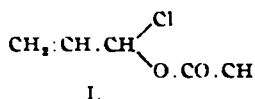


42. Ernst Späth und Hans Schmid: Über das [α -Chlor-crotyl]-acetat (II. Mittell. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

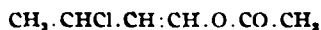
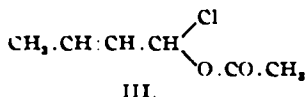
[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 17. Februar 1940.)

R. Wegscheider und E. Späth¹⁾ haben vor längerer Zeit einige Reaktionen des Aldols und des Crotonaldehyds untersucht und hierbei die Einwirkung von Acetylchlorid auf Crotonaldehyd bearbeitet. Sie erhielten bei dieser Umsetzung eine Flüssigkeit, die sie als direktes Additionsprodukt des Acetylchlorids an die Carbonylgruppe des Crotonaldehyds auffaßten, eine Verbindung, die man entsprechend der Formel III als [α -Chlor-crotyl]-acetat bezeichnen kann. 1938 hat A. Kirrmann²⁾ die Addition von Acetylchlorid an ungesättigte Aldehyde genauer studiert und namentlich die Mol.-Refraktion und das Ramanspektrum zur Beurteilung der Konstitution der von ihm dargestellten Stoffe herangezogen. Beim Acrolein gewann er eine Verbindung, welcher er die Formel I zuschrieb, die aber bei längerem Stehen oder bei der Destillation Umlagerung in den Stoff II erlitt. A. Kirrmann untersuchte ferner die Ein-



II.



IV.

wirkung von Chlorwasserstoff auf Crotonaldehyd-diacetat und von Acetylchlorid auf Crotonaldehyd und stellte fest, daß in beiden Fällen dieselbe Verbindung erhalten wird. Während bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acrolein zunächst einfache Addition an die Carbonylgruppe gemäß der Formel I beobachtet wird, tritt nach der Auffassung des genannten Autors beim Crotonaldehyd diese Reaktion, die zur Verbindung III führen müßte, nicht ein, sondern es wird sogleich unter Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung des Chloratoms der Stoff von der Formel IV gebildet. Dafür sprach vor allem die Mol.-Refraktion, die in Analogie zu den entsprechenden Acroleinderivaten recht gut für die Formel IV stimmte, jedoch gegen die Konstitution III eine Exaltation von 0.95 aufwies. Ferner zog der genannte Autor noch das Ramanspektrum heran, dessen Interpretation indes sehr unübersichtliche Ergebnisse lieferte, und die Addition von Brom mit nachfolgender Oxydation, wobei eine nicht näher identifizierte Chlor-brom-buttersäure entstand. Jedenfalls zog A. Kirrmann den Schluß, daß die Formel III, die R. Wegscheider und E. Späth für ihr Additionsprodukt von Acetylchlorid an Crotonaldehyd angaben, unrichtig und durch die Konstitution IV zu ersetzen sei.

¹⁾ Monatsh. Chem. **81**, 1022 [1910].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 917 [1938].

In der vorliegenden Mitteilung nehmen wir zu diesen Ausführungen Stellung. Wir haben das experimentelle Material genauer überprüft und durch strenge chemische Methoden die Frage der Konstitution des Additionsproduktes des Acetylchlorids an Crotonaldehyd endgültig entschieden.

Zunächst haben wir die Darstellung des [α -Chlor-crotyl]-acetates in größerem Maßstab mit völlig reinen Ausgangsstoffen wiederholt und die erhaltene Verbindung möglichst sorgfältig ausfraktioniert. Unmittelbar nachher wurde die Mol.-Refraktion bestimmt und zu $M_D = 36.92$ gefunden. M. Kirrmann fand genau den gleichen Wert. In diesem Punkt stimmen wir mit diesem Autor völlig überein.

Um einen Einblick in den Aufbau der Verbindung zu erhalten, war das Studium der Hydrolyse derselben von besonderem Interesse. Es war zu erwarten, daß eine Verbindung von der Formel III, wie alle Additionsprodukte von Acetylchlorid an niedere aliphatische Aldehyde, sehr leicht durch Wasser zersetzt wird unter Zurückbildung des Ausgangsaldehyds. Hingegen wird ein Stoff von der Formel IV voraussichtlich schwerer durch Wasser gespalten werden, und es müßte, wenn die Hydrolyse milde genug durchgeführt wird, zur Bildung des β -Chlor-*n*-butyraldehyds kommen.

Das Additionsprodukt des Acetylchlorids an Crotonaldehyd ist als solches in Wasser praktisch unlöslich. Schüttelt man aber diese Verbindung mit kaltem Wasser einige Minuten, so wird sie unter Zersetzung gelöst, und es tritt sogleich der stechende, charakteristische Geruch des Crotonaldehyds auf. Mit dieser qualitativen Feststellung haben wir uns nicht begnügt. Wir haben die Zersetzung mit reinem Wasser in einer geeigneten Apparatur durchgeführt und den gebildeten Aldehyd im Stickstoffstrom bei 18° in eine wäßr. Lösung von Semicarbazid-acetat übergeführt. Damit wollten wir bewirken, daß der leicht flüchtige Crotonaldehyd überging und der bei 18° aus einer wäßr. Lösung schwerer flüchtige β -Chlor-*n*-butyraldehyd, falls er vorhanden war, in der Hauptsache zurückblieb. In der vorgelegten Semicarbazid-acetat-Lösung erhielten wir eine reichliche Fällung, die schon recht reines Crotonaldehyd-semicarbazon vorstellte. Durch Umlösen wurde diese Verbindung gereinigt und durch Mischschmelzpunkt mit unzweifelhaftem Crotonaldehyd-semicarbazon identifiziert. Durch den von uns durchgeführten Versuch wurden 65.9% der möglichen Menge des Crotonaldehyds bestimmt. Trotz der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen fiel ein Teil der an sich geringen Menge der Oxydation anheim. Als wir nämlich reinen Crotonaldehyd in der gewählten Apparatur übertrieben, konnten wir nur 61.4% der verwendeten Aldehydmenge als Semicarbazon bestimmen. In der verbliebenen wäßr. Lösung, in welcher die Zersetzung des Acetylchlorid-Crotonaldehyd-Additionsproduktes durchgeführt worden war, wurde nach dem Vertreiben des Crotonaldehyds beim Versetzen mit Semicarbazid-acetat keine Fällung mehr erzielt. In einem gesonderten Versuch wurde das Additionsprodukt von Acetylchlorid an Crotonaldehyd mit kaltem Wasser zersetzt und die gebildeten Aldehyde durch Umsetzung mit Semicarbazid-acetat als Semicarbazone gefällt. Diese rohe Fällung wurde ohne weitere Reinigung der Cl-Bestimmung nach Carius unterzogen, wobei Chlor nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Es war also kein Semicarbazon des β -Chlor-*n*-butyraldehyds beigemischt.

Die hier erzielten Ergebnisse, und zwar die leichte Zersetzlichkeit des Acetylchlorid-Crotonaldehyd-Additionsproduktes durch kaltes Wasser und

die sofortige und weitgehende Bildung von Crotonaldehyd, stehen in bester Übereinstimmung mit der von R. Wegscheider und E. Späth angenommenen Formel III, sind aber nicht in Einklang zu bringen mit der von A. Kirrmann ermittelten Konstitution IV. Dazu kommt noch ein weiteres Moment. Eine Verbindung von der Formel III muß beim Ozonisieren und nachherigen Spalten mit Wasser Acetaldehyd liefern, während die Verbindung IV zur Bildung dieses Aldehyds nicht befähigt erscheint.

Wir haben das Additionsprodukt von Acetylchlorid an Crotonaldehyd in einer Lösung von reinstem Äthylchlorid ozonisiert, den nach dem Verdampfen des Äthylchlorids verbliebenen Rückstand mit Wasser verkocht und den gebildeten Aldehyd in eine gesättigte wäßr. Lösung von Dimedon (Dimethyldihydro-resorcin) übergetrieben. Nach längerem Stehenlassen erfolgte eine reichliche Fällung, welche das Kondensationsprodukt von Acetaldehyd mit Dimedon vorstellte. Ausbeute war 21.9%, also recht gut, wenn man bedenkt, daß die Aldehydbildung bei der Ozonisation meist mit nur mittelmäßigen Ausbeuten erfolgt, und daß die quantitative Bestimmung des Acetaldehyds infolge der leichten Oxydation mit gewissen Verlusten behaftet ist. Zur weiteren Sicherung des erzielten Ergebnisses haben wir noch die Ozonisation des Crotonaldehyd-diacetates, über dessen Konstitution eine einheitliche Auffassung vorliegt, unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und hierbei 38% Acetaldehyd in Form des Dimedonderivates nachgewiesen. Die Ausbeute war hier wohl etwas besser, doch ist es klar, daß beim Ozonisieren einer anderen Verbindung eine andere Ausbeute auftreten kann. Immerhin war sie auch hier von der 100-proz. weit entfernt. Um Fehlerquellen auszuschalten, haben wir das verwendete Äthylchlorid für sich allein ozonisiert und in normaler Weise aufgearbeitet, doch konnte keine Spur des Acetaldehyd-Dimedon-Kondensationsproduktes erhalten werden. Der bestimmte Acetaldehyd stammte also nicht aus dem verwendeten Lösungsmittel.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse kommen wir zu dem Schluß, daß die von R. Wegscheider und E. Späth angenommene Formel III des Additionsproduktes von Acetylchlorid an Crotonaldehyd richtig und daß diese Verbindung als [α -Chlor-crotyl]-acetat aufzufassen ist. Die von A. Kirrmann aufgestellte Konstitutionsformel IV müssen wir ablehnen. Unrichtig ist auch die Angabe dieses Autors, daß die Doppelbindung bei diesen Verbindungen keinen wesentlichen Einfluß auf den Siedepunkt ausübt. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der folgenden Siedepunkte: *n*-Butyraldehyd 73—74° (760 mm), Crotonaldehyd 104—105° (760 mm), *n*-Butyraldehyddiäthylacetal 143° (760 mm), Crotonaldehyddiäthylacetal 146—148° (740 mm), [α -Chlor-*n*-butyl]-acetat 51—52° (9.5 mm) und [α -Chlor-crotyl]-acetat 66—67° (9.5 mm).

Es erhebt sich nun die Frage, wie man die Exaltation der Mol.-Refraktion des [α -Chlor-crotyl]-acetates erklären könnte. Die hier vorliegende Verbindung ist dadurch charakterisiert, daß sie ein sehr reaktionsfähiges Chloratom in Konjugation zu einer Doppelbindung besitzt. Bekanntlich hat in den Säurechloriden das Chloratom eine größere Atom-Refraktion als in einer normalen aliphatischen C-Cl-Bindung, nämlich 6.336 gegen 5.967. Es ist zu erwarten, daß auch bei den Additionsprodukten von Acetylchlorid an gesättigte aliphatische Aldehyde das Chloratom eine etwas höhere Atom-Refraktion hat als dem normalen Werte entspricht. In Konjugation zu einer Doppelbindung

könnte noch eine weitere Erhöhung durch eine Exaltation erfolgen. Die Werte, welche Kirrmann für die Derivate des Acroleins angibt, lassen sich für den Vergleich nicht gut verwenden, weil das erste Glied in einer Reihe homologer Verbindungen häufig Anomalien zeigt. Daher erscheint es uns nicht stichhaltig, die beim Acrolein erzielten Ergebnisse auf den Crotonaldehyd zu übertragen.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des [α -Chlor-crotyl]-acetates haben bereits R. Wegscheider und E. Späth¹⁾ kurz beschrieben. Mit Rücksicht auf den Charakter der vorliegenden Abhandlung geben wir im folgenden eine genauere Beschreibung der Gewinnung des von uns untersuchten Stoffes.

52.5 g Crotonaldehyd, der frisch destilliert war und den richtigen Siedepunkt zeigte, wurden mit 58.9 g reinem Acetylchlorid in einem Schlifffdestillationsapparat vermischt. Nach kurzem Stehenlassen trat Erwärmung ein, die sich, falls man nicht kühlt, bis etwa 64° steigern kann. Um Nebenreaktionen möglichst auszuschalten, wurde durch öfteres Eintauchen in Wasser die Temperatur auf 35—40° gehalten. Als die Hauptreaktion abgeflaut war, wurde über Nacht bei etwa 18° stehen gelassen und dann im Wasserstrahlvakuum destilliert. Anfangs ging ein Vorlauf über, sodann folgte die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bei 64—68° und 9 mm. Im Kolben blieb ein Rückstand von etwa 6 g, der z. Tl. bei 70—100° überging, z. Tl. höher destillierte. Nun wurde die Hauptmenge, welche 79 g wog, noch einmal fraktioniert, wobei fast alles bei 64—66° und 8.5 mm siedete. R. Wegscheider und E. Späth hatten den Siedepunkt dieser Verbindung zu 74—75° und 14 mm bestimmt, während A. Kirrmann bei 13 mm 64° bzw. bei 12 mm 65° angibt, was etwas zu tief ist.

Die Bestimmung der Mol.-Refraktion ergab den bereits von A. Kirrmann ermittelten Wert. Wir fanden: n_D^{20} : 1.451, d_4^{20} : 1.083. M_D gef. 36.92, M_D ber. 35.97.

Bei der Hydrolyse dieser Verbindung wurde die Bildung von reichlichen Mengen Crotonaldehyd nachgewiesen.

Übergießt man 1 ccm der Additionsverbindung mit 20 ccm Wasser, das die Temperatur 18° besitzt, so erfolgt bei öfterem Umschwenken nach etwa 10 Min. fast völlige Lösung, und es tritt der charakteristische starke Geruch des Crotonaldehyds auf. Um den gebildeten Crotonaldehyd, der ja bekanntlich leicht autoxydierbar ist, einigermaßen quantitativ zu bestimmen, haben wir die Zersetzung in einer geeigneten Apparatur vorgenommen. Es lag ein Schlifffdestillationsapparat vor, der ein Einleitungsrohr und einen Tropftrichter besaß, an den vier Waschflaschen, die mit einer ausreichenden Menge von Semicarbazid-acetat beschickt waren, angeschlossen wurden. Nun wurde 1 ccm des Additionsproduktes in den Destillationskolben eingefüllt und die in der Apparatur befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt, sodann wurden durch den Tropftrichter 20 ccm Wasser zufließen gelassen und durch Umschwenken die Verbindung in Lösung gebracht. Jetzt wurde an der letzten Waschflasche gelinde gesaugt, fortwährend N_2 in langsamem Strom durch die Apparatur geleitet und so der gebildete Aldehyd ohne jede Erwärmung in die Waschflaschen übergetrieben, wo er durch seine rasch verlaufende Umsetzung mit Semicarbazid-acetat als Semicarbazon zur Abscheidung gelangte. Nach

2-stdg. Durchleiten wurde unterbrochen, das ausgeschiedene Semicarbazon abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute war 0.610 g, das sind 65.9% der ber. Menge, der Schmelzpunkt lag bei 188—189°. Durch Umlösen aus Methylalkohol und Wasser wurde er auf 196—197° erhöht. Das aus Crotonaldehyd dargestellte Semicarbazon schmolz bei der gleichen Temperatur und gab im Gemisch mit dem erhaltenen Semicarbazon keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

4.900 mg Sbst.: 8.480 mg CO₂, 3.170 mg H₂O.

C₇H₉ON₃. Ber. C 47.21, H 7.14. Gef. C 47.20, H 7.24.

Um festzustellen, ob das Rohprodukt des Semicarbazons des durch Hydrolyse des [α -Chlor-crotyl]-acetates gebildeten Aldehyds Chlor enthält, was mit Rücksicht auf die Annahme von A. Kirmann möglich gewesen wäre, wurde das Additionsprodukt von Acetylchlorid an Crotonaldehyd mit Wasser zersetzt und direkt mit Semicarbazid-acetat zur Reaktion gebracht. Die hierbei erhaltene Fällung schmolz wesentlich tiefer als das aus dem übergetriebenen Aldehyd gewonnene Produkt und enthielt demnach Verunreinigungen. Bei der Bestimmung nach Carius konnte Chlor nur in Spuren nachgewiesen werden.

Um zu sehen, wie groß die Ausbeute an Crotonaldehyd-semicarbazon ist, wenn man reinen Crotonaldehyd in der vorher beschriebenen Apparatur zur Bestimmung einsetzt, haben wir 1 ccm, d. s. 0.85 g Crotonaldehyd in der genannten Art auf Semicarbazon verarbeitet und 61.4% der ber. Menge an Crotonaldehydsemicarbazon erhalten. Trotz der Sorgfalt, mit der diese Versuche durchgeführt wurden, waren die erzielten Werte nur einigermäßen genau und zeigten, daß der eingesetzte Crotonaldehyd nach der beschriebenen Weise nicht quantitativ bestimmt werden kann. Wahrscheinlich spielen hier Löslichkeit des Reaktionsproduktes, leichte Autoxydation des Aldehyds und andere Einflüsse eine Rolle.

Ozonisation des [α -Chlor-crotyl]-acetates.

0.5 ccm (= 0.541 g) der frisch im Vak. destillierten Verbindung wurden in 10 ccm Äthylchlorid, das vollkommen rein vorlag, gelöst und 4 l Sauerstoff, der 5.5% Ozon enthielt, im Laufe von 20 Min. durchgeleitet. Während der Ozonisation wurde die Lösung mit Eis-Kochsalzgemisch energisch gekühlt. Die ozonisierte Flüssigkeit wurde nun in eine Schlifffdestillationsapparatur gegeben und das Lösungsmittel bei 15—20° verdampfen gelassen. Der verbliebene Rückstand wurde mit 100 ccm sauerstofffreiem Wasser, 0.24 g Zinkstaub, 4 mg Hydrochinon und 3 mg Silbernitrat versetzt. An dem absteigenden Kühler des Apparates war eine Lösung von 1.022 g Dimedon (Dimethyldihydro-resorcin) in 255 ccm Wasser angeschaltet, um den gebildeten Aldehyd aufzunehmen. Nun wurde durch die Apparatur Stickstoff geleitet, bis die Luft verdrängt war, sodann die wäßr. Lösung, in der sich das Ozonid befand, 10 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, um die Zersetzung dieses Stoffes herbeizuführen, und dann langsam unter ständigem Durchleiten von Stickstoff überdestilliert. Nachdem der Hauptteil der Flüssigkeit schon weitgehend überdestilliert war, wurden noch 30 ccm Wasser hinzugegeben und wieder übergetrieben. Im Destillat trat nach einiger Zeit eine Fällung auf, die nach 24 Stdn. abgesaugt wurde. Ausb. 0.244 g, das sind 21.9% der ber.

Menge an dem zu erwartenden Dimedon-Kondensationsprodukt des Acetaldehyds. Die Verbindung war ziemlich rein. Sie schmolz nach erfolgter Hochvakuumsublimation, u. U. Umlösen aus Methylalkohol + Wasser, bei 142° und gab im Gemisch mit dem aus Acetaldehyd und Dimedon bereiteten Produkt von dem gleichen Schmelzpunkt keine Erniedrigung desselben.

Zum Vergleich wurde die Ozonisation des Crotonaldehyd-diacetates durchgeführt. Die Ausbeuten bei der Darstellung dieser Verbindung konnten wir gegenüber den früheren Angaben noch wesentlich verbessern.

Es wurden 35 g (= 41 ccm) frisch destillierter Crotonaldehyd mit 78.1 g (= 71 ccm) Essigsäureanhydrid, das 5 Tropfen Schwefelsäure der Dichte 1.84 enthielt, vermischt. Es trat sogleich eine lebhaftere Erwärmung auf, die durch Kühlen an der Wasserleitung gemildert wurde. Nach 34-stdg. Stehenlassen wurde zur Abbindung der Schwefelsäure mit 0.6 g gepulvertem, wasserfreiem Natriumacetat versetzt und das Reaktionsprodukt bei 8.5 mm destilliert. Anfangs ging ein Vorlauf über, bei 87—90° folgte die gesuchte Verbindung, die in einer Ausbeute von 74 g (d. s. 86% der ber. Menge) erhalten wurde. Bei der neuerlichen Destillation siedete sie konstant bei 89—90°. Die Ausbeute im vorliegenden Falle war deshalb besonders gut, weil hier die Entfernung der Schwefelsäure durch Schütteln mit Wasser vermieden wurde. Auch bei der Darstellung anderer flüssiger Aldehyd-diacetate wird sich die beschriebene Methode voraussichtlich bewähren.

0.50 ccm = 0.562 g frisch destilliertes Crotonaldehyd-diacetat wurden in 10 ccm reinstem Äthylchlorid gelöst und in ähnlicher Weise, wie früher beschrieben, mit 3.5 l Sauerstoff, der 5.5 Volumprocente O₃ enthielt, unter Eis-Kochsalz-Kühlung behandelt. Das Ozonid wurde in 100 ccm luftfreiem Wasser bei Anwesenheit von 0.196 g Zinkstaub, 3 mg AgNO₃ und 8 mg Hydrochinon wie vorher zersetzt. Die gebildeten Spaltprodukte wurden in eine Lösung von 1 g Dimedon in 250 ccm sauerstoff-freiem Wasser geleitet, wobei 0.380 g des Acetaldehyd-Dimedon-Kondensationsproduktes, das sind 38% der Theorie, erhalten wurden.

[α -Chlor-*n*-butyl]-acetat.

25 g frisch destillierten *n*-Butyraldehyd ließ man mit 28.6 g reinem Acetylchlorid unter Wasserausschluß reagieren, wobei derart gekühlt wurde, daß die Temperatur nicht über 30° stieg. Nachdem die Reaktion in der Hauptsache abgeflaut war, wurde noch 12 Stdn. stehen gelassen. Nun wurde im Vak. destilliert, wobei zunächst ein Vorlauf übergang. Die erwartete Verbindung destillierte bei 10.5 mm und 55—56° als farbloses Öl in einer Ausbeute von 35.7 g = 68.2% der Theorie. Bei der neuerlichen Destillation siedete die Verbindung noch etwas tiefer, nämlich bei 9.5 mm und 51—52°. d_4^{20} 1.039, n_D^{20} : 1.4198. M_D gef. 36.650, M_D ber. 36.429.

0.3092 g Sbst.: 0.2875 g AgCl.

C₄H₁₁O₂Cl. Ber. Cl 23.55. Gef. Cl 23.00.