

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule
Karlsruhe

Chemische Umsetzungen mit Crotonaldehyd

Von L. Rappen ¹⁾

(Eingegangen am 6. November 1940)

Theoretischer Teil

Crotonaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH:CH.CH:O}$ ist ein Stoff, der heute aus Acetaldehyd und damit aus Acetylen leicht und billig herzustellen ist, für den sich aber noch keine ausreichende Verwendung gefunden hat. Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, neuartige Reaktionsweisen des Crotonaldehyds aufzufinden, die dann evtl. Anregungen für technische Prozesse geben könnten.

Über Crotonaldehyd ist schon viel gearbeitet worden. Seine Umwandlungen kann man in 8 Gruppen einteilen:

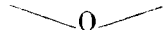
I. Oxydation: Die Oxydation kann an der Aldehydgruppe, der Doppelbindung oder der Methylgruppe angreifen. Crotonsäure, $\text{CH}_3\text{-CH:CH.COOH}$, erhält man vor allem bei der durch Fe und Mn katalysierten Autoxydation ²⁾, doch erreichen die Ausbeuten selten 50% d. Th., da die zunächst entstehende Persäure auch die Doppelbindung angreift. Eine gleichzeitige Oxydation von Aldehydgruppe und Doppelbindung erfolgt ebenfalls mit Hypobromit ³⁾, wobei das Epoxyd der Crotonsäure entsteht. Mit $\text{KClO}_3/\text{OsO}_4$ wird nur die Doppelbindung angegriffen. Eine gleichzeitige Oxydation von Aldehyd- und Methylgruppe tritt bei der Luftoxydation mit V- oder Ti-Oxyden

¹⁾ D 90, 1940.

²⁾ Kékulé, Liebigs Ann. Chem. **162**, 77 (1872); Lonza, A. G., E.P. 165728, C. 1922, II, 1172; Young, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2498 (1932); A. G. für Stickstoffdünger, F.P. 781326, C. 1935, II, 2446.

³⁾ Kaufmann, D.R.P. 528506, C. 1931, II, 1923.

als Katalysatoren ein. Sie führt zu Maleinsäureanhydrid, $\text{OC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}^1$.



II. Reduktion: Hierbei können je nach Art des verwendeten Reduktionsmittels und der Versuchsbedingungen 4 Reduktionsprodukte entstehen: Crotylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (vor allem mit Al-isopropylat²), Butyraldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{O}$ (Hydrierung bei Gegenwart von Cu oder Cu-chromit³), Butylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Hydrierung bei Gegenwart von Ni⁴) und Dipropenylglykol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ (Cu/Zn Paar)⁵. Häufig bilden sich Gemische der möglichen Reaktionsprodukte.

III. Anlagerung an die C=C-Doppelbindung: Diese ist durch die in Konjugation stehende Aldehydgruppe besonders aktiviert und lagert nicht nur Halogen, Halogenwasserstoff, Wasser und Alkohole an, sondern auch Stoffe mit reaktionsfähiger CH-Gruppe wie Malonester und Desoxybenzoin⁶). Besonders zahlreich sind Additionen von Dienen unter Bildung von Cyclohexanderivaten ausgeführt worden⁷).

IV. Kondensationen der Aldehydgruppe: Diese unterscheiden sich nicht wesentlich von denen anderer Aldehyde. So entstehen Derivate mit Hydroxylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Ammoniak, Bisulfit und Blausäure, ferner bilden sich mit Alkoholen Acetale, mit magnesiumorganischen Verbindungen sekundäre Alkohole, mit Aceton, Malonester und Cyanessigester normale Kondensationsprodukte. In einigen Fällen tritt außer Kondensation noch Addition des Reagenzes an die Doppelbindung ein⁸).

¹) I. G. Farbenindustrie A.-G., EP. 369963, C. 1932, II, 614; Faith u. Schaible, J. Amer. chem. Soc. 60, 52 (1938).

²) Meerwein u. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 444, 221 (1925); Young, Hartung u. Crossley, J. Amer. chem. Soc. 58, 100 (1936).

³) Bad. Anilin- und Sodafabrik, DRP. 416906, C. 1925, II, 2091.

⁴) Carbid a. Carbon Chemical Corp., AP. 1966157, C. 1934, II, 3841.

⁵) Kuhn u. Rebel, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1565 (1927); Wiemann, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195, 886 (1932).

⁶) Farmer u. Mekta, J. chem. Soc. (London) 1931, 2561; Meerwein, J. prakt. Chem. [2] 97, 225 (1918).

⁷) z. B. Diels u. Alder, Liebigs Ann. Chem. 470, 62 (1929); Alder u. Stein, ebenda 514, 197 (1934); Arbusow, Sinowjewa und Fink, C. 1938, I, 1773.

⁸) z. B. Haubner, Mh. Chem. 12, 541 (1891).

V. Kondensation der Methylgruppe mit Carboxylverbindungen: Die Methylgruppe des Crotonaldehyds kann sich mit der Aldehydgruppe eines anderen Aldehyds in ähnlicher Weise kondensieren wie die Methylgruppe des Acetaldehyds, die durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert ist. Diese Aktivierung pflanzt sich bei Crotonaldehyd durch die C=C-Bindung hinweg auf die in γ -Stellung befindliche Methylgruppe fort¹⁾. So bildet Benzaldehyd: Ph.CH:CH.CH:O²⁾ und Zimtaldehyd: Ph.(CH:CH)₃.CH:O³⁾; aber der Crotonaldehyd kann sich auch mit sich selbst kondensieren; dabei entstehen Octatrienal, CH₃(CH:CH)₃.CH:O, Dodekapentaenal, CH₃(CH:CH)₅.CH:O usw.⁴⁾. Kuhn⁵⁾ konnte durch derartige Kondensationen die Stearinsäure synthetisieren, und nach Reichel⁶⁾ können Hefepilze auf diesem Wege Fettsäuren und Fette bilden.

VI. Bildung von heterocyclischen Verbindungen: Auch diese Reaktion beruht auf der Kondensationsreaktion. So kann man nach der bekannten Doebner-Millerschen Synthese mit aromatischen Aminen Chinolinderivate, mit NH₃-Pyridinderivate erhalten⁷⁾. Auch Pyrazolin-Verbindungen⁸⁾ und Phenylpyrrol⁹⁾ sind gewonnen worden.

VII. Verschiedene Umsetzungen treten ein bei der Behandlung mit Acetylchlorid¹⁰⁾, Anthron¹¹⁾, Thiodiglykol¹²⁾, Aminoacridin¹³⁾, α -Naphthochinon¹⁴⁾ und sekundären Aminen¹⁵⁾.

¹⁾ Wittig, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 471 (1936).

²⁾ Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta 12, 493 (1929).

³⁾ Kuhn und Wallenfels, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1331 (1937).

⁴⁾ F. G. Fischer u. Marschall, ebenda 64, 2825 (1931).

⁵⁾ Kuhn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 248, IV (1937).

⁶⁾ Reichel, Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmet. 1938, Nr. 7, 7—8.

⁷⁾ Tschitschibabin u. Oparina, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1877 (1927).

⁸⁾ v. Rothenburg, J. prakt. Chem. [2] 52, 45 (1895).

⁹⁾ Huntenburg, DRP. 661902, C. 1938, II, 2843.

¹⁰⁾ Wegscheider u. Späth, Mh. Chem. 31, 1022 (1910).

¹¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., F.P. 607181, C. 1928, I, 2209; Nakanishi, C. 1931, II, 3477.

¹²⁾ Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, DRP. 365170/171; C. 1923, II, 477.

¹³⁾ Green, E.P. 272875, C. 1929, I, 1615.

¹⁴⁾ Rauditz u. Pulnj, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2212 (1931).

¹⁵⁾ Mannich, Handke u. Roth, ebenda 69, 2112 (1936).

VIII. In unübersichtlicher Weise verlaufen Reaktionen, die zu hochmolekularen, aber deswegen z. T. praktisch brauchbaren Stoffen führen. So geben Phenole: Harze¹⁾, Alkali: Leinölersatz²⁾, aromatische Amine: Lacke³⁾, Sulfosäuren: Gerbstoffe⁴⁾, auch kann man Kunstleder⁵⁾ gewinnen. Ferner sei auf die Verwendung des Crotonaldehyds als Kautschuk-Stabilisator⁶⁾, Vulkanisationsbeschleuniger⁷⁾ und zur Schädlingsbekämpfung⁸⁾ hingewiesen.

Unter den geschilderten Reaktionen ist nur eine Klasse, die von der gesteigerten Reaktionsfähigkeit der CH_3 -Gruppe Gebrauch macht, nämlich die Klasse der Kondensationen. Daß aber auch bei Oxydationen diese Gruppe angegriffen werden kann, zeigt das oben erwähnte Entstehen von Maleinsäureanhydrid. Unter milderer Bedingungen sollte es möglich sein, die Aldehydgruppe und die Doppelbindung vor Oxydation zu schützen und nur die CH_3 -Gruppe zu oxydieren. Man sollte dann zu einem Oxy-crotonaldehyd, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{O}$, oder zum Fumardialdehyd⁹⁾, $\text{O}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{O}$ kommen. Allerdings müßte dazu ein spezifisch reagierendes Oxydationsmittel Verwendung finden, das die beiden anderen Gruppen unberührt läßt. Hierzu schien insbesondere Selendioxyd geeignet.

Selendioxyd wirkt bekanntlich¹⁰⁾ als Oxydationsmittel so, daß es CH_3 - oder CH_2 -Gruppen, die durch eine benachbarte

¹⁾ Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, DRP. 364041, C. 1923, II, 921; Poulverel, F.P. 662227, C. 1930, II, 998.

²⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., DRP. 372885, C. 1920, II, 450.

³⁾ Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, DRP. 372855, C. 1923, IV, 600; I. G. Farbenindustrie A.-G., E.P. 270433, C. 1927, II, 984.

⁴⁾ Croad, Knowles u. Arthur, E.P. 182823, C. 1923, IV, 930.

⁵⁾ Konsort. für elektrochem. Industrie, DRP. 434318, C. 1926, II, 2858.

⁶⁾ Goodyear Tire a. Rubber Co., E.P. 287445, C. 1928, I, 3004; Dunlop Rupper Co., E.P. 311930, C. 1929, II, 2114.

⁷⁾ z. B. Rubber Service Laboratories, A.P. 1670312, C. 1928, II, 401; Clayton Anilin Co. u. Fritsche, E.P. 326525, C. 1930, II, 1001.

⁸⁾ Gropengiesser, F.P. 796103, C. 1936, II, 1421.

⁹⁾ Crotonaldehyd gehört zur trans-Reihe.

¹⁰⁾ Übersicht: Stein, Z. angew. Chem. 1940 (im Druck).

CO- oder C=C-Gruppe aktiviert sind, in Aldehyde bzw. Ketone umwandelt. In Essigsäureanhydrid bzw. Alkoholen als Lösungsmittel werden oft die Zwischenprodukte dieser Reaktion, die primären oder sekundären Alkohole, in Form ihrer Ester oder Äther festgehalten. Im Falle des Crotonaldehyds war daher mit einer ähnlichen Oxydation der Methylgruppe zu rechnen.

Die Oxydation des Crotonaldehyds mit SeO_2 wurde schon von Riley u. Friend¹⁾ versucht. Sie stellten aber fest, daß bis zu dessen Siedepunkt, d. h. bis 102° , keine Einwirkung stattfand. Wie nun gefunden wurde, verläuft jedoch eine glatte Reaktion, wenn man als Lösungsmittel Wasser, Alkohole, Eisessig oder Eisessig–Essigsäureanhydrid-Gemische verwendet. Bei den Umsetzungen in Alkoholen und in Eisessig–Essigsäureanhydrid entstehen gelbe destillierbare Flüssigkeiten. Die Analysen ergaben, daß die Lösungsmittel sich an der Reaktion beteiligt hatten. So entstand in Äthylalkohollösung nach folgender Gleichung:



ein gelbes Öl vom Sdp. 59° (11 mm), [145° (760 mm)]; gleichzeitig wurde ein Atom Se abgeschieden. Zum Konstitutionsbeweis dienten folgende Tatsachen:

1. Die Substanz zeigt stark reduzierende Eigenschaften und färbt fuchsinschweflige Säure, enthält also eine Aldehydgruppe,

2. sie löst sich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; die Lösungen in Wasser und Alkoholen sind farblos, die in anderen Lösungsmitteln gelb.

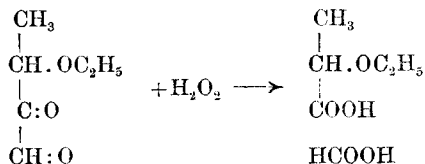
3. Mit Hydroxylamin, Semicarbazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen krystallisierte Derivate; dabei reagiert ein Mol des gelben Körpers mit 2 Molen der Carbonylreagentien. Es handelt sich also um eine Dicarbonylverbindung.

4. Die beiden Carbonylgruppen müssen benachbart sein denn mit Peressigsäure tritt eine oxydative Aufspaltung der C-Kette ein. Dabei bildet sich Ameisensäure und α -Äthoxypropionsäure (O-Äthylmilchsäure), die in Form CH_3 ihres Anilids identifiziert wurde. Daraus folgt die CH_3 Konstitution des gelben Öles als die eines Äthoxy- $\text{C}:\text{O}$ butanonals (α -Keto- β -äthoxy-butyrinaldehyd): $\text{CH}:\text{O}$

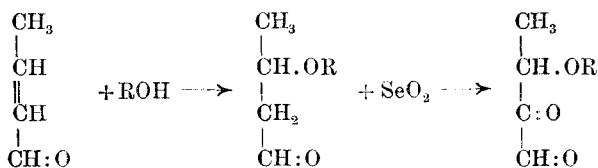
¹⁾ Riley u. Friend, J. chem. Soc. (London) 1932, 1875.

Entsprechend sind die analogen Äther mit Methanol und Isopropylalkohol sowie der Essigsäureester zu formulieren.

Die Aufspaltung mit Peressigsäure verläuft nach der Gleichung:



Die Bildung der gelben Körper muß man sich so vorstellen, daß sich unter der katalytischen Einwirkung der selenigen Säure Alkohol bzw. Essigsäure an die C=C-Doppelbindung des Crotonaldehyds anlagert. Dadurch entsteht eine CH₂-Gruppe in α-Stellung zur Aldehydgruppe, die dann normal zu einer Ketogruppe oxydiert wird:



Die Ketoaldehyde sind gleich nach erfolgter Destillation bewegliche gelbe Flüssigkeiten, deren Viscosität aber im Laufe von Stunden stark zunimmt, während gleichzeitig die gelbe Farbe blasser wird. Bei abermaligem Erhitzen werden sie wieder dünnflüssig. Es handelt sich offenbar um eine reversible Polymerisation, wie sie bei anderen Aldehyden auch bekannt ist.

Bei Oxydation in wäßriger Lösung sollte der freie β-Oxy-α-ketobutyraldehyd CH₃·CHOH·CO·CHO entstehen. Dieser wurde nicht erhalten; vielmehr wurde ein schwach Se-haltiger siegellackähnlicher Stoff erhalten, der offenbar eine hochpolymere Verbindung darstellt und beim Versuch einer Depolymerisation sich zersetzte.

Der gleiche Stoff entsteht auch, und zwar in größerer Reinheit bei der Oxydation von Crotonaldehyd in 95%-iger Essigsäure mit SeO₂. Die Analyse zeigt die richtige Zusammensetzung, obwohl Spuren von Selen, die Rotfärbung hervorriefen, nicht zu entfernen waren.

Die Tabelle gibt einen Überblick über die mit SeO_2 erhaltenen Stoffe.

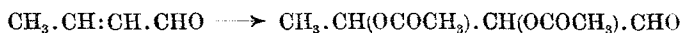
	Siedepunkt	Konsistenz (nach 9 Monaten)	d_4^{15}	Löslichkeit in H_2O	Dioxin	Bis-semi- carbazon	2,4-Dinitro- phenyl- hydrazon
β -Oxy- α -keto- butyr-aldehyd	—	Siegellack	—	—	—	—	—
Methyläther	138°/758 mm 54°/13 mm	Honig	1,12	groß	149°	203°	221°
Äthyläther	145°/760 mm 60°/12 mm	wie Glykol	1,09	1:10	—	—	230°
Isopropyläther	150°/760 mm 60°/11 mm	Honig	1,03	gering	—	—	233°
Essigsäureester	— 70°/11 mm	Harz	—	—	168°	—	232°

Oxydiert man in reinem Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, so wird nur ein kleiner Teil des Crotonaldehyds, dieser aber bis zu CO und CO_2 oxydiert. Der Rest wird in Crotonaldehyd-diacetat, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:(O.CO.CH}_3)_2$ verwandelt¹⁾.

Crotonaldehyddiäthyl- und dimethylacetal werden von SeO_2 nur angegriffen, wenn Wasser zugegen ist. Hierbei werden — durch selenige Säure katalysiert — die Acetale zu Crotonaldehyd und Alkohol verseift, deren Gemisch dann wie oben der SeO_2 -Oxydation unterliegt.

Alle Oxydationen lassen sich durch Zusatz von Kaliumacetat stark beschleunigen bzw. bei tieferer Temperatur ausführen. Das gilt auch für die schon bekannte Oxydation des Essigsäureanhydrids zu Glyoxylsäure. Im experimentellen Teil ist deren Darstellung auf diesem Wege beschrieben.

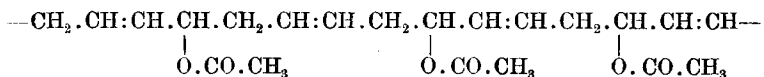
Versuche, Crotonaldehyd mit Bleitetraacetat in der gewünschten Richtung zu oxydieren, führten nicht zum Ziel. Der Angriff erfolgte erst oberhalb 80° mit größerer Geschwindigkeit; er konnte durch Zusatz von Kaliumacetat erleichtert werden. Das mit sehr schlechter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt konnte bei 12 mm nicht unzersetzt destilliert werden. Der Zusammensetzung nach ist es so entstanden zu denken, daß sich 2 Acetoxyl-Reste an die Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds angelagert haben:



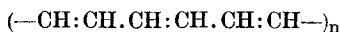
¹⁾ Vgl. Wegscheider u. Späth, Mh. Chem. 30, 825 (1909).

Ein ähnliches Additionsprodukt von ähnlichen Eigenschaften entsteht mit Bleitetraacetat auch aus dem Enolacetat des Crotonaldehyds, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$, das nach dem E.P. 493 196 ¹⁾ der Wacker-Gesellschaft aus Crotonaldehyd, Essigsäureanhydrid und Na-acetat leicht gewinnbar ist.

Dieses Enolacetat ist auch dadurch interessant, daß es sich schon kurz nach der Destillation polymerisiert. Die Polymerisation führt schließlich zu einem weißen, amorphen, kautschukartigen Produkt, das vermutlich den Bau eines Acetoxycyklopolymers besitzt:



Auf Zusatz von Säuren oder von SbCl_3 in Chloroform färbt es sich — vielleicht unter Essigsäureabspaltung — erst blau, dann schwarz; es wird sich ein hochpolymeres Polye-



bilden, das allerdings dann schnell verharzt.

Mit Maleinsäureanhydrid sollte das Enolacetat ein Addukt bilden. Statt dessen entsteht auch bei milden Bedingungen unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure ein ebenfalls hochpolymeres Produkt, das offenbar unter linearer Mischpolymerisation aus den Komponenten gebildet wurde.

Schließlich wurden noch — nur in losem Zusammenhang mit dem Bisherigen stehend — einige thermische Zersetzen von Crotonaldehyd-Abkömmlingen vorgenommen. Das Ziel war dabei, aus den Acetalen des Crotonaldehyds zu Alkoxybutadienen zu gelangen. Nach einigen Patenten ²⁾ entstehen nämlich aus Aldehydacetalen ungesättigte Äther, wenn man ihre Dämpfe über gewisse Metallkatalysatoren leitet:



Entsprechend sollte Crotonacetal Äthoxybutadien geben:

$$\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:(O.C}_2\text{H}_5)_2 \longrightarrow \text{CH}_2:\text{CH.CH:CH.(O.C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die CH_3 -Gruppe, auch wenn sie durch die $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe von dem Acetal-C-Atom

¹⁾ C. 1939, I, 796.

²⁾ E.P. 345 253 (C. 1931, II, 311); F.P. 710 662 (C. 1932, I, 1438); DRP. 560 354 (C. 1932, II, 3960).

getrennt ist, noch aktiv genug ist, um sich an der Alkohol-Abspaltung durch Lieferung eines H-Atoms zu beteiligen. Die gewünschte Reaktion ließ sich nicht verwirklichen. Alle untersuchten Katalysatoren zersetzten bei den zum Eintritt einer Reaktion nötigen Temperaturen den Alkohol in Äthylen und Wasser, das sofort das Acetal verseift, so daß Äthylen, Wasser und Crotonaldehyd die einzigen Reaktionsprodukte waren. Das Crotonaldehyddiacetat zersetzte sich lediglich in Aldehyd und Essigsäureanhydrid.

Aus äußeren Gründen konnten diese Versuche im Sept. 1939 nicht weitergeführt werden.

Beschreibung der Versuche

A. Oxydation mit Selenioxyd

Die Reaktionen verlaufen besser, wenn man das Oxydationsmittel zu dem Aldehyd gibt als umgekehrt.

In einem Wittschen Kolben, der mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter versehen ist und in einem Ölbad hängt, werden 100 ccm Crotonaldehyd zum Sieden erhitzt. Andererseits löst man 55 g Selenioxyd in 100 ccm des Alkohols. Diese Lösung wird nun langsam unter dauerndem Umrühren zu dem siedenden Aldehyd zutropft. Man verteilt die Zugabe etwa auf eine Stunde und kocht noch eine Stunde unter stetigem Rühren. Dann wird der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt, und es werden etwa 100 ccm der Flüssigkeit abdestilliert. Dabei wird immer noch etwas Selen abgeschieden. Jetzt wird etwas abgekühlt und dann i. V. weiter destilliert. Bei der Reinigung durch erneute Destillation empfiehlt es sich, den Kolben in ein angeheiztes Bad zu bringen. Auf diese Weise gelingt es, ohne Rückstand zu destillieren, da die Destillation gleichzeitig mit einer Entpolymerisation verbunden ist¹⁾.

I. β -Methoxy- α -keto-butyrinaldehyd

55,5 g Selenioxyd werden in 100 ccm Methanol gelöst und diese Lösung tropfenweise zu 100 ccm siedendem Crotonaldehyd zugegeben. Es wird solange am Rückfluß weiter gekocht, wie sich noch Selenioxyd jodometrisch feststellen läßt. Dann werden bei gewöhnlichem Druck etwa 120 ccm der Lösung abdestilliert. Hierbei werden weitere Mengen Selen abgeschieden. Bei der Hauptreaktion hatten sich 30,6 g, bei dem Abdestillieren weitere 8,3 g Selen gebildet. Damit

¹⁾ Vgl. Wohl u. Mylo, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1746 (1911).

waren von den angewendeten Mengen Selendioxyd 97% als Selen wiedergewonnen. Der Kolbeninhalt wurde nun i. V. weiter destilliert. Dabei ging ein geringer Vorlauf bis 60° und dann 45 g eines gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen 60–64° bei einem Druck von 16 mm über. Zum Schluß tritt wieder Zersetzung ein; der nicht destillierbare Rückstand beträgt 58 g.

100 g des gelben Öles wurden mit höherer Kolonne i. V. erneut destilliert. Dabei konnten neben einem erheblichen Vorlauf 68 g eines bei einem Druck von 13 mm bei 54–55° siedenden gelben, viscosen Öles gewonnen werden. Es blieb nur ein sehr geringer Rückstand von nur 4 g zurück. Das Reinprodukt nimmt in der Kälte ziemlich schnell sirupöse Konsistenz an. Gleichzeitig tritt eine wesentliche Farbaufhellung ein. Bei erhöhter Temperatur färbt sich das Produkt intensiv gelb. In der Kälte nimmt es wieder die schwach gelbe Farbe an.

Der Ketoaldehyd ist auch bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar. Der Siedepunkt liegt unter 758 mm bei 138°. Der Körper besitzt Aldehydcharakter und ist in frisch destilliertem Zustand in Wasser leicht löslich. Er mischt sich ferner in jedem Verhältnis mit Aceton, Alkoholen, Estern, Äthern, Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen usw., dagegen nicht mit Petroläther. In Alkoholen und in Wasser verschwindet mit dem Lösen die gelbe Farbe wegen Bildung eines Alkoholates bzw. eines Hydrates, während in den übrigen Lösungsmitteln die gelbe Farbe erhalten bleibt. Aber auch in indifferenten Lösungsmitteln tritt im Verlaufe von Stunden Polymerisation zu einer farblosen Form ein.

39,91 mg Subst.: 72,41 mg CO₂, 28,76 mg H₂O. — 38,02, 32,98 mg Subst. verbrauchten nach Vieböck 19,5 und 17,35 ccm n/10-Thiosulfat.

C ₅ H ₈ O ₃	Ber. C 51,71	H 6,90	CH ₃ O 26,72
	Gef. „ 49,5	„ 8,06	„ 26,25, 27,2

Die Analyse deutet darauf hin, daß der Körper noch wasserhaltig ist. Wie beim Methylglyoxal ist dieses offenbar durch einfache Destillation nicht zu entfernen. Beim Äthyläther dagegen (vgl. unten) konnte durch Destillation über CaCl₂ ein analysenreines Produkt gewonnen werden.

Der Ketoaldehyd reagiert mit Hydroxylamin, mit Semi-carbazid, sowie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Mit allen drei Körpern bildet es gut kristallisierte Verbindungen.

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß 1 Mol des gelben Öles sich mit 2 Molen der betreffenden Körper umsetzt.

Zur Darstellung des Dioxims wurde wie folgt verfahren:

5 g Öl wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Dann wurde eine zweite Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g wasserfreiem Kaliumacetat in 25 ccm Wasser hergestellt. Nach dem Zusammengeben wurde die Lösung 24 Stunden in Eis stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich 8,5 g Oxim ausgeschieden, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (90—100°) rein waren und bei 149° schmolzen.

4,317 mg Subst.: 6,51 mg CO₂, 2,73 mg H₂O. — 39,8 mg Subst.: 6,43 ccm N (23°, 768 mm). — 48,4 mg Subst.: 20,17 ccm n/10-Thiosulfat (Vieböck).

C ₅ H ₁₀ O ₃ N ₂	Ber. C 41,10	H 6,85	N 19,18	CH ₃ O 21,23
	Gef. „ 41,13	„ 6,81	„ 19,30	„ 21,25

Das Oxim ist in Wasser und Alkoholen gut löslich, weniger in Äther, kaum in Benzol und Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzin (90—100°).

Zur Darstellung des Semicarbazons wurden 4 g Öl in eine Lösung von 9,8 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g wasserfreiem Kaliumacetat in 20 ccm Wasser eingetragen. Nach 4-tägigem Stehen in Eis hatten sich 0,58 g Semicarbazon ausgeschieden. Das gebildete Semicarbazon ist in allen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten verd. Alkohol. Zur besseren Reinigung wird in Alkohol mit etwas Tierkohle gekocht. Das so gereinigte und umkrystallisierte Produkt ist rein weiß und zeigt einen Schmelzpunkt von 203° u. Zers.

26,00 mg Subst.: 8,16 ccm N (20°, 760 mm).

C ₇ H ₁₄ O ₃ N ₆	Ber. N 36,5	Gef. N 36,56
--	-------------	--------------

Zur Darstellung des 2,4-Dinitrophenylosazons werden 2,5 g Öl in 5 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wird eine solche von 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol, der einige Kubikzentimeter konz. Salzsäure zugesetzt sind, gegeben. Im Verlaufe von 24 Stunden scheiden sich 6,5 g Osazon aus; es wird am besten zweimal aus Dioxan-Wasser umgelöst und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 221°.

15,70 mg Subst.: 3,18 ccm N (20°, 760 mm).

C ₁₇ H ₁₆ O ₉ N ₈	Ber. N 23,54	Gef. N 23,59
---	--------------	--------------

Derselbe Ketoaldehyd mit den gleichen Eigenschaften wird aus der Dimethylacetalverbindung erhalten, wenn man wie folgt verfährt:

23,2 g Dimethylacetal des Crotonaldehyds werden zum Sieden erhitzt. Dann wird eine Lösung von 11,1 g Selendioxyd in 5 ccm Wasser zugegeben und etwa eine Stunde gekocht, bis sich kein Selendioxyd mehr nachweisen läßt. Es wird vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, wobei 7 g Selen erhalten werden. Das vom Selen befreite Reaktionsprodukt wird i. V. destilliert, wobei 4 g des gelben Öles erhalten werden konnten.

Wurde mehr Wasser zugegeben, dann wurde die Ausbeute schlechter, denn dann wurde in der Hauptsache ein nicht destillierbares Produkt erhalten, das dem Produkt gleich, das aus Crotonaldehyd und wäßriger Selendioxydlösung erhalten wurde.

II. β -Äthoxy- α -keto-butyrinaldehyd

In völliger Analogie verliefen die Versuche, die in Gegenwart von Äthylalkohol als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Hier lagen die Ausbeuten an reinem Produkt durchschnittlich etwas höher, was nach den gemachten Erfahrungen wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß der Siedepunkt des Äthylalkohols höher als der des Methylalkohols liegt, so daß die Reaktionslösung auf höhere Temperatur erhitzt werden konnte.

55 g Selendioxyd wurden in 100 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und diese Lösung portionsweise zu 100 ccm siedendem Crotonaldehyd gegeben. Sofort setzt eine sehr lebhaft Selenabscheidung ein. Nach einstündigem Kochen war schon kein Oxydationsmittel mehr festzustellen. Nun wurde vom abgeschiedenen Selen (38,5 g = 97,5%) abfiltriert und dann i. V. destilliert. Dabei wurden nach einem Vorlaufe, der aus Alkohol und Crotonaldehyd bestand, 54 g eines gelben Öles erhalten, das etwas höher, nämlich bei 60° unter 14 mm, siedete, als das in Methanollösung erhaltene Produkt.

Zu einer siedenden Lösung von 55 g Selendioxyd in 100 ccm Äthylalkohol werden 100 ccm Crotonaldehyd zugegeben, so daß die Lösung in dauerndem Sieden bleibt. Auch hier setzt wieder eine sehr lebhaft Selenabscheidung ein. Es werden nach einstündigem Kochen 36 g Selen erhalten. Der Rest wird zunächst bis 100° bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, wobei weitere 3 g Selen gebildet wurden, und dann i. V. destilliert. Hier konnten bei einem Druck von 11 mm 58 g des gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen von 54–58° erhalten werden.

Das gleiche Reaktionsprodukt konnte dann erhalten werden, wenn Crotonaldehyddiäthylacetal mit Wasser und Selendioxyd behandelt wurde.

28,8 g Diäthylacetal wurden zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wird eine solche von 10 g Selendioxyd in 5 ccm Wasser eingetragen. Nach kurzer Reaktionszeit ist kein Oxydationsmittel mehr feststellbar. Nach dem Abtrennen des ausgeschiedenen Selen (7,1 g) wurden bei anschließender Vakuumdestillation 4,8 g des gelben Öles (59°/12 mm) erhalten.

Auch bei diesen Versuchen bleiben wie bei den entsprechenden Versuchen in methylalkoholischer Lösung ziemliche Rückstände bei der Vakuumdestillation als undestillierbar zurück. Gegen Ende der Destillation tritt immer starke Zersetzung unter Bildung von Selenwasserstoff ein, wodurch die letzten Teile des übergehenden Destillates rot gefärbt werden, da hier wohl wieder eine Zersetzung in Selen erfolgt. Diese Rückstandsbildung ist hauptsächlich auf zwei Gründe zurückzuführen. Zunächst einmal zeigen die erhaltenen Produkte große Neigung zur Polymerisation, und diese kann schon bei der Herstellung zu solchen Gebilden führen, die sich schließlich nicht mehr destillieren lassen. Dann aber wird bei der Oxydation nicht alles Selen abgeschieden. Ein Teil bleibt immer in irgendeiner Form gebunden in dem zu destillierenden Gemisch. Durch die hohe Erhitzung während der Destillation tritt hier nun die restliche Selenabscheidung ein. Dieses Selen wirkt nun dehydrierend auf die noch vorhandene Substanz ein, wobei diese zerstört und Selenwasserstoff gebildet wird.

Das Rohprodukt wurde in der beim Methyläther angegebenen Weise gereinigt. 100 g wurden zunächst mehrfach i. V. destilliert, bis sie konstant bei 59° bei 11 mm siedeten. Dann wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei der Siedepunkt bei 145° lag. Auch der Äthyläther wird bei längerem Stehen in der Kälte sehr sirupös und verliert an Farbe. Er ist nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, sondern ist etwa in 10 Teilen löslich. Mit Alkohol ist er in jedem Verhältnis mischbar. Beim Lösen in Wasser und in Alkohol verschwindet wieder die gelbe Farbe, während sie beim Lösen in Benzol beispielsweise zunächst bestehen bleibt.

42,62 mg Subst.: 84,65 mg CO₂, 31,73 mg H₂O.

C ₆ H ₁₀ O ₃	Ber. C 55,38	H 7,69	C ₂ H ₅ O 33,85
	Gef. „ 54,20	„ 8,20	—

Die nach dieser Analyse noch wasserhaltige Substanz wurde über frisch entwässertem Calciumchlorid destilliert¹⁾ und abermals analysiert.

¹⁾ Vgl. Meisenheimer, Ber. dtsch chem. Ges. 47, 2635 (1912).

57,34 mg Subst.: 75,6 mg CO₂, 26,2 mg H₂O. — 29,51 mg Subst.: 13,49 ccm n/10-Thiosulfat (Vieböck).

Gef. C 55,3 H 7,84 C₂H₅O 33,33

An der Luft zieht der Körper stark Wasser an, denn nach mehrstündigem Stehen in offenen Gefäßen war der C-Gehalt wieder auf 54,18% gesunken, der H Gehalt auf 8,3% gestiegen.

Es war nicht möglich, von diesem Produkt ein krystallisiertes Oxim oder Semicarbazon zu erhalten. Dagegen konnte in der beim Methyläther angegebenen Weise ein sehr gut krystallisiertes Derivat des 2,4-Dinitrophenylhydrazins gewonnen werden.

2,5 g des Äthyläthers wurden in eine Lösung von 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 100 ccm Alkohol, der einige ccm Salzsäure zugesetzt waren, eingetragen. Nach einiger Zeit hatten sich 5,3 g Hydrazon ausgeschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Dioxan-Wasser bei 230° schmolzen.

29,15 mg Subst.: 5,72 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₃H₁₃O₉N₅ Ber. N 22,90 Gef. N 22,86

Spaltung des Äthoxyketobutyraldehyds mit Peressigsäure

13 g des frisch destillierten gelben Öles wurden mit 130 ccm 3,2 n Peressigsäure (dargestellt aus Essigsäureanhydrid und Perhydrol, bei Gegenwart von Schwefelsäure) versetzt. 10 Minuten nach dem Zusammengeben hat sich die Reaktionstemperatur von 22° auf 85° erhöht. Die Reaktionsmischung wird mit Eis gekühlt und eine Stunde sich selbst überlassen. Dann wird abdestilliert. Der Vorlauf wird in eine Calciumcarbonat-aufschwemmung gegeben und das Gemisch unter Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen wird das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingengt und die Lösung schwach mit Salzsäure angesäuert. Daraufhin werden 5 ccm Sublimatlösung zugegeben und wieder auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf fiel ein geringer Niederschlag von Calomel aus, der auf die Gegenwart von Ameisensäure hindeutet.

Als Hauptprodukt bei der Destillation der Oxydationsmischung konnten 8,5 g einer angenehm riechenden Flüssigkeit erhalten werden, die unter 12 mm bei 96—98° siedete.

Die Substanz besitzt Säurecharakter und erwies sich als α -Äthoxy-propionsäure. Zur Identifizierung wurde sie mittels Phosphortrichlorid in das Säurechlorid übergeführt. Dieses zeigte bei einem Druck von 12 mm einen Siedepunkt von 38—40°.

Das Säurechlorid wurde mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 63° schmolz.

31,06 mg Subst.: 77,88 mg CO₂, 21,65 mg H₂O.

C₁₁H₁₅O₂N Ber. C 68,4 H 7,7 Gef. C 68,38 H 7,8

Das auf diesem Wege erhaltene Äthyl-Milchsäureanilid gab mit dem aus α -Brompropionsäureanilid und alkoholischem Kali erhaltenen Produkt¹⁾ keine Depression.

III. Isopropyläther des β -Oxy- α -keto-butyrinaldehyds

Zu einer siedenden Lösung von 55 g Selendioxyd in 100 ccm Isopropylalkohol werden 100 ccm Crotonaldehyd in kleinen Portionen zugegeben. Es scheiden sich im Verlaufe eines zweistündigen Siedens 34 g Selen aus. Dann wird der Isopropylalkohol und der restliche Crotonaldehyd bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Bei dieser Destillation scheiden sich weitere 4,5 g Selen ab. Dann wird i. V. bei einem Druck von 11 mm weiter destilliert. Bei dieser Destillation werden nach einem geringen Verlaufe 60 g eines gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen von 56–60° erhalten.

100 g dieses gelben Reaktionsproduktes werden zunächst mit hoher Kolonne i. V. destilliert. Das reine Produkt besitzt bei einem Druck von 12 mm einen Siedepunkt von 60°. Es ist ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillierbar. Der Siedepunkt liegt unter 764 mm bei 150°.

Der Körper ist nur mehr wenig in Wasser löslich. Dagegen löst er sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln — genau wie der Methyl- und Äthyläther — teils mit gelber Farbe, teils farblos.

40,51 mg Subst.: 85,50 mg CO₂, 33,12 mg H₂O.

C₇H₁₂O₃ Ber. C 58,3 H 8,34 Gef. C 57,56 H 9,15

Ein krystallisierbares Oxim oder Semikarbazon konnte nicht erhalten werden. Dagegen bildete sich in der schon oft beschriebenen Weise ein 2,4-Dinitrophenylosazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Dioxan-Wasser einen Schmelzpunkt von 238° zeigte.

23,80 mg Subst.: 4,55 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₀H₂₀O₉N₈ Ber. N 22,24 Gef. N 22,27

IV. β -Acetoxy- α -keto-butyrinaldehyd

55 g Selendioxyd werden in 20 ccm Wasser gelöst. Dann werden etwa 25 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Man wartet, bis eine stürmische Reaktion einsetzt, und gibt dann weiter langsam Essigsäureanhydrid zu. Wenn keine Reaktion mehr

¹⁾ Bischof u. Hausdörfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2301 (1892).

erfolgt, werden noch 5—7% des Gesamtvolumens Essigsäureanhydrid zugesetzt. Im Verlaufe der Umsetzung hat sich fast alles Selendioxyd in fein verteilter Form wieder abgeschieden. Gibt man nun zu dieser Mischung in kleinen Portionen 100 ccm Crotonaldehyd, so setzt eine so stürmische Reaktion ein, daß man bei zu schneller Zugabe kühlen muß. Man vermeide jedoch auf jeden Fall ein zu heftiges Reagieren, da sonst eine von einer Gasentwicklung begleitete Verbrennung des Aldehyds einhergeht, wodurch die Ausbeuten wesentlich verschlechtert werden. Im Verlaufe der Reaktion färbt sich das vorher ausgeschiedene Selendioxyd schwarz. Zum Schluß wird noch etwa eine halbe Stunde gekocht. Dann wird vom ausgeschiedenen Selen (durchschnittlich 38—39 g) abfiltriert. Das Filtrat wird i. V. destilliert. Nach einem Vorlauf werden 40 g eines gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen von 65—68° erhalten. Auch hier bleibt wie in allen ähnlichen Fällen im Destillationskolben ein beträchtlicher und undestillierbarer Rückstand zurück. Da auch in diesem Produkt immer noch geringe Mengen Selen enthalten sind, wird auch hier gegen Ende der Destillation die übliche Zersetzung unter Selenwasserstoffbildung beobachtet.

100 g des Rohproduktes werden wieder mehrfach destilliert, bis schließlich eine konstant bei 70°/11 mm siedende Fraktion gewonnen wird.

Der Ester besitzt starke Aldehydeigenschaften, reduziert ammoniakalische Silberlösung momentan in der Kälte. Er ist wasserlöslich und löst sich auch in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In Wasser und in Alkohol verschwindet wieder die gelbe Farbe. Bei längerem Stehen in der Kälte wird er unter Farbaufhellung zäh und fast fest.

33,67 mg Subst.: 61,50 mg CO₂, 16,44 mg H₂O. — 38,91 mg Subst. verbrauchten nach Kuhn und Roth¹⁾ 8,07 ccm n/30-NaOH.

C ₆ H ₈ O ₄	Ber. C 50,0	H 5,55	Acetyl 29,8
	Gef. „ 49,9	„ 5,54	„ 29,7

Oxim: 10 g wasserfreies Kaliumacetat werden mit 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser gelöst. Dazu wird eine Lösung von 7 g des Reaktionsproduktes in 10 ccm Wasser gegeben. Nach einigem Stehen in Eis scheiden sich schöne Krystalle aus. Sie werden aus wasserhaltigem Alkohol umgelöst und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 168°.

¹⁾ Kuhn u. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1274 (1933).

31,65 mg Subst.: 48,02 mg CO₂, 16,41 mg H₂O. — 29,55 mg Subst.
4,12 ccm N (24°, 768 mm). — 41,85 mg Subst.: 7,23 ccm n/30-NaOH.

C ₆ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber.	C 41,35	H 5,75	N 16,1	Acetyl 24,7
	Gef.	„ 41,38	„ 5,80	„ 16,2	„ 24,8

In gleicher Weise wie schon oft beschrieben, wird das 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten. Dieses Hydrazon zeigt nach dem Umlösen aus Dioxan-Wasser einen Schmp. von 232°.

Spaltung mit Wasserstoffperoxyd

15 g des Essigsäureesters werden in 100 ccm Eisessig gelöst und dazu in der Kälte 20 ccm 10⁰/₀-iges Wasserstoffperoxyd gegeben. Nach einiger Zeit setzt eine sehr heftige Reaktion ein, die man durch Kühlung in mäßigen Grenzen hält. Das Reaktionsprodukt wird anschließend i. V. destilliert, wobei bei einem Druck von 11 mm 9 g eines bei 128—129° siedenden in der Kälte erstarrenden Produktes erhalten werden. Das Rohprodukt wird aus Petroläther umkrystallisiert und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 57° (Acetylmilchsäure, Schmp. 57—60°).

31,01 mg Subst.: 51,85 mg CO₂, 16,63 mg H₂O.

C ₅ H ₈ O ₄	Ber.	C 45,45	H 6,06	Gef.	C 45,60	H 6,0
--	------	---------	--------	------	---------	-------

Zur weiteren Identifizierung wurde die Acetylmilchsäure mit PCl₅ in das Säurechlorid übergeführt. Dazu wurden 5 g in einem kleinen Destillierkolben mit 5 g Phosphortrichlorid versetzt und schwach erwärmt. Unter starker Salzsäureentwicklung trennt sich die zunächst homogene Mischung schließlich in zwei Schichten. Nach Beendigung der Reaktion wird i. V. destilliert, wobei 4 g Säurechlorid bei 57°/14 mm erhalten werden.

3,2 g dieses Säurechlorids werden in 150 ccm abs. Äther gelöst und dazu unter starker Eiskühlung eine Lösung von 3,7 g Anilin in 50 ccm abs. Äther gebracht. Das ausgeschiedene Gemisch von Anilid und Anilinchlorhydrat wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses chlorfrei ist. Das erhaltene Anilid wird aus Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt wird, umkrystallisiert und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 122°. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestelltem Acetylmilchsäureanilid¹⁾ ergab keine Depression.

38,91 mg Subst.: 90,98 mg CO₂, 21,93 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N	Ber.	C 63,77	H 6,28	Gef.	C 63,77	H 6,31
--	------	---------	--------	------	---------	--------

¹⁾ Anschütz u. Bertram, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3972 (1904).

V. Polymerer β -Oxy- α -keto-butyraldehyd

Dieser Stoff kann durch Oxydation von Crotonaldehyd mit Selendioxyd bei Gegenwart von Wasser oder Essigsäure hergestellt werden.

35 g Crotonaldehyd wurden zum Sieden erhitzt; in die siedende Lösung wurden 30 g selenige Säure eingetragen. Sofort begann eine sehr starke Selenabscheidung. Dann wurden 10 ccm Wasser zugefügt, worauf sich weiteres Selen abschied. Im ganzen wurden 17,8 g Selen erhalten. Beim Versuche einer Destillation gingen erst einige Kubikzentimeter über, die unveränderter Crotonaldehyd waren; beim weiteren Erhitzen trat Zersetzung ein.

Besser eignet sich die folgende Darstellungsmethode:

55 g Selendioxyd werden in 18 g Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 ccm Essigsäureanhydrid in kleinen Portionen zugegeben¹⁾. Die Reaktion braucht im Anfang einige Zeit, ehe sie in Gang kommt. Man gibt erst etwa 20 ccm des Anhydrids zu und wartet, bis die sehr stürmische Reaktion einsetzt. Dann gibt man in weiteren kleinen Portionen das restliche Anhydrid zu. Meistens fällt dabei das Selendioxyd wieder aus. Gibt man nun zu dieser Lösung Crotonaldehyd, so beginnt sofort die Selenabscheidung. Das Selen kann fast quantitativ wiedergewonnen werden. Der bei der Vakuumdestillation undestillierbare Rückstand bildet in der Wärme eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die in der Kälte zu einer glasartigen festen Masse erstarrt, die bequem im Mörser zerstoßen werden kann. Er ist von hellroter Farbe. Erhitzt man ihn auf höhere Temperatur, so tritt Zersetzung unter Entwicklung von Selenwasserstoff ein, da sich Spuren von Selen nicht restlos entfernen lassen.

Wie der folgende Versuch zeigt, kann die Oxydation auch in der Kälte durchgeführt werden.

39 g Selenige Säure werden in 100 ccm 96%igem Eisessig gelöst und 50 ccm Crotonaldehyd zugegeben. Es tritt sofort Trübung und Selenabscheidung ein. Nach 3 Wochen kann kein Selendioxyd mehr festgestellt werden. Es wird noch eine weitere Woche stehen gelassen. Dann wird vom Selen, das sich in roter Form abgeschieden hatte, ab-

¹⁾ Unter Berücksichtigung des bei der Oxydation entstehenden Wassers bildet sich so eine 93%ige Essigsäure.

gesaugt. Es konnten 22,6 g, d. h. 95,5% erhalten werden. Das stark rötlich gefärbte Filtrat, das etwa die Viscosität von konz. Schwefelsäure besitzt, wird einer Vakuumdestillation unterworfen. Auch hier läßt sich nur ein Vorlauf gewinnen. Der Rückstand stellt ein gleiches Produkt wie oben dar. Die rote Farbe ist auf Selen zurückzuführen; der Körper ist in Wasser, in Alkoholen, in Aceton usw. löslich. Er ist dagegen in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Läßt man eine alkoholische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sich am Rande des Gefäßes Selen in roter Form ab. Trotz dieser Tatsache gelang es nicht, das Produkt völlig selenfrei zu erhalten. Es wurde in Äthylalkohol gelöst und 5 Wochen stehen gelassen, wobei von Zeit zu Zeit in ein neues Gefäß umgeschüttet wurde. Zum Schluß schied sich kaum noch Selen ab. Darauf wurde der Alkohol i. V. abdestilliert. Trotzdem enthielt der Rückstand noch immer etwas Selen, da beim Erhitzen Selenwasserstoff gebildet wurde.

23,48 mg Subst.: 39,83 mg CO₂, 12,59 mg H₂O.

C₄H₆O₃ Ber. C 47,1 H 5,9 Gef. C 46,3 H 6,0

VI. Crotonaldehyddiacetat

Dieser Stoff wurde erhalten, als versucht wurde, Crotonaldehyd bei Gegenwart von viel Essigsäureanhydrid zu oxydieren. Es zeigte sich dabei, daß zwar das Oxydationsmittel schnell verbraucht wurde, daß aber überwiegend nicht Crotonaldehyd, sondern Essigsäureanhydrid angegriffen wurde. Es wurde dabei in Glyoxylsäure übergeführt. Das Diacetat entsteht auch ohne SeO₂ aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid.

Es wurde wieder eine bestimmte Menge Selendioxyd in Wasser gelöst und so viel Essigsäureanhydrid zugegeben, daß die Mischung etwa 50% davon enthielt. Gab man nun zu dieser Mischung Crotonaldehyd, so setzte sofort eine sehr stürmische Reaktion ein, wobei sich momentan schwarzes Selen abschied. Das Selen konnte völlig quantitativ erhalten werden. Arbeitete man nun dieses Produkt in der üblichen Weise auf, so erhielt man bei der Vakuumdestillation ein nicht polymerisierendes, wasserklares Destillat innerhalb der Siedegrenzen von 94—96° bei 11 mm.

26,98 mg Subst.: 55,23 mg CO₂, 16,84 mg H₂O. — 26,31 mg Subst.: 9,19 ccm n/30-NaOH.

C₈H₁₂O₄ Ber. C 55,81 H 6,98 Acetyl 50,0
Gef. „ 55,83 „ 6,99 „ 50,1

Bei der Verseifung entsteht Crotonaldehyd, der mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin identifiziert werden konnte. Das erhaltene Hydrazone schmolz nach Umlösen aus Dioxan-Wasser bei 196°.

31,76 mg Subst.: 6,15 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_4$ Ber. N 22,4 Gef. N 22,4

Wie sehr die Art der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Crotonaldehyd und Selendioxyd von der Zusammensetzung des Lösungsmittels aus Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Wasser abhängt, zeigt folgende Gegenüberstellung:

Teile			Reaktionsprodukte
Anhydrid	Essigsäure	Wasser	
65	35	—	Crotonaldehyddiacetat
20	80	—	Gemisch von Diacetat und Acetoxylketobutyraldehyd
5	95	—	Acetoxylketobutyraldehyd
—	95	5	Polymerer Oxyketobutyraldehyd

VII. Glyoxylsäure aus Essigsäureanhydrid

Im Verlaufe der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Crotonaldehyd konnte festgestellt werden, daß Gegenwart von Kaliumacetat die Reaktion wesentlich beschleunigt. Das gleiche gilt in den Fällen der Selendioxydeinwirkung. Hier kann man die Reaktionen bei Gegenwart von wasserfreiem Acetat bequem in der Kälte durchführen. Der Nachteil liegt nur darin, daß man das Selen z. T. in einer sehr fein verteilten Form erhält, die das Aufarbeiten sehr erschwert. Man ist daher gezwungen, am Ende der Reaktionen kurz aufzukochen. Die Reaktionsprodukte waren jedoch die gleichen.

Arbeitet man bei Anwesenheit von Acetaten, so darf man im Anfange die Reaktion nicht bei zu hoher Temperatur vornehmen. Insbesondere ist jedes Kochen von Anfang an zu vermeiden. Bei Anwesenheit von Acetaten verläuft die Reaktion mit Selendioxyd nämlich wesentlich heftiger. Es wird in den Fällen, in denen die Reaktion in der Siedehitze vorgenommen wird, stets eine starke Gasentwicklung beobachtet. Am besten kann man die Einwirkung an folgendem Beispiel erkennen.

Es ist bekannt, daß sich Essigsäureanhydrid bei längerem Kochen mit Selendioxyd zu Glyoxylsäure oxydieren läßt¹⁾.

¹⁾ Potowsky u. Lugowkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 852 (1935.) Die Tatsache, daß Essigsäureanhydrid im Gegensatz zu Essigsäure von SeO_2 angegriffen wird, ist schon lange bekannt. Sie wird benutzt, um einen evtl. Anhydridgehalt des Eisessigs festzustellen. [Klein, Ind. Engng. Chem. 2, 389 (1910)].

Mischt man Selendioxyd mit Essigsäureanhydrid, so ist auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte noch keine Reaktion zu bemerken. Gibt man nun ein wenig Kaliumacetat hinzu, so setzt sofort eine rote Selenabscheidung ein.

Eine recht gute Darstellungsmethode für Glyoxylsäure bietet die folgende Methode:

55 g Selendioxyd und 5 g Kaliumacetat werden in 200 ccm Essigsäureanhydrid von 60° eingetragen und dann 4 Stunden bei dieser Temperatur miteinander verrührt. Dann wird kurze Zeit unter weiterem Rühren gekocht, und darauf wird ein Teil des Essigsäureanhydrids bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Erst jetzt wird vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und weiter im Vakuum destilliert, bis kein Essigsäureanhydrid mehr übergeht. Man steigere die Temperatur des Heizbades nicht über 60°, da sonst die gebildete Glyoxylsäure leicht zersetzt werden kann. Zu dem Rückstand bei der Vakuumdestillation gibt man nun 50 ccm Wasser und kocht kurz auf, um das Glyoxylsäureanhydrid zu hydrolysieren. Zu der heißen Lösung gibt man nun eine heiß gesättigte Lösung von Bariumacetat in Wasser. Beim Abkühlen scheiden sich 40—60 g glyoxylsaurer Barium in Form von großen Krystallen aus. Sie werden getrocknet und mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure zerlegt. Dann wird in Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Der Ätherrückstand bildet reine Glyoxylsäure, die nach kurzem Stehen über konz. Schwefelsäure erstarrt. Es werden etwa 15—20 g reine Glyoxylsäure erhalten. Von dieser Glyoxylsäure werden die folgenden Derivate erhalten.

Mit Hydroxylamin wird das Oxim, die Isonitrosoessigsäure gebildet¹⁾. Sie zeigt einen Schmelzpunkt von 135°. Mit Semicarbazid wird in der üblichen Weise ein Semicarbazon erhalten, das bei 223° schmilzt²⁾. Das mit Aminoguanidin erhaltene Derivat, die Aminoguanidinglyoxylsäure zeigt einen Schmelzpunkt von 157°.

Aus allen Derivaten geht hervor, daß es sich bei dem erhaltenen Präparat um reine Glyoxylsäure handelt. Zum Vergleiche wurde Glyoxylsäure aus Dichloressigsäure hergestellt³⁾, die die gleichen Derivate gab.

¹⁾ Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3363 (1910), Anm. 2.

²⁾ Darapsky u. Prabhakar, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2617 (1912).

³⁾ Doebner, Liebigs Ann. Chem. 311, 130 (1900).

B. Crotonaldehyd und Bleitetracetat

25 g wasserfreies Kaliumacetat wurden in 150 ccm Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden 28 g frisch destillierter Crotonaldehyd und dann unter dauerndem mechanischem Rühren 120 g etwa 85⁰/₀-iges Bleitetracetat im Verlaufe einer Stunde zugegeben. Die Reaktionsmischung wird durch Kühlen auf 25⁰ gehalten. Nach 12-stündigem Rühren ist alles Bleitetracetat in Lösung gegangen. Die Mischung wird nun in 500 ccm Eiswasser gegossen und mit Bicarbonat neutralisiert. Nach der Neutralisierung der Essigsäure wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieben nur 14 g Rückstand, die sich i. V. (12 mm) nicht destillieren ließen, sondern beim Versuch einer Destillation verharzten.

29,11 mg Subst.: 54,28 mg CO₂, 17,43 mg H₂O. — 27,58 mg Subst.: 8,52 ccm n/30-NaOH.

C₈H₁₂O₅ (Diacetat des α, β-Dioxybutyraldehyds)

Ber. C 51,0 H 6,4 Acetyl 45,7 Gef. C 50,86 H 6,70 Acetyl 44,3

C. Enolacetat des Crotonaldehyds

Werden nach E.P. 493196¹⁾ 100 g wasserfreies Natriumacetat mit 120 g Crotonaldehyd und 220 g Essigsäureanhydrid längere Zeit miteinander gekocht, so erhält man bei der dort beschriebenen Aufarbeitung das Acetat der Enolform des Crotonaldehyds als ein Produkt, das bei 30 mm Druck bei 51—52⁰ siedet. Der Körper polymerisiert sich sehr schnell und nimmt dabei ölige Beschaffenheit an. Im Verlaufe der Zeit scheiden sich amorphe, feste Bestandteile ab, die die gleiche Zusammensetzung wie der monomere Körper besitzen. Schließlich erstarrt alles zu einer kautschukähnlichen Masse.

Der entstandene monomere Körper, das Enolcrotonaldehydacetat, müßte mit Maleinsäureanhydrid eine Diensynthese eingehen können.

Gibt man zu 11,2 g Enolacetat portionsweise 9,8 g Maleinsäureanhydrid, so tritt sehr starke Erwärmung auf. Gleichzeitig nimmt man den Geruch von Essigsäure wahr. Das entstandene Reaktionsgemisch wird zunächst zähe und schließlich fest. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 184.

30,82 geb. Subst.: 65,15 mg CO₂, 12,95 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₅ Ber. C 57,14 H 4,76 Gef. 57,65 H 4,70

Wird der Körper jedoch längere Zeit im Vakuumexsiccator aufgehoben, so steigt unter Abgabe von Essigsäure der C-Gehalt auf 60,17%.

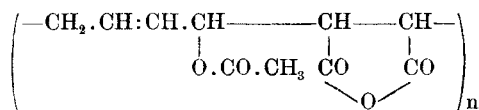
In gleicher Weise verläuft die Reaktion in ätherischer Lösung:

11,2 g frisch hergestelltes Enolacetat wurden in 50 ccm abs. Äther gelöst; dann wurde in kleinen Mengen die berechnete Menge Maleinsäureanhydrid zugegeben. Auch hier verlief die Reaktion wieder unter Wärmeentwicklung. Nach 24-stündigem Stehen wurde der Äther i. V. abdestilliert und der Kolbenrückstand 3 Stunden im Ölbad unter Vakuum auf 80° erhitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Reaktionsprodukt gleicht dem ohne Lösungsmittel erhaltenen; nur liegt der C-Gehalt noch höher

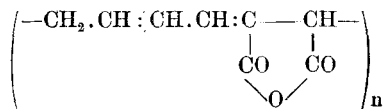
32,65 mg Subst.: 74,77 mg CO₂, 12,44 mg H₂O.

C₈H₆O₃ Ber. C 64,1 H 4,0 Gef. C 62,5 H 4,3

Statt einer zu einem Cyclohexanderivat führenden Dien-Synthese ist also offenbar unter Mischpolymerisation ein hochmolekularer Stoff, vielleicht folgender Zusammensetzung entstanden:



Er spaltet leicht Essigsäure ab unter Bildung einer neuen Doppelbindung, die mit der schon vorhandenen C=C-Doppelbindung und mit der einen Carbonylgruppe des Maleinsäureanhydrids konjugiert ist:



Versuche, die Reaktionsprodukte zu verseifen, führten zu ebenfalls hochmolekularen Stoffen, deren nähere Untersuchung unterblieb.

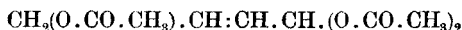
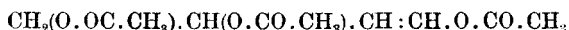
Mit Bleitetraacetat trat das Enolacetat auf Grund seiner konjugierten Doppelbindung leicht in Reaktion, ohne daß aber auch hier einheitliche Körper gefaßt werden konnten:

22,4 g Enolacetat ($\frac{1}{5}$ Mol) wurden in 250 ccm Eisessig gelöst und dann portionsweise unter mechanischem Rühren mit 60 g 85%-igem Bleitetraacetat versetzt. Bei jeder Zugabe trat starke Erwärmung auf. Nach dem Eintragen wurde noch eine Stunde gerührt und dann die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Die wäßrige Lösung wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit eisgekühlter verd. Sodalösung bis zur völligen Entfernung der Essigsäure geschüttelt, über frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Ätherrückstand wurde bei einem Druck von 12 mm bis auf 150° erhitzt, ohne daß er sich dabei verflüchtigte; bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung unter Harzbildung ein. Ausbeute 24 g.

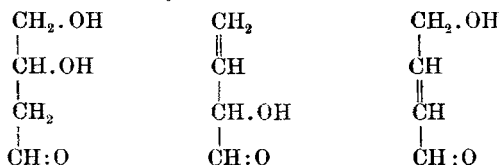
28,95 mg Subst.: 54,86 mg CO₂, 16,43 mg H₂O. — 27,51 mg Subst.: 10,41 ccm n/30-NaOH.

C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Ber. C	52,2	H	6,1	Acetyl	56,2
	Gef. „	51,7	„	6,3	„	54,3

Nach dem Ergebnis der Analyse scheinen sich also 2 Acetoxygruppen an die Doppelbindung des Enolacetates angelagert zu haben, wobei für die Konstitutionen des Reaktionsproduktes 3 Möglichkeiten bestehen:



Vielleicht liegt auch ein Gemisch der 3 Stoffe vor. Eine Entscheidung müßte sich durch Verseifung herbeiführen lassen, wobei folgende 3 Aldehyde entstehen sollten:



Diese Versuche konnten aus äußeren Gründen nicht mehr ausgeführt werden.

D. Versuche zur thermischen Spaltung von Crotonaldehydderivaten

Auf Grund von zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten z. B. E.P. 345253, F.P. 710602, DRP. 560345 kann man aus

Acetalen auf einfachem Wege ungesättigte Äther herstellen, indem man diese über geeignete Katalysatoren bei höherer Temperatur leitet. Als solche Katalysatoren werden fein verteilte Edelmetalle, Silber, Gold, Platin, Palladium usw., die auf Asbest niedergeschlagen werden, ferner aktive Kohle, Aluminiumoxyd, Silikagel usw. empfohlen.

Nach Vorbild derartiger Versuche wurde nun das Diäthylacetal des Crotonaldehyds über verschiedene Katalysatoren geleitet. Die erwartete Reaktion

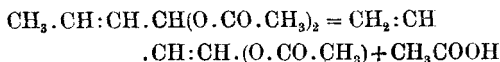


trat jedoch nicht ein, sondern es wurden als Endprodukte neben sehr hoch siedenden, anscheinend polymerisierten Bestandteilen Crotonaldehyd, Alkohol und in großer Menge Äthylen festgestellt. Diese Reaktion läßt sich nur so erklären, daß tatsächlich im Anfang eine Reaktion im Sinne der obigen Gleichung eintritt. Bei dieser Reaktion bildet sich nun einerseits der ungesättigte Äther, während auf der andern Seite Alkohol entsteht. Dieser Alkohol wird nun aber in Äthylen und Wasser gespalten. Dieses Wasser wirkt nun auf das Acetal verseifend ein, wobei dieses in Crotonaldehyd und Alkohol zerlegt wird. Es entsteht also erneut Alkohol, der wieder in Äthylen und Wasser gespalten wird, so daß neue Wassermengen für die Hydrolyse des Acetals gebildet werden.

Eine Zersetzung unter Bildung von Crotonaldehyd und Äthylen tritt nur dann ein, wenn solche Katalysatoren verwendet werden, die Alkohol in Äthylen umwandeln, also etwa beim Überleiten über Tonkugeln. Bei anderen Katalysatoren, z. B. bei Kaliumpyrosulfat, finden zwar bei erhöhter Temperatur ebenfalls Reaktionen statt, doch werden hier als Endprodukte nur harzartige Substanzen erhalten. Es wurden in dieser Richtung eine ganze Reihe von Versuchen mit Tonkugeln, Palladiumasbest, Kaliumpyrosulfat und Aluminiumoxyd bei Temperaturen von 150—400° ausgeführt, jedoch bei keinem Versuche wurden andere Ergebnisse erzielt.

Auch mit dem Dimethylacetal wurden einige Versuche unternommen, jedoch traten hier ebenfalls kaum Spaltungen auf. Vielmehr erfolgte ziemliche Verharzung, so daß diese Versuche nicht weiter fortgeführt wurden.

Schließlich wurde die thermische Zersetzung von Crotonaldehyddiacetat untersucht, und zwar mit dem Ziel, unter Abspaltung von Essigsäure zum Enolacetat zu gelangen:



In allen Fällen erfolgte statt dessen ein Zerfall in Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid:



Zusammenfassung

1. Crotonaldehyd ist gegen SeO_2 weitgehend beständig, wird aber bei Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Essigsäure in der Hitze leicht angegriffen.

2. Die Konstitution der Reaktionsprodukte wurde im Sinne der Formeln $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OR}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{O}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) bewiesen. Als Beweis diente außer Analysen und Herstellung von Derivaten vor allem die Spaltung mit H_2O_2 zu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OR}) \cdot \text{COOH}$ und Ameisensäure.

3. Die Reaktionen sind also so erfolgt, daß sich die Lösungsmittel an die $\text{C} = \text{C}$ -Doppelbindung des Crotonaldehyds anlagern. Die dabei gebildeten β -substituierten Butyraldehyde werden in der α -Stellung zur Carbonyl-Gruppe oxydiert. Die CH_2 -Gruppe wird dabei in eine CO -Gruppe verwandelt.

4. Von Bleitetraacetat wird Crotonaldehyd schwer, sein Enolacetat dagegen leicht angegriffen. Die Reaktion besteht in beiden Fällen in einer Addition von 2 Acetoxygruppen an eine Doppelbindung. Die reinen Reaktionsprodukte konnten nicht erhalten werden.

5. Das Enolacetat des Crotonaldehyds polymerisiert sich leicht zu einer kautschukähnlichen Masse. Mit Maleinsäureanhydrid bildet sich ein hochmolekulares Mischpolymerisat.

6. Die thermische und katalytische Zersetzung der Crotonaldehydacetale führt in der Hauptsache zu Äthylen und Crotonaldehyd.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Criegee angefertigt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für die zahlreichen Hinweise und Anregungen meinen Dank aussprechen.