

## EKKEHARD WINTERFELDT

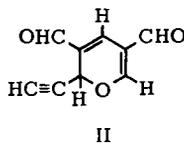
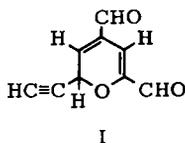
Additionen an die Dreifachbindung, II<sup>1)</sup>

## Die „Trimerisierung“ des Propargylaldehyds

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 10. Januar 1964)

Die Struktur des sogenannten „Trimeren“ des Propargylaldehyds wird aus den spektralen Daten und den Reaktionen der Verbindung als 4-Äthynyl-3.5-diformyl-4*H*-pyran (III) ermittelt und durch eine Synthese des Tetrahydroprodukts bewiesen.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Einwirkung tertiärer Basen auf durch Carbonylgruppen aktivierte Dreifachbindungen untersuchten wir die von F. WILLE und L. SAFFER<sup>2)</sup> aufgefundene Reaktion des Propargylaldehyds mit tertiären Aminen. Bei der Einwirkung schwacher tertiärer Basen oder von Piperidinacetat bei tiefer Temperatur in einem organischen Lösungsmittel wurde eine kristalline Substanz isoliert, der nach Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse die Summenformel C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> zukommt. F. WILLE<sup>2)</sup> erkannte bereits, daß in der Verbindung zwei Formylgruppen, eine endständige Acetylengruppiierung und ein Enoläther vorliegen. Die Substanz wird außerdem sehr rasch durch Alkali zu C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> hydrolysiert. Von F. WILLE wurden die Strukturen I und II für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> vorgeschlagen, die beide einem Trimerisierungsprodukt entsprechen.

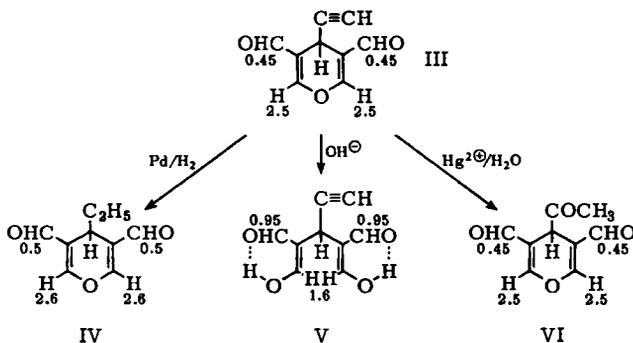


Beim Nacharbeiten ließ sich eine kristalline Verbindung isolieren, die mit dem von F. WILLE beschriebenen Produkt identisch ist. Das IR-Spektrum zeigt neben einer starken Bande bei 3310 und der Carbonylbande bei 1700/cm intensive Enolätherbanden bei 1620 und 1200/cm. Das NMR-Spektrum<sup>3)</sup> der Verbindung ist jedoch mit I oder II nicht in Einklang zu bringen. Sowohl in CDCl<sub>3</sub> als auch in Acetonitril erhält man je ein Signal für 2 identische Enolätherprotonen bei 2.45 (2) und 2 identische Aldehydprotonen bei 0.45 (2), die beide als scharfe Singulets erscheinen. Das Dublett eines tertiären Protons bei 5.7 (1) und das endständige Acetylenproton bei einem τ-Wert von 7.84 (1) zeigen mit  $J = 2.3$  Hz eine Kopplungskonstante, wie man sie bei Kopplung über die Dreifachbindung hinweg zu erwarten hat. Mit diesen Ergebnissen am besten vereinbar ist die Struktur III, wobei die Zahlen die τ-Werte bedeuten.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: E. WINTERFELDT, Chem. Ber. 97, 1952 [1964], vorstehend.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 568, 34 [1950].

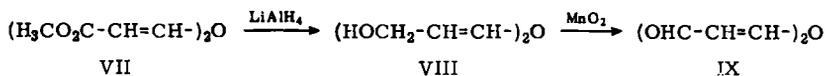
<sup>3)</sup> Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 aufgenommen, die τ-Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. In Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen.



In den NMR-Spektren der drei Derivate IV, V und VI, die durch Hydrierung<sup>4)</sup>, alkalische Hydrolyse und mit Quecksilber-Ionen katalysierte Hydratisierung gebildet werden und von denen V schon von F. WILLE beschrieben wird, findet sich diese Annahme bestätigt. Die Richtigkeit der Zuordnung der Enoläther- und der Aldehyd-Protonen geht eindeutig aus den im Formelschema angegebenen  $\tau$ -Werten hervor. Die Titration von V zeigt das Vorliegen einer zweibasigen Säure.

Trifft nun Struktur III zu, so muß man für deren Bildung zunächst Addition von Wasser an 2 Moll. Propargylaldehyd und anschließende Kondensation mit einem weiteren Aldehyd unter Wasserabspaltung annehmen. Es wurde daher das Experiment unter peinlichem Wasserausschluß mit mehrfach sublimiertem Piperidinacetat wiederholt; selbst nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur wird kein Kondensationsprodukt gebildet.

Da bei der Reaktion des Propiolsäureesters mit tertiären Aminen die glatte Bildung des Diesters VII selbst mit Spuren von Wasser beobachtet worden war<sup>1)</sup>, schien es nicht ausgeschlossen, daß sich bei der Propargylaldehyd-Trimerisierung zunächst der Dialdehyd IX bildet, der dann mit einem weiteren Mol. Propargylaldehyd unter Wasserabspaltung kondensiert. Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde der Diester VII mit Lithiumalanat zum Diol VIII reduziert, das mit Mangandioxyd glatt zum Dialdehyd IX oxydiert werden kann.



Setzt man nun diesen Dialdehyd unter den Kondensationsbedingungen mit Propargylaldehyd um, so kann selbst bei längerem Stehenlassen der Dialdehyd völlig unverändert zurückgewonnen werden.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß sich zunächst aus dem Propargylaldehyd durch Wasseraddition Malondialdehyd bildet, der dann durch noch vorhandenen

<sup>4)</sup> Bei der Hydrierung zeigt sich übrigens, daß das von F. WILLE angegebene Dihydroprodukt vom Schmp. 74–80° tatsächlich ein Gemisch von Dihydroprodukt, Tetrahydroprodukt und Ausgangsmaterial ist. Die entsprechenden Signale können im NMR-Spektrum des Dihydroprodukts aufgefunden werden.

Propargylaldehyd in der für  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen bekannten Weise abgefangen wird. Das dabei auftretende Produkt V cyclisiert dann leicht zu III.

Bereits R. HÜTTEL<sup>5)</sup> beschrieb das Dinatriumsalz einer Säure, das aus Propargylaldehyd in wäßrig-alkalischem Aceton entsteht und aus dem sich durch Ansäuern eine kristalline Säure der Summenformel  $C_9H_8O_4$  bildet. Eine Nachprüfung zeigt, daß diese Verbindung mit V identisch ist. Die Cyclisierung zu III wird in diesem Falle durch das alkalische Milieu verhindert.

Bei dieser Bildungsweise sollte es möglich sein, den Propargylaldehyd durch einen anderen Aldehyd zu ersetzen, der in großem Überschuß vorhanden ist. Wiederholt man das Experiment in Propionaldehyd als Lösungsmittel, so wird erwartungsgemäß nur die Tetrahydroverbindung IV als einziges Reaktionsprodukt isoliert. Die Synthese von IV gelang auch aus Malondialdehyd und Propionaldehyd. Der aus 1.1.3-Trimethoxy-3-äthoxy-propan<sup>6)</sup> in schwach saurer wäßriger Emulsion erhaltene Malondialdehyd wurde in neutraler Lösung mit einer Dioxanlösung von Propionaldehyd versetzt. Nach 12 Std. bei Raumtemperatur erhält man eine kristalline Verbindung, die sich mit IV als identisch erweist. Damit ist sowohl die Bildungsweise als auch die Struktur des „trimeren“ Propargylaldehyds geklärt.

Herrn Prof. Dr. F. BOHLMANN bin ich für viele wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen, sowie die stete Förderung dieser Arbeit sehr dankbar. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für eine Sachspende.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform mit dem Beckman-Recording-Spectrophotometer Modell IR 4 und die UV-Spektren in Äther im Beckman DK I gemessen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen. Für die Chromatographien wurde annähernd neutrales Aluminiumoxyd (Guilini) benutzt. Die Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. FAASS durchgeführt.

Die Darstellung des Trimeren III (*4-Äthynyl-3.5-diformyl-4 H-pyran*) erfolgte nach der von F. WILLE und L. SAFFER<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift.

#### *4-Äthyl-3.5-diformyl-4 H-pyran (IV)*

a) *Durch Hydrierung des Trimeren III*: 200 mg III löste man in 30 ccm Essigester und hydrierte nach Zugabe von 30 mg Pd/BaSO<sub>4</sub> bis zur Aufnahme von 2 Mol-Äquiv. Wasserstoff. Nach Filtrieren und Eindampfen erhielt man 180 mg farblose Kristalle, aus Äther Schmp. 103°, Ausb. 90% d. Th. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  290 m $\mu$  ( $\epsilon = 5200$ ), IR-Spektrum: —CHO 2740, —CO— 1700, —CH=CH—O— 1620 und 1170/cm.

$C_9H_{10}O_3$  (166.1) Ber. C 65.11 H 6.07 Gef. C 65.08 H 6.11

b) *Durch Trimerisierung in Propionaldehyd*: 500 mg Propargylaldehyd wurden in 3 ccm Propionaldehyd bei 0° mit 1.0 g Piperidinacetat versetzt, anschließend wurde noch 1 Tropfen N-Methyl-morpholin zugegeben und dann 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1680 [1941].

<sup>6)</sup> Diese Verbindung wurde freundlicherweise von den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle noch einmal bestens gedankt sei.

dem Eindampfen destillierte man i. Hochvak. und erhielt bei 120°/0.01 Torr 2.0 g eines blaßgelben Öls, das beim Erkalten kristallisierte. Ausb. 40% d. Th., Daten wie unter a).

c) *Aus Mulondialdehyd*: 3.00 g 1.1.3-Trimethoxy-3-äthoxy-propan<sup>6)</sup> erhitzte man in 100 ccm 2-proz. Oxalsäure-Lösung 15 Min. auf dem Wasserbad. Nach 5 Min. bei Raumtemperatur wurde bei 0° mit verd. Natronlauge neutralisiert; anschließend engte man auf 50 ccm ein und versetzte unter Rühren mit 5.0 g Propionaldehyd. Nach 24 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wurde angesäuert, erschöpfend mit Äther extrahiert und eingedampft. Nach Destillation im Kugelrohr (s. o.) erhielt man 700 mg Kristalle. Ausb. 54% d. Th.

3.5-Diformyl-4-acetyl-4H-pyran (VI): 1.50 g III wurden in 70 ccm Eisessig mit 400 mg Quecksilber(II)-acetat und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Man rührte 12 Stdn. bei Raumtemperatur, goß dann in Wasser ein und extrahierte mehrfach mit Äther. Nach dem Eindampfen erhielt man 300 mg des kristallinen Ketons VI. Ausb. 18% d. Th., Schmp. 49° (aus Aceton/Äther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  282 m $\mu$  ( $\epsilon = 4520$ ), IR-Spektrum: —CHO 2750, —CO— 1730, 1700, —CH=CH—O— 1610/cm.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub> (179.1) Ber. C 60.35 H 3.94 Gef. C 59.95 H 4.5

3.3'-Oxy-diacrolein (IX): 1.90 g des Diesters VII<sup>1)</sup> löste man in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran und versetzte bei 0° langsam mit 500 mg Lithiumalanat. Man rührte 15 Stdn. bei Raumtemperatur, zersetzte anschließend mit starker Natronlauge, dekantierte das Tetrahydrofuran vom ausgefallenen Niederschlag, nahm nach Abdampfen des Lösungsmittels in wenig Wasser auf, schüttelte Nebenprodukte mit Äther aus und dampfte das Wasser ein. Den Rückstand destillierte man im Kugelrohr und erhielt bei 120°/0.01 Torr 200 mg des Diols VIII. Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 107°.

100 mg des Diols VIII löste man in 5 ccm Aceton und schüttelte nach Zugabe von 1.50 g Mangandioxyd 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren dampfte man ein, sublimierte i. Hochvak. und erhielt 80 mg des Dialdehyds IX. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 97° (aus Äther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 228.5 (13150), 268 (33500), 278.5 m $\mu$  (28400); IR-Spektrum: —CHO 2750 und 1700, —CH=CH—O— 1600 und 1100/cm; NMR-Spektrum: 2 Aldehydprotonen mit  $\tau = 0.25$  (Dublett,  $J = 7$ ), 4 Olefinprotonen mit  $\tau = 3.1$  (Multiplett).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (126.1) Ber. C 57.14 H 4.8 Gef. C 56.52 H 4.9