

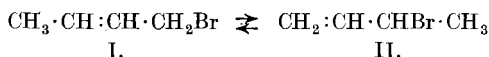
## 61. Hans Herloff Inhoffen, Ferdinand Bohlmann und Erich Reinefeld: Über Grignard-Reaktionen mit „Crotylbromid“.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 2. April 1949.)

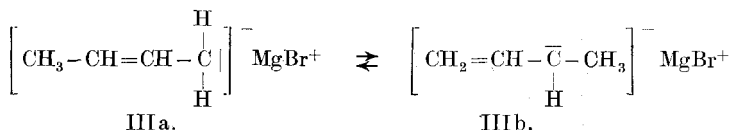
Die Grignard-Verbindung aus „Crotylbromid“ ließ sich mit Orthoameisensäureester und Paraformaldehyd umsetzen. Obwohl die Grignard-Verbindung ein Gemisch darstellt, wurden einheitliche Reaktionsprodukte erhalten.

„Crotylbromid“ ist am besten zugänglich durch Bromwasserstoffanlagerung an Butadien<sup>1</sup>). Hierbei entsteht ein Gemisch der beiden Butenylbromide<sup>2</sup>), wobei es offen bleibt, ob gleichzeitig 1.2- und 1.4-Addition oder nach einheitlicher Addition Allylumlagerung stattfindet.



Benutzt man die entsprechenden Alkohole, Crotylalkohol oder Methylvinyl-carbinol, als Ausgangsmaterial, so erhält man, wie schon Young<sup>3</sup>) zeigen konnte, stets wieder das Gemisch der Bromide I und II. Es hat sich herausgestellt, daß auch die einheitlichen Bromide außerordentlich leicht ineinander umgelagert werden. Schon bei Zimmertemperatur stellt sich langsam ein Gleichgewicht ein<sup>2</sup>).

Young<sup>4</sup>) hat weiterhin festgestellt, daß beim Umsatz der Bromide mit Magnesium jedesmal ein Gemisch der Grignard-Verbindungen IIIa und IIIb von gleicher prozentualer Zusammensetzung entsteht:



Zu diesem Ergebnis kam Young durch Zersetzen der Grignard-Verbindungen mit Wasser; wobei er stets das gleiche Gemisch der entsprechenden Butene erhielt, die er als Dibromide identifizierte. Offenbar handelt es sich hier um Mesomerie zwischen den beiden Formen IIIa und IIIb. Es erübrigt sich daher, bei Benutzung von Butenylbromiden für Grignard-Reaktionen von den nur schwierig zu erhaltenden einheitlichen Halogeniden auszugehen.

Die Umsetzung des „Crotylbromids“ mit Magnesium erfordert besondere Reaktionsbedingungen. Wie schon Young<sup>4</sup>) festgestellt hat, neigen diese Bromide – noch mehr als Allylbromid – zu Wurtzischen Reaktionen. Ein derartiger Verlauf ist bei Anwendung normaler Versuchsbedingungen bei weitem die Hauptreaktion. Die Grignard-Verbindung entsteht nur bei starker Ver-

<sup>1</sup>) F. Voigt, Journ. prakt. Chem. [2] **151**, 307 [1938].

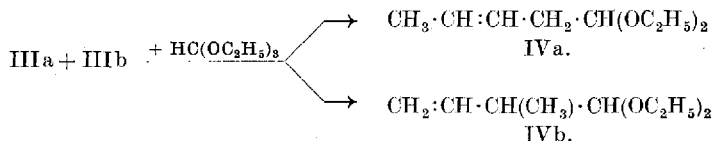
<sup>2</sup>) W. G. Young, A. Ballou u. K. Nozaki, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 3070 [1939].

<sup>3</sup>) W. G. Young u. J. F. Lane, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2051 [1937].

<sup>4</sup>) W. G. Young, A. N. Prater u. S. Winstein, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4908 [1933]; **58**, 104 [1936].

dünnung des Bromids und einem Überschuß an frisch gefeiltten Magnesiumspänen. Auf diese Weise erhält man Ausbeuten von 65–75% an metallorganischer Verbindung, die durch Titration leicht zu bestimmen sind.

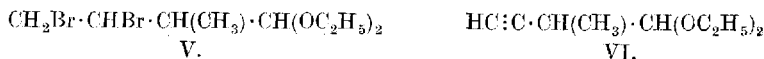
Da uns in anderem Zusammenhang Aldehyde und Alkohole mit 5 C-Atomen interessierten, haben wir das „Crotylmagnesiumbromid“ zunächst mit Orthoameisensäureester umgesetzt. Diese Reaktion müßte zu dem Gemisch der Acetale IVa und IVb führen:



Wir haben in guten Ausbeuten ein Produkt (IVb) vom Sdp. 145–155° erhalten. Trotz weitgehender Fraktionierung ließ sich aus allen Teilen lediglich ein Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 219–220° isolieren. Auch aus den Mutterlaugen wurde nur das eine Krystallisat erhalten. Das große Siedepunktintervall wird durch geringe Mengen nicht umgesetzten Orthoameisensäureesters bedingt. Offenbar ist tatsächlich nur eines der beiden möglichen Reaktionsprodukte entstanden. Zum Konstitutionsbeweis haben wir das Acetal ozonisiert. Es entstand in guter Ausbeute Formaldehyd, der als Dimedon-Derivat (Schmp. 190°) identifiziert werden konnte. Durch Hydrierung ließ sich das entsprechende gesättigte Acetal erhalten; es lieferte ein Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 126°. Beim Vorliegen des Acetals IVa wäre *n*-Valeraldehyddinitrophenylhydrazon zu erwarten; dieses schmilzt aber bei 98°<sup>5)</sup>. Unserem Acetal müssen wir somit die Konstitution IVb zuordnen.

Als Erklärung für den einheitlichen Reaktionsverlauf möchten wir annehmen, daß sich, bedingt durch den langsamen Umsatz mit Orthoameisensäureester, das Gleichgewicht der beiden mesomeren Grignard-Verbindungen dauernd neu einstellen kann, wobei offenbar die Form b die reaktionsfähigere darstellt und laufend aus dem Gleichgewicht herausgenommen wird. Auf diese Weise erhält man schließlich nur ein Reaktionsprodukt (IVb).

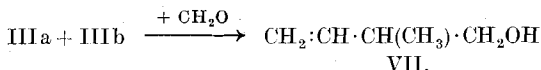
Der Versuch, dieses Acetal in die entsprechende Acetylen-Verbindung überzuführen, scheiterte. Es wurde zunächst das Dibromid V dargestellt. Durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff sollte hieraus das Acetylenacetal VI entstehen.



Jedoch haben wir, selbst unter sehr energischen Bedingungen – Auftropfen auf geschmolzenes Alkali bei 200° –, nur ein Mol. Bromwasserstoff abspalten können. Es entsteht ein Gemisch von Monobromiden, das wir nicht näher untersucht haben.

<sup>5)</sup> C. F. Allen, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2955 [1930].

Weiterhin haben wir „Crotylmagnesiumbromid“ mit Paraformaldehyd umgesetzt. Auch hier scheint die Reaktion einheitlich nach folgendem Schema zu verlaufen:



Jedenfalls konnte auch in diesem Fall nur ein Alkohol isoliert werden, der  $10^\circ$  tiefer siedet, als das bekannte Penten-(3)-ol-(1)<sup>6)</sup>. Wir möchten daher dem entstandenen Alkohol die Konstitution VII zuerteilen. Mit  $\beta$ -Anthrachinon-carbonsäurechlorid haben wir einen einheitlichen Ester vom Schmp.  $99^\circ$  erhalten. Da auch Paraformaldehyd nur sehr langsam reagiert, gilt dieselbe Deutung für den einheitlichen Verlauf der Umsetzung wie beim Acetal IV.

Es scheint also, daß „Crotylmagnesiumbromid“ nur bei sehr rasch verlaufenden Reaktionen, z. B. beim Umsatz mit Wasser, verschiedene Reaktionsprodukte liefert.

### Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-buten-(3)-al-diäthylacetal (IVb): 37 g frisch gefeilte Magnesiumspäne wurden mit 250 cem absol. Äther bedeckt und unter kräftigem Rühren im Verlauf von 6 Stdn. mit 63 g „Crotylbromid“ in 350 cem absol. Äther versetzt, ohne daß dabei der Äther zum Sieden kam. Die erhaltene Grignard-Lösung wurde vom überschüssigen Magnesium abdekantiert und durch Titration eines aliquoten Teiles der Lösung der Gehalt bestimmt; Ausb. 65–75%.

Zu dieser Lösung wurden unter Rühren innerhalb 24 Stdn. 48 g Orthoameisensäure-äthylester in 100 cem absol. Äther getropft. Am nächsten Tage wurde noch 5 Stdn. gekocht und nach dem Erkalten mit gesätt. Ammoniumacetat-Lösung zersetzt. Man trennte die Ätherschicht ab und ätherte die wäßr. Schicht noch 2 mal aus; die vereinigten Ätherlösungen wurden mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers über eine kleine Kolonne wurde der Rückstand destilliert. Die Fraktion vom Sdp.  $145\text{--}155^\circ$  ließ sich in folgende Fraktionen aufteilen:

1. Fraktion: Sdp. $143\text{--}148^\circ$ .....	15 g
2. Fraktion: Sdp. $148\text{--}152^\circ$ .....	11 g
3. Fraktion: Sdp. $152\text{--}156^\circ$ .....	9 g

Gesamtausbeute ..... 35 g (73% d.Th.).

Dinitrophenylhydrazon des Acetals IVb: Je 0.5 g Acetal der obigen drei Fraktionen wurden mit 0.6 g Dinitrophenylhydrazin in 30 cem Alkohol und 1.2 cem Salzsäure 2 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt man rote Nadeln, die aus Essigester mehrere Male umkristallisiert wurden; Schmp.  $219\text{--}220^\circ$ . Aus allen Fraktionen wurde das gleiche Produkt erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$  (264.2) Ber. C 50.00 H 4.57 N 21.20 Gef. C 50.03 H 4.15 N 20.45.

Ozonisierung des Acetals IVb: 2 g Acetal wurden in 20 cem Essigester gelöst und unter Kühlung 2 Stdn. mit Ozon behandelt. Die Ozonid-Lösung wurde mit 20 cem Wasser 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und aus dem wäßr. Auszug mit Dimedon der Formaldehyd gefällt. Aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp.  $190^\circ$ ; mit einem Vergleichspräparat der Formaldehyd-Dimedon-Verbindung ergab sich keine Schmp.-Erniedrigung.

Hydrierung des Acetals IVb: 430.8 mg Acetal wurden mit 100 mg Palladium-Kohle (4-proz.) in 30 cem Alkohol hydriert. Es wurden 59 cem Wasserstoff aufgenommen (ber. 61 cem). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit 0.6 g Dinitrophenylhydrazin und 1.2 cem Salzsäure 2 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten wurden gelbbraune Nadeln des Dinitrophenylhydrazons der hydrierten Verbindung erhalten, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol bei  $126^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (266.2) Ber. C 49.61 H 5.42 Gef. C 48.96 H 5.58.

2-Methyl-buten-(3)-ol-(1) (VII): Aus 34 g Magnesium und 62 g „Crotylbromid“ in 500 cem absol. Äther wurde wie oben eine Grignard-Lösung bereitet. Nach dem Ab-

<sup>6)</sup> G. Goethals, Naturwiss. Tijdschr. **19**, 184 [1938] (C. **1938** II, 296).

dekantieren von unverbrauchtem Magnesium wurde mit 10 g Paraformaldehyd versetzt und 3 Tage gekocht, wobei zum Schluß der Äther langsam abgedampft wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert.

Die neutral gewaschene Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Nach einem Verlauf siedete das Hauptprodukt bei 125–128°; Ausb. 15 g = 38% der Theorie. Der Rückstand siedete sehr hoch (200°).

$\beta$ -Anthrachinon-carbonsäureester von VII: 1.5 g des Alkohols VII wurden in 1 cm Benzol und 1 cm Pyridin gelöst, mit 0.5 g Anthrachinon-carbonsäurechlorid in 4 cm Benzol versetzt und die Mischung 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit 3 cm Wasser kurze Zeit zur Zerlegung überschüss. Säurechlorids erwärmt, nach Erkalten in 5-proz. Schwefelsäure eingegossen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 0.7 g, erstarrte kristallin; aus Aceton Schmp. 99°.

$C_{20}H_{17}O_4$  (321.3) Ber. C 74.75 H 5.33 Gef. C 74.77 H 5.34.

## 62. Alfred Max Paquin: Über die Umsetzung von primären Aminen mit aliphatischen Aldehyden\*).

(Eingegangen aus Frankfurt/M. am 2. Februar 1949.)

Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol primärem Amin in 2 Mol technischen aliphatischen Aldehyd besteht das sich bildende Reaktionsgemisch zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus der Schiffischen Base (Azomethin) des vorgelegten Aldehyds, während etwa  $\frac{2}{3}$  die Schiffische Base des ungesättigten Aldehyds darstellen, welcher nach erfolgter Aldolkondensation des Aldehyds durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Es konnte die Schiffische Base eines Aldehyds mit 16 C-Atomen isoliert werden, welcher aus Butyraldehyd durch zweimalige Aldolkondensation mit anschließender Wasserabspaltung entstanden war. Oxäthylamin reagiert analog, jedoch lagern sich die hochviscosen kettenförmigen wasserlöslichen Oxyverbindungen bei der Destillation zu den niedrigviscosen wasserunlöslichen Oxazolidinen um, welche ihrerseits mittels verdünnter Säuren wieder in die wasserlösliche Kettenform übergehen. Mit Formaldehyd entsteht das hochviscose Trioxäthyl-triazin, welches sich bei der Destillation reversibel zu dem dünnflüssigen Oxazolidin depolymerisiert.

Die folgenden Untersuchungen haben sich aus Arbeiten zur Herstellung neuer Triazine aus Harnstoff<sup>1)</sup> und Sulfamid<sup>2)</sup> durch die Umsetzung mit Aldehyden und primären Aminen entwickelt. Es war beobachtet worden, daß in Fällen, in denen die Triazinausbeuten schlecht waren, Verbindungen von Aldehyden mit Aminen entstanden waren, die von den erwarteten Schiffischen Basen abwichen.

\*) Vorliegende Untersuchungen wurden in ihren Anfängen als durch den Verfasser selbständig aufgenommene und mit wiederholten Unterbrechungen betriebene Nebenarbeit in der früheren I.G.-Farbenindustrie, Werk Höchst, in den Jahren 1943–1944 durchgeführt und mußten infolge seines plötzlichen Ausscheidens wegen äußerer Umstände im Juli 1944 abgebrochen werden. Da die heutigen Farbwerke Höchst sich an den diesbezüglichen, im dortigen Werk ausgeführten, unzusammenhängenden und ergebnislosen Vorarbeiten desinteressiert und dem Verfasser auf seinen Antrag hin genehmigt haben, dieselben zu veröffentlichen, hat er diese Untersuchungen in unabhängiger Arbeit fortgesetzt, wobei er dann in den Jahren 1947–1948 zu den hier veröffentlichten Ergebnissen und Erkenntnissen gelangt ist. — Da nicht alle Arbeitsnotizen mehr zur Verfügung stehen, können in einzelnen Fällen gewisse Versuche und Daten hier nicht mitgeteilt werden.

<sup>1)</sup> A. M. Paquin, *Angew. Chem.* **60**, 267 [1948].

<sup>2)</sup> A. M. Paquin, *Angew. Chem.* **60**, 316 [1948].