

Annerose Losse

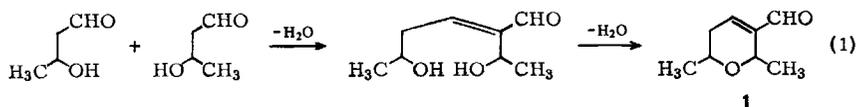
## Über den dimeren Crotonaldehyd

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 31. Oktober 1966)

Bei der sauer oder basisch katalysierten Crotonaldehyd-Kondensation bildet sich neben dimerem Crotonaldehyd **1** ein Isomeres, das durch präparative Gaschromatographie isoliert und IR- und NMR-spektroskopisch als 2.4-Dimethyl-3-formyl-2.3-dihydro-pyran (**2**) identifiziert wurde.

Der durch Umsetzung des Crotonaldehyds in Gegenwart von anorganischen Säuren sich bildende dimere Crotonaldehyd wurde von *Delépine*<sup>1)</sup> als 2.6-Dimethyl-3-formyl-5.6-dihydro-pyran (**1**) erkannt. Nach *Bernhauer* und *Irrgang*<sup>2)</sup> führt diese Reaktion über Acetaldol.



Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus der Knoevenagel-Kondensation des Acetaldehyds und Crotonaldehyds benötigten wir eine Reihe von reinen Zwischenprodukten, unter anderem auch dimeren Crotonaldehyd, den wir nach *Bader*<sup>3)</sup> dargestellt und als Fraktion Sdp.<sub>18</sub> 86–88° und Fraktion Sdp.<sub>18</sub> 88–91° gaschromatographisch auf Reinheit geprüft haben.

Wie die Gaschromatogramme zeigten, findet sich in diesen Fraktionen neben dem dimeren Crotonaldehyd **1** (85 bzw. 68%)<sup>4)</sup> und einer kleinen Menge Dihydro-*o*-tolualdehyd (**2** bzw. 0%) eine dritte Verbindung **2** (13 bzw. 32%), die durch mehrmalige Fraktionierung sich zwar anreichern, aber nicht abtrennen läßt.

Durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen s. Versuchsteil) konnten beide Verbindungen rein isoliert und IR-spektroskopisch untersucht werden. Verbindung **2** zeigt wie der dimere Crotonaldehyd **1** die für den Dihydropyranring typische C–O–C-Gruppierung (Bande bei 1130/cm), sowie eine C=O-Bande bei 1690 und eine C=C-Valenzschwingung bei 1650/cm.

Daß es sich bei **2** um ein Isomeres des dimeren Crotonaldehyds handelt, zeigen die in der Tab. angeführten 2.4-Dinitro-phenylhydrazone.

<sup>1)</sup> *M. Delépine*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **150**, 394, 535 (1910); *M. Delépine* und *A. Horeau*, ebenda **206**, 27 (1938).

<sup>2)</sup> *K. Bernhauer* und *K. Irrgang*, Liebigs Ann. Chem. **525**, 58 (1936).

<sup>3)</sup> *F. E. Bader*, Helv. chim. Acta **36**, 225 (1953).

<sup>4)</sup> Die Prozentangabe (Gew.-%) wurde aus der gaschromatographischen Analyse nach der Flächenmethode *h*·*b*/2 ermittelt.

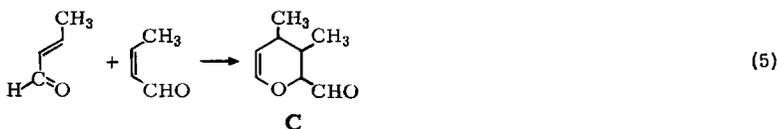
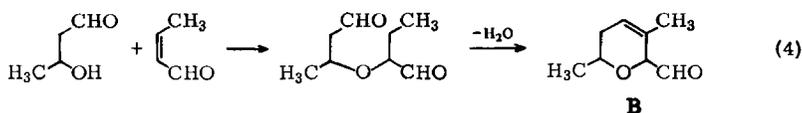
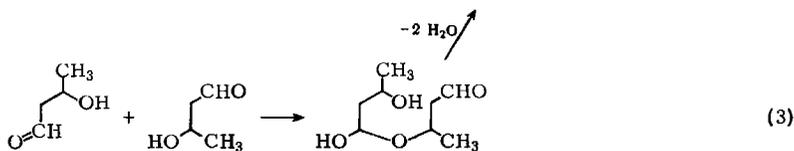
Der von *Bader*<sup>3)</sup> für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des dimeren Crotonaldehyds gefundene Schmelzpunkt von 167–168° erweist sich demnach als Misch-Schmelzpunkt der beiden nicht durch Kristallisation trennbaren Isomeren.

2,4-Dinitro-phenylhydrazone des dimeren Crotonaldehyds **1** und **2**

	C	H	N	Schmp. (aus Chloro- form)	<i>R<sub>F</sub></i> Schleicher-Schüll, 2043 b/Cyclo- hexan aufsteigend
$C_{14}H_{16}N_4O_5$ (320,3)	Ber. 52.49	5.03	17.49		
<b>1</b>	Gef. 52.40	5.13	17.32	180.5°	0.70
<b>2</b>	Gef. 52.65	5.19	17.55	204°	0.47

Bildungsmechanismus und Konstitution des dimeren Crotonaldehyds im Sinne eines durch Aldolreaktion (Schema 1) resultierenden 2,6-Dimethyl-3-formyl-5,6-dihydro-pyrans (**1**) darf als gesichert angesehen werden<sup>1,5)</sup>.

Für die Bildung seiner möglichen Isomeren **A**, **B** und **C** müssen prinzipiell folgende Reaktionswege in Betracht gezogen werden, d. h. eine Diensynthese (Schema 2 bzw. 5) oder eine Aldolreaktion (Schema 3 bzw. 4):



Die Entscheidung zwischen diesen Isomeren erlaubten die NMR-Spektren der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von **1** und **2**.

Im Gebiet der  $CH_3$ -Signale bei  $\tau = 8.3$ – $8.8$  ppm bei 60 MHz treten in beiden Fällen zwei Dubletts auf, die auf die Nachbarstellung von zwei  $CH_3$ -Gruppen zu je einem Proton hinweisen. Verbindung **B** mit nur einer protonennachbarständigen

<sup>5)</sup> *M. Delépine*, *Ann. Chimie* **10**, 5 (1955).

Methylgruppe scheidet damit aus. Da die chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppen des Dinitrophenylhydrazons von **2** fast identisch mit denen des 1-Dinitrophenylhydrazons sind, folgt, daß die für den dimeren Crotonaldehyd **1** typische Gruppierung  auch im Fall **2** vorliegen muß.

Für das isolierte Isomere des dimeren Crotonaldehyds muß daher die Konstitution **A** angenommen werden.

Wir fanden, daß sich 2,4-Dimethyl-3-formyl-2,3-dihydro-pyran (**2**) nicht nur nach *Delépine*<sup>1)</sup> in saurer Lösung, sondern auch unter den Bedingungen von *Kuhn* und *Hoffer*<sup>6)</sup> aus Acetaldehyd und Piperidinacetat bzw. aus Crotonaldehyd und Piperidinacetat bildet. Bei diesen basenkatalysierten Umsetzungen ergab Aldol als Ausgangsstoff beträchtliche Mengen von **2** neben dimeren Crotonaldehyd **1**, während der Anteil der beiden Verbindungen bei Crotonaldehyd als Ausgangsstoff nur sehr gering war.

Dieser Befund weist darauf hin, daß wahrscheinlich nicht eine Diensynthese ausgehend vom Crotonaldehyd stattfindet, sondern ein Aldolmechanismus vorliegen muß.

Die oben diskutierte Struktur **C**, deren Bildung ebenfalls einen Dienmechanismus erfordern würde, darf daher auch aus dieser Erwägung ausscheiden.

Der mögliche Aufbau eines isomeren dimeren Crotonaldehyds im Sinne Schema 5 wurde von *Alder*, *Offermanns* und *Rüden*<sup>7)</sup> diskutiert. Zur Überprüfung dieser Frage haben wir unter Bedingungen, bei denen die genannten Autoren einen Dienmechanismus postulieren, Crotonaldehyd 22 Stdn. bei 145° unter Zusatz von Hydrochinon umgesetzt und die maßgebende Fraktion Sdp.<sub>18</sub> 85–93° gaschromatographisch auf die beiden isomeren dimeren Crotonaldehyde **1** und **2** geprüft. Dabei waren jedoch außer einer Reihe von C<sub>8</sub>-Kondensationsprodukten des Crotonaldehyds keine nennenswerten Mengen dieser beiden Verbindungen nachweisbar, was bestätigt, daß Aldol als Ausgangsstoff oder das intermediäre Auftreten von Aldol für die beiden Dimerisationsverbindungen verantwortlich ist.

Über eine Anzahl anderer Reaktionsprodukte, die allgemein bei der Kondensation des Acetaldehyds und Crotonaldehyds entstehen, wird an anderer Stelle berichtet.

Herrn Prof. Dr. F. Wolf danke ich für die verständnisvolle Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. A. Kolbe aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle bin ich für die Ausführung der IR-Messungen und Herrn Dr. Engelhardt, Leiter der Arbeitsgruppe Physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, für die Aufnahme der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

a) *Dimerer Crotonaldehyd 1* wurde nach l. c.<sup>3)</sup> aus 200 g frisch unter CO<sub>2</sub> dest. *Crotonaldehyd* (Sdp.<sub>760</sub> 101–102°), 200 ccm konz. *Salzsäure* und 1000 ccm Wasser dargestellt.

Frakt. 1: Sdp.<sub>18</sub> 86–88°; Ausb. 28 g;  $n_D^{20}$  1.4822.

Frakt. 2: Sdp.<sub>18</sub> 88–91°; Ausb. 12 g;  $n_D^{20}$  1.4817.

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon von Frakt. 2*: Schmp. 168°<sup>3,8)</sup> (aus Äthanol).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (320.3) Ber. C 52.49 H 5.03 N 17.49 Gef. C 52.41 H 5.13 N 17.34

<sup>6)</sup> R. Kuhn und M. Hoffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1977 (1931).

<sup>7)</sup> K. Alder, H. Offermanns und E. Rüden, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 926 (1941).

Dieses 2,4-Dinitro-phenylhydrazon konnte an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule ( $80 \times 1.5$  cm) mit Chloroform/Äther in zwei Fraktionen aufgetrennt werden: 1-2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp.  $180.5^\circ$  und 2-2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp.  $204^\circ$ .

b) *Kondensation von Acetaldehyd mit Piperidinacetat*: 100 g frisch unter  $\text{CO}_2$  dest. Aldol, Sdp.<sub>20</sub>  $83^\circ$ , wurden 3 Std. mit 3 g Piperidin und 3 g Eisessig bei  $95^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre kondensiert. Nach Abdestillieren nicht umgesetzter Aldehyde wurden im Bereich Sdp.<sub>12</sub>  $58-120^\circ$  26 g der destillierbaren Verbindungen der Kondensation aufgefangen. Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen: Gerät Becker/Delft C-ASTGV; Säule 3 m, 4 mm Innendurchmesser, 25% Reoplex 400 auf Sterchamol 0.2–0.3 mm, Temp.  $135^\circ$ , 50 ccm  $\text{H}_2$ /Min.) ergab 11% dimeren Crotonaldehyd **1** und 14% 2,4-Dimethyl-3-formyl-2,3-dihydropyran (**2**).

Die Kondensation von Crotonaldehyd mit Piperidinacetat erfolgte analog. Frakt. Sdp.<sub>12</sub>  $58-120^\circ$ ; Ausb. 20 g; dimerer Crotonaldehyd **1** 1.2%; 2,4-Dimethyl-3-formyl-2,3-dihydropyran (**2**) 1.3%.

<sup>8)</sup> P. J. Blanc, Helv. chim. Acta **41**, 625 (1958).