte jedoch die prozentuale Zusammensetzung nicht die Aufstellung einer einfachen Formel.

Bei diesen Formeln fällt auf, daß sie fast alle eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, während man bei einer Verbindung von Crotonaldehyd mit Formamid eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen erwarten müßte. Das legt die Vermutung nahe, daß diese Harze größtenteils durch eine Reaktion von Crotonaldehyd mit Ammoniak, welches aus dem Formamid abgespalten wurde, entstanden sind. So erklären sich die Verbindungen des Typs C_8 , C_{12} und C_{20} ; Verbindungen des Typs C_{10} und C_{14} sind entweder in der Molekulargröße zu verdoppeln als C_{20} und C_{28} oder als Kondensationsprodukte von Crotonaldehyd mit Acetaldehyd aufzufassen. Der Acetaldehyd müßte aus Crotonaldehyd durch Spaltung entstanden sein.

Die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ entspricht einer Kondensation von 2 Mol. Crotonaldehyd mit 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von 1 Mol. Wasser, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$ einer Kondensation von 3 Mol. Crotonaldehyd mit 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von 2 Mol. Wasser, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2^*)$ einer Kondensation von 5 Mol. Crotonaldehyd mit 2 Mol. Ammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser (oder als $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}^*)$ einer Kondensation von 2 Mol. Crotonaldehyd, 1 Mol. Acetaldehyd und 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von 2 Mol. Wasser). $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_4$ entspricht einer Kondensation von 7 Mol. Crotonaldehyd mit 4 Mol. Ammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser und darauffolgender Addition von Brom an die Doppelbindungen. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ entspricht dem Chlorhydrat eines Kondensats aus 3 Mol. Crotonaldehyd, 1 Mol. Acetaldehyd, 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Formamid unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Bei $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ muß man die Kondensation von 3 Mol. Crotonaldehyd, 2 Mol. Formamid unter Austritt von 2 Mol. Wasser und Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak annehmen⁹⁾.

⁵⁾ Die Analysenwerte stimmen allerdings besser für ein Produkt, welches 1 Atom Wasserstoff weniger enthält; s. u.

⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾ Die gleichbezeichneten Produkte sind identisch.

⁹⁾ Der harzartige Charakter der Substanzen mag darauf hindeuten, daß sie Polymere der durch die Formeln angegebenen Grundkörper sind. In der Natur vorkommende langkettige Produkte mit eingebauten Stickstoff sind als Faserstoffe wichtig. Die hier erhaltenen Harze ließen sich beim Auskochen mit Wasser oft zu langen gleichmäßigen Fäden ausziehen, waren aber nach dem Erkalten äußerst brüchig und spröde.

^{*} $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ bzw. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ stellt das Chlorhydrat dieser Verbindungen dar und ist in der Tafel nicht besonders aufgeführt.

In der Literatur sind außerdem schon folgende Kondensationsprodukte von Crotonaldehyd mit Ammoniak beschrieben: Kollidine und Propylpyridin¹⁰⁾ aus 2 Mol. Crotonaldehyd und 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von 2 Mol. Wasser, Propenylpyridin¹⁰⁾, in gleicher Weise entstanden jedoch unter weiterem Austritt von 2 Atomen Wasserstoff, die Verbindung¹¹⁾ $C_8H_{16}ON_2$ aus 2 Mol. Crotonaldehyd und 2 Mol. Ammoniak unter Austritt von 1 Mol. Wasser sowie schließlich Tricotylidentetramin¹²⁾ $C_{12}H_{24}N_4$ aus 3 Mol. Crotonaldehyd und 4 Mol. Ammoniak unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser (siehe Tafel).

Tafel.

	Kondensationsteilnehmer				Abgespaltene Produkte		
	Crotonaldehyd	Acetaldehyd	Ammoniak	Formamid	Wasser	Ammoniak	Wasserstoff
$C_8H_9N^{10)}$	2	—	1	—	2	—	1
$C_8H_{11}N^{10)}$	2	—	1	—	2	—	—
$C_8H_{13}ON$	2	—	1	—	1	—	—
$C_8H_{16}ON_2^{11)}$	2	—	2	—	1	—	—
$C_{10}H_{15}ON^6)$	2	1	1	—	2	—	—
$C_{12}H_{24}N_4^{12)}$	3	—	4	—	3	—	—
$C_{12}H_{17}ON$	3	—	1	—	2	—	—
$C_{14}H_{24}O_2N_2Br_2^8)$	3	1	2	—	2	—	—
$C_{14}H_{17}O_3N$	3	—	—	2	2	1	—
$C_{15}H_{26}O_3N_2Cl_2$	3	1	1	1	2	—	—
$C_{20}H_{28}O_2N_3$	4	1	1	2	5	—	—
$C_{20}H_{30}O_2N_2^6)$	5	—	2	—	3	—	—
$C_{28}H_{48}O_4N_4Br_4^8)$	7	—	4	—	3	—	—
$C_{33}H_{45}O_6N$	8	—	—	1	3	—	—

Bei den Kondensationsversuchen wurde die Temperatur variiert zwischen 200 und 180°, der Druck zwischen 1 und 40 Atm., die Reaktionsdauer zwischen 1 Stde. und 2 Wochen, das Verhältnis von Crotonaldehyd zu Formamid zwischen 2 : 1 und 1 : 2. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Methanol, Dioxan oder Benzol angewandt, oder es wurde ohne Lösungsmittel kondensiert. Als wasserentziehende Zusätze und Katalysatoren wurden Kaliumcarbonat und Uranoxyd, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder Cadmiumchlorid zugesetzt. Die katalytische Wirkung des Zinkchlorids äußerte sich erst bei der Zugabe größerer Mengen, dann aber sowohl in einer Herabsetzung der Reaktionstemperatur als auch in einer viel stürmischeren und vollständigeren Umsetzung.

Die Frage, ob die Reaktion vielleicht ähnlich verläuft wie die Auto-kondensation des Crotonaldehyds unter dem Einfluß von Piperidin¹³⁾ wurde

¹⁰⁾ A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina, B. **60**, 1877 [1927]; A. E. Tschitschibabin, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 1831 [1937].

¹¹⁾ Combes, Compt. rend. Acad. Sciences **96**, 1862 [1883].

¹²⁾ Wurtz, Bull. Soc. Chim. France [2] **34**, 486 [1880].

¹³⁾ H. L. du Mont u. H. Fleischhauer, B. **71**, 1958 [1938]; dort auch Lit.-Hinweis auf Arbeiten über die Knövenagelsche Reaktion von R. Kuhn, K. Bernhauer, F. G. Fischer, O. Mannich, W. Langenbeck und deren Mitarbeiter.

durch einen Vergleich beider Kondensationen dahin entschieden, daß Piperidin lediglich die Autokondensation des Crotonaldehyds katalysiert, seine Reaktionsfähigkeit mit Formamid jedoch nicht zu erhöhen vermag. Die durch Piperidinacetat veranlaßte Autokondensation ging plötzlich und schnell vor sich und lieferte selbst bei Anwesenheit von Formamid nur stickstofffreie Produkte als Harze.

Beschreibung der Versuche.

Weder Crotonaldehyd noch Ammoniak erlitt, für sich 2 Stdn. auf 180° im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, wesentliche Veränderungen.

10 ccm Formamid und 20 ccm Crotonaldehyd wurden 2½ Stdn. im schräg gestellten zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr starker Druck (u. a. Ammoniak), am oberen Ende des Rohres hatten sich 1.6 g Ammoniumcarbammat (weiße Krystalle) abgeschieden; der untere Teil enthielt eine ammoniakgesättigte wasserklare Flüssigkeit (4 g), von einer grünlich fluoreszierenden braunen, gallertartigen Schicht (15 g) überlagert, die beim Öffnen des Rohres blasig aufgetrieben wurde. Durch Behandeln der letztgenannten mit Wasser zur Entfernung von überschüssigem Formamid, Crotonaldehyd sowie etwa gebildeter Basen und darauffolgendes Auswaschen mit absol. Äther und Petroläther ließ sich das klebrige Harz in ein sprödes braunes Pulver überführen. Dieses löste sich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Pyridin, wenig dagegen in Wasser, Äther, Aceton, Essigester, Petroläther und Benzol und konnte nach Lösen in absol. Methanol durch absol. Äther und Petroläther fraktioniert gefällt werden. Beim Erhitzen auf einem Spatel entwickelte sich ein deutlicher Geruch nach gedörrten Birnen. Der Stickstoffgehalt betrug 5.8%, 6.2% und 6.7%.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten eine geringe Menge klebriger, ölig, trocknender Substanzen (Autokondensate des Crotonaldehyds unter dem Einfluß basischer Reagenzien). In der wäßr. Lösung ließ sich Aldehydpyridin feststellen, Pyridin war abwesend.

Die Reaktion ist schon nach 1-stdg. Erhitzen auf 160° vollständig. Bei 130° braucht man 10 Stdn. und erhält ein Harz mit 5.76% Stickstoff¹⁴⁾. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter Zusatz von 6 g geglühtem Natriumsulfat oder 50 g Calciumoxyd auf 25 g Reaktionsgut wurde im letzteren Falle schwacher Pyridingeruch festgestellt. Das entstandene Harz enthielt 5.86% Stickstoff¹⁴⁾. Natriumsulfat war ohne Einfluß.

25 g einer äquimolekularen Mischung von Crotonaldehyd und Formamid wurden in 25 g Benzol 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war kaum Überdruck im Rohr. Zur Aufarbeitung wurde zunächst das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert, im übrigen wie oben verfahren. Pyridin und Homologe waren nicht entstanden, das Harz enthielt 4.73% Stickstoff¹⁵⁾. Bei einem analogen Ansatz mit Dioxan statt Benzol unter Zusatz von 0.25 g Kaliumcarbonat und 8-stdg. Erhitzen auf 160° wurde Pyridin durch Farbreaktion, Aldehydkollidin als Pikrat identifiziert. Die Harze enthielten 6.31% und 6.64% Stickstoff.

140 g Crotonaldehyd (2 Mol) und 45 g Formamid (1 Mol) wurden nach Zusatz von 1.8 g Kaliumcarbonat und 185 g Methanol im Autoklaven bei 40 Atm. 7 Stdn. auf 160° erhitzt. Wie oben aufgearbeitet wurden Pyridin und Aldehydkollidin nachgewiesen. Trotz des Crotonaldehyd-Überschusses enthielten die Harze nur 6.1% Stickstoff.

Bei der Kondensation von 70 ccm Crotonaldehyd und 30 ccm Formamid durch 3-stdg. Erhitzen mit 10 g Natriumbicarbonat bei gew. Druck auf dem Wasserbad wurde ein Harz erhalten, welches 5.5—5.7% Stickstoff ent-

¹⁴⁾ Der Stickstoffgehalt von Kondensaten aus 4 Mol. Crotonaldehyd + 1 Mol. Ammoniak — 3 Mol. Wasser berechnet sich zu 5.75%.

¹⁵⁾ Der Stickstoffgehalt eines Kondensats aus 5 Mol. Crotonaldehyd + 1 Mol. Ammoniak — 4 Mol. Wasser berechnet sich zu 4.74%.

hielt und der Formel $C_{14}H_{17}O_3N$ entsprach. 1 g dieses Harzes in 5 ccm absol. Pyridin reagierte mit 2 g *p*-Toluolsulfochlorid in 3 ccm absol. Pyridin bei 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, dekantiert, und der ölige Rückstand mit absol. Äther und Petroläther verrieben, bis er, von Wasser, Pyridin und *p*-Toluolsulfochlorid usw. befreit, sandig wurde.

42.1 mg Sbst.: 1.26 ccm N_2 (21°, 760 mm). — 69.4, 71.2 mg Sbst.: 39.9, 39.8 mg $BaSO_4 \cdot C_{21}H_{23}O_5NS$. Ber. N 3.48, S 8.0. Gef. N 3.47, S 7.7, 7.9.

1 g des Harzes in 5 ccm Methanol wurde mit 1 g *p*-Bromphenylhydrazin (frisch dargestellt) in 5 ccm Methanol auf dem Wasserbad erwärmt. Von den entstandenen öligen Produkten wurde dekantiert und diese nacheinander mit absol. Äther, Petroläther und Ligroin verrieben, bis sie sandig wurden.

43.9, 44.1 mg Sbst.: 2.98 (21°, 761 mm), 3.10 (21°, 758 mm) ccm N_2 . — 56.0, 45.8 mg Sbst.: 19.2, 15.5 mg AgBr.

$C_{28}H_{34}O_4N_3Br$. Ber. N 7.4, Br 14.35. Gef. N 7.9, 8.11, Br 14.59, 14.41.

Zwar ist das Verhältnis von Br zu N etwa wie 1 : 3, aber eine Deutung durch eine einfache Formel (abgesehen von einer Addition von Methanol¹⁶⁾) ist nicht möglich.

Auch bei einem Ansatz von $\frac{1}{2}$ Mol Crotonaldehyd und 1 Mol Formamid in Dioxan-Lösung (80 g) mit 0.8 g Kupfercarbonat und Urandioxyd und 48-stdg. unter Rückfluß auf dem Wasserbad enthielt das entstehende Harz trotz des Überschusses an Formamid nur 5.38% Stickstoff.

34 g wasserfreies Zinkchlorid wurden in 124 g Formamid gelöst¹⁷⁾, 115 g Crotonaldehyd¹⁸⁾ zuge tropft und unter Rühren auf dem Wasserbad 6 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden etwa 4 g in den Kühler sublimiertes Ammoniumcarbammat, 34 g flüssiger Anteil und 70 g einer blasigen, klebrigen viscosen Masse erhalten. 26 g entwichen gasförmig. Nach Extraktion mit Wasser ließ sich aus dem Destillat des wäbr. Auszugs Aldehydkollidin mit Kochsalz aussalzen und als Pikrat bestimmen. Das Konzentrat des wäbr. Auszugs gab auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag $C_{15}H_{24}O_3N_2Cl_2$, der in überschüssiger Salzsäure löslich war, aber noch 3.75% Asche enthielt.*)

5.048 mg Sbst.: 0.332 ccm N_2 (21°, 756 mm). — 20.18 mg Sbst.: 15.82 mg AgCl. $C_{15}H_{24}O_3N_2Cl_2$. Ber. N 7.9, Cl 20.08. Gef. N 7.6, Cl 19.39.

Der wasserunlösliche Rückstand wurde in Methanol gelöst, filtriert und mit absol. Äther gefällt. Die Fällung wurde in kalter konz. Salzsäure gelöst. Durch Zugeben von wenig Wasser wurde das Chlorhydrat eines Körpers $C_{10}H_{15}ON$ ausgefällt, welches noch 4.9% Asche enthielt*).

4.428 mg Sbst.: 0.242 ccm N_2 (22°, 758 mm). — 39.93 mg Sbst.: 29.23 mg AgCl. $C_{10}H_{15}ONCl$. Ber. N 6.9, Cl 17.2, Gef. N 6.3, Cl 18.1.

¹⁶⁾ In einem anderen Versuch wurde Aufnahme von Methanol bis zum Doppelten des Gewichtes des Harzes beobachtet; dies Methanol spaltete sich später wieder ab. Über Addition von Methanol an Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds: R. Kuhn u. C. Grundmann, B. **71**, 2274 [1938].

¹⁷⁾ H. Röhler, Ztschr. Elektrochem. **16**, 419, 434 [1910]. Es soll hierbei $(HCONH)_2Zn \cdot 2HCONH_2$ entstehen, wobei das Formamid als Säure wirkt.

¹⁸⁾ Zinkchlorid ist beim Erwärmen sehr gut in Crotonaldehyd löslich.

*) Bei der Analyse wirkt sich der Aschegehalt besonders störend auf die Kohlenstoff-Werte aus, auf deren Wiedergabe hier verzichtet wird. Die Berechtigung zur Annahme der angegebenen Formeln ergab sich daraus, daß bei Anrechnung des Aschegehaltes sowohl aus dem Chlorhydrat als aus dem halogenfreien Harz dieselbe Bruttoformel für den zugrunde liegenden Körper gewonnen wurde. — Für die Ausführung mancher der hier gegebenen Mikroanalysen sind wir Hrn. Dr. habil. Kraft und der Fa. Knoll-Ludwigshafen, zu Dank verbunden.

Dieses Chlorhydrat war wasserlöslich; durch Natronlauge wurde aus seiner Lösung die freie Base mit 2.2 % Aschegehalt gefällt*).

3.724 mg Sbst.: 0.274 ccm N₂ (21°, 757 mm).

C₁₀H₁₅ON. Ber. N 8.5. Gef. N 8.51.

3 g Zinkchlorid wurden in 7 ccm Formamid gelöst und mit 7 ccm Crotonaldehyd im Ölbad erhitzt. Bei 40° wird das Gemisch gelb, später dunkel, bei 140° beginnt ein Sieden, bei 160° stürmische Umsetzung unter Aufschäumen und Entwicklung von Kohlendioxyd, Wasser usw., aber keinem Ammoniak. Nach kurzer Zeit war Crotonaldehyd nicht einmal durch den Geruch wahrnehmbar.

Ein gleicher Ansatz jedoch ohne Zinkchlorid verhielt sich bei niedriger Temperatur ähnlich, bei 130° begannen sich Öltröpfchen zu bilden, bei 135° begann das Sieden, aber selbst bei einer Ölbadtemperatur von 170° setzte keine plötzliche Reaktion ein, die Umsetzung war sehr langsam, und Crotonaldehyd war selbst nach längerem Erhitzen noch wahrnehmbar. Wurde die Mischung abgekühlt und Zinkchlorid zugegeben, so begann die Umsetzung nunmehr schon bei 130°. In geringer Menge zugesetztes Zinkchlorid war ohne merklichen Einfluß auf die Kondensationsgeschwindigkeit.

90 g Formamid (2 Mol) wurden eisgekühlt innerhalb von 2 Stdn. allmählich mit 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt, 70 g Crotonaldehyd (1 Mol) sehr langsam zugetropft und langsam erwärmt. Bei 75° trat schnelle Kondensation ein. Das Reaktionsgut wurde in Alkohol gelöst und durch Destillation Aldehydkollidin in geringer Menge gewonnen. Das zurückgebliebene Harz war zu 50% in Wasser löslich. Der nach mehrfachem Auskochen mit Wasser verbliebene Rückstand wurde aus Alkohol mit Äther und Petroläther umgefällt, war aschefrei und enthielt 6.95% Stickstoff. Aus der wäßr. Lösung wurden mit Natronlauge Harze ausgefällt, die nach Umfällen aschearm erhalten wurden. Ein Teil des Stickstoffs liegt in ihnen als primäres Amin vor, da die Isonitrilreaktion des Harzes positiv war. Bei 3-stdg. Kochen mit *p*-Toluolsulfochlorid in absol. Pyridin, Abdestillieren des größten Teils des Pyridins und Ausfällen des Produktes durch Eingießen in Wasser wurde ein Körper (C₈H₁₂ON)₉.SO₂C₇H₇ erhalten.

9.010 mg Sbst.: 6.42 mg H₂O, 22.03 mg CO₂, 0.020 mg Asche. — 5.467 mg Sbst.: 0.414 ccm N₂ (20°/755 mm). — 28.00 mg Sbst.: 0.90 mg AgCl. — 42.63 mg Sbst.: 6.92 mg BaSO₄.

C₇₉H₁₁₅O₁₁N₉S. Ber. C 67.37, H 8.07, N 8.83, S 2.24. Gef. C 67.36, H 8.05, N 8.85, S 2.25.

Eine in Alkohol gelöste, mit überschüssiger alkohol. Bromlösung versetzte andere Harzfraktion gab bei Zusatz von Äther und Petroläther einen hellen Niederschlag, der sich bald gelbbraun färbte. Seine Formel war C₁₄H₂₄O₂N₂Br₂.

9.109 mg Sbst.: 4.78 mg H₂O, 13.83 mg CO₂, 0.025 mg Asche. — 4.550 mg Sbst.: 0.252 ccm N₂ (21°/755 mm). — 27.21 mg Sbst.: 24.96 mg AgBr.

C₁₄H₂₄O₂N₂Br₂. Ber. C 40.8, H 5.8, N 6.8, Br 38.8. Gef. C 41.05, H 5.8, N 6.4, Br 39.03.

Ein aus der wäßr. Lösung auch durch Natronlauge nicht ausgefallter Teil des Harzes dieses Ansatzes wurde ihr mit Chloroform entzogen. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel C₂₀H₂₈O₂N₃.

11.25 mg Sbst.: 8.41 mg H₂O, 28.45 mg CO₂, 0.010 mg Asche. — 4.788 mg Sbst.: 0.194 ccm N₂ (22°/750 mm). — 27.17 mg Sbst.: 1.77 mg AgCl.

C₂₀H₂₈O₂N₃. Ber. C 70.0, H 8.2, N 12.3. Gef. C 69.0, H 8.1, N 11.8.

Ein Produkt der Zusammensetzung C₈H₁₂ON wurde durch 1-stdg. Erhitzen von 40 ccm Crotonaldehyd und 38 ccm konz. Ammoniak in 212 g

Wasser bei 100° erhalten. Das entstandene hellbraune Pulver wurde abfiltriert und wie üblich gereinigt.

4.62 mg Sbst.: 11.945 mg CO₂, 3.550 mg H₂O. — 2.884 mg Sbst.: 0.278 ccm N₂ (21°, 750 mm).

C₈H₁₂ON. Ber. C 69.70, H 8.7, N 10.2. Gef. C 69.71, H 8.90, N 11.04.

90 g Formamid (2 Mol) und 70 g Crotonaldehyd (1 Mol) wurden in 160 g Dioxan mit 182 g Cadmiumchlorid (1 Mol) 16 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Das Filtrat wurde durch Vakuumdestillation in ein rotbraunes zähes Harz übergeführt, mit Wasser ausgekocht und umgefällt. Trotz mehrfachen Umfällens aus Alkohol mit Äther und Petroläther ließ sich der anorganische Rest nicht gänzlich entfernen. Die Substanz hatte die Bruttoformel C₁₂H₁₇ON.

9.800 mg Sbst.: 7.44 mg H₂O, 26.87 mg CO₂, 0.060 mg Asche. — 4.276 mg Sbst.: 0.267 ccm N₂ (22°, 749 mm). — 22.95 mg Sbst.: 0.19 mg AgCl.

C₁₂H₁₇ON. Ber. C 75.35, H 8.9, N 7.32. Gef. C 74.8, H 8.6, N 7.2.

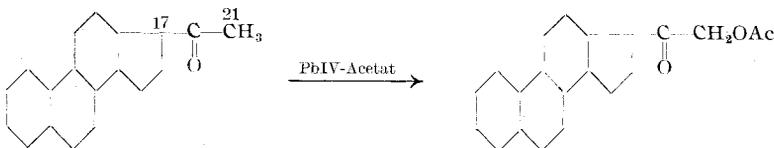
Zu 10 ccm Formamid mit 1 ccm Piperidin wurden 20 ccm Crotonaldehyd getropft. Die Lösung wurde gelb, dann setzte plötzlich unter Selbsterhitzen und Aufsieden eine Reaktion ein. In üblicher Weise aufgearbeitet, konnte weder Pyridin noch Aldehydkollidin festgestellt werden. Das erhaltene Harz erwies sich bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff als stickstoff-frei und war in Salzsäure nicht löslich.

343. G. Ehrhart, H. Ruschig und W. Aumüller: Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Ketone der Pregnanreihe (II. Mitteil.)*.

[Aus d. Pharmazeut.-wissenschaftl. Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.,
Werk Frankfurt a. M.-Höchst.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1939.)

Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Ketone der Pregnanreihe vom Typus



wird die 17-ständige Acetylgruppe in eine Ketolgruppe, bzw. deren Ester verwandelt. Diese Feststellung wurde zum ersten Male von dem einen von uns (G. E.) in einem Vortrag auf der Südwestdeutschen Dozententagung in Frankfurt a. M. mitgeteilt.

Unter der Überschrift „Einwirkung von Bleitetraacetat auf Allopregnanolonacetat, Pregnolonacetat und Progesteron“ nehmen Reichstein und Montigel¹⁾ zu unserer Veröffentlichung Stellung. Sie bestätigen unseren Befund, wonach man Ketone von oben erwähntem Typ mit Hilfe von Bleitetraacetat in Ketole bzw. deren Ester überführen kann, so z. B. Pregnolonacetat in Pregnen-diol-(3.21)-on-(20)-diacetat und ergänzen unsere Fest-

*) Angew. Chem. **52**, 363 [1939].

¹⁾ Helv. chim. Acta **22**, 1212 [1939].