

Über den Crotonaldehyd

Von

W. Wendelin

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 9. Juli 1970)

Crotonaldehyd reagiert beim Erhitzen unter Druck nicht zu 3,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyd, sondern zu Methylcyclohexadien- und Tolylaldehyden.

Dimerization of Crotonic Aldehyde

Crotonaldehyde is not converted by heating under pressure into 3,4-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyde, but gives methylcyclohexadiene- and tolyl aldehydes.

Im Rahmen der Arbeiten über die *Diels—Alder*-Reaktion von Methylvinylketon bzw. Acrolein, die zu 2-Acetyl-6-methyl- bzw. 2-Formyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran (**1 a** bzw. **1 b**) führt, untersuchten *Alder*, *Offermann* und *Rüden*¹ auch das Verhalten von Crotonaldehyd. Die genannten Autoren¹ erhitzen Crotonaldehyd im Autoklaven und erhielten ein höher siedendes Produkt, dem sie ohne Angabe von physikalischen Daten die Struktur eines 3,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehydes (**2**) zuordneten.

Die Nacharbeitung des Ansatzes¹ ergab, daß die in Betracht kommende Fraktion nicht den Pyranaldehyd **2**, sondern ausschließlich Benzaldehydderivate enthält; die Ausbeute hängt von der Reinheit des Crotonaldehydes ab:

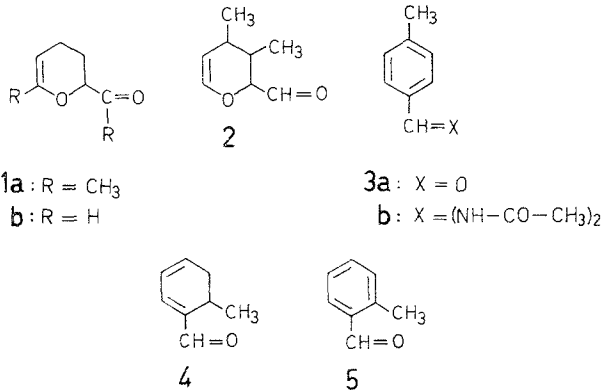
Trockener, unter N₂ destillierter Crotonaldehyd gibt nur 1% Ausbeute an höher siedenden Produkten. Bei Verwendung von techn. Crotonaldehyd (Säuregehalt!) bildet sich in mäßiger Ausbeute ein Produkt, welches aus viel *p*-Tolylaldehyd (**3 a**) und etwas 6-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-aldehyd (**4**) besteht.

Erhitzt man getrockneten, säurefreien Crotonaldehyd unter N₂ längere Zeit auf 200°, so erhält man neben **3 a** und **4** auch *o*-Tolylaldehyd (**5**). 4-Methyl-1,5-cyclohexadien-1-aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden.

¹ *K. Alder*, *H. Offermann* und *E. Rüden*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 905 (1941). Dieselbe Vorschrift wird auch in *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl. 7/1, 130 (1954) wiedergegeben.

Die Identifizierung der erhaltenen Aldehydgemische erfolgte über die 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Ähnliche Ergebnisse wie in der vorliegenden Arbeit wurden bereits bei der Untersuchung der Umsetzungsprodukte von Crotonaldehyd im schwach sauren^{2, 3} und im basischen^{3, 4, 5} Reaktionsmedium erhalten. Die Bildung des Dihydrotolylaldehyds (**4**) sowie der Tolylaldehyde **3 a** und **5** aus Crotonaldehyd im neutralen Medium dürfte auf demselben Wege erfolgen, den *Blanc*² für die Kondensation von Crotonaldehyd im sauren Medium formulierte⁶.



Experimenteller Teil

1. Umsetzung von Crotonaldehyd bei 145° im Autoklaven¹

Erhitzt man 212 g wasserfr., im N₂-Strom destillierten Crotonaldehyd mit 2 g Hydrochinon im 750 ml-Stahlautoklaven unter N₂ 22 Stdn. auf 145°, so geht bei anschließender Destillation nahezu die gesamte Crotonaldehydmenge unverändert über; dann folgen 2 g einer Fraktion, Sdp.₁₆ 120—170°, und schließlich Hydrochinon.

2. *p*-Tolylaldehyd (**3 a**) und 6-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-aldehyd (**4**)^{4, 5} aus Crotonaldehyd; Identifizierungsreaktionen

a) 200 g techn. Crotonaldehyd (Säuregehalt: 0,1 Val/l) geben nach 22stdg. Erhitzen¹ wie sub 1. bei der Destillation im interessierenden Siede-

² P. Y. Blanc, *Helv. Chim. Acta* **41**, 625 (1958).

³ A. Losse, F. Wolf und J. Muecke, *Z. analyt. Chem.* **232** (3), 180 (1967).

⁴ K. Bernhauer und K. Irrgang, *Ann. Chem.* **525**, 48 (1936).

⁵ Minoru Ohno, Yuzo Inouye, Aki Kazu Hatanaka und Tadahiko Kaziwara, *Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ.* **43** (3), 231 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 4976 c (1966).

⁶ Die Formulierung des Dihydro-*p*-tolylaldehydes als 4-Methyl-1,3-cyclohexadienaldehyd im Formelschema *Blancs*² dürfte unrichtig sein. Der Ringschluß des von *Blanc*² als Zwischenverbindung geforderten 2-Vinylsorbinaldehydes führt nämlich sicherlich leichter (in *Diels—Alder*-Reaktion) zum 4-Methyl-1,5-cyclohexadien-1-aldehyd.

bereich bei 65—97°/10 Torr 29 g eines Produktes, aus dem durch weitere Fraktionierung 6 g einer Fraktion I, Sdp.₁₀ 65—73°, und 6 g einer Fraktion II, Sdp.₁₀ 73—78°, erhalten werden. I besteht aus 6-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-aldehyd (**4**) und p-Tolylaldehyd (**3 a**); II enthält nur **3 a**.

b) *Oxydation der Fraktion II aus 2 a*). Die Oxydation mit KMnO₄⁷ führt zu Terephthalsäure; farblose Nadeln nach Sublimation bei 300°, Nachweis mit CuSO₄ und Pyridin⁸ positiv.

c) *p-Tolylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon aus II von 2 a*). Gelborangefarbene Kristalle aus Essigester—Äthanol, Schmp. 232°.

Mischschmp. mit dem Dinitrophenylhydrazon aus authent. **3 a** (Schmp. 233°): 232°; UV-Maximum in CHCl₃ (385 mμ, ε = 31 200) bzw. R_f-Wert in der DC, vgl. sub 2 d), stimmt mit dem der Vergleichssubstanz⁹ überein.

d) *2,4-Dinitrophenylhydrazon des p-Tolylaldehydes (3 a) bzw. des 6-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-aldehyds (4) aus I von 2 a*). Fraktion I [von 2 a)] gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, wie im Dünnschichtchromatogramm (Fließmittel: Benzol—Petroläther—Eisessig 100:20:1) zu erkennen ist, ein Gemisch der Dinitrophenylhydrazone von p-Tolylaldehyd (**3 a**) und von **4**, wobei der R_f-Wert des letzteren > als der des **3 a**-Derivates. Zur Trennung von 1 g Substanzgemisch wird eine Säule mit 200 g saurem Al₂O₃ (3% H₂O) verwendet. Mobile Phase: Benzol—Cyclohexan 2:1.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 4: Dunkelrote Kristalle aus Essigester—Äthanol, Schmp. 161°, Ausb. 0,2 g.

Mischschmp. mit einem authent.⁵ Präparat, Schmp. 164°: 161°.

Das NMR-Spektrum (Dublett bei τ = 8,9 für CH₃—CH) stimmt mit dem der Vergleichssubstanz sehr gut überein; die R_f-Werte in der DC sind auch bei Anwendung verschiedener Fließmittel jeweils gleich groß wie die der Vergleichssubstanz des Dinitrophenylhydrazons von **4**. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 4-Methyl-1,5-cyclohexadien-1-aldehyds, welches einen anderen R_f-Wert aufweisen müßte als das Derivat von **4** (vgl. auch *Losse, Wolf* und *Muecke*³), konnte im untersuchten Hydrazongemisch nicht gefunden werden.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3 a: Ausb. 0,2 g; alle Daten wie sub 2 c).

e) *p-Tolylmethylenbisacetamid (3 b)*. 7 g **3 a** aus II von 2 a) und 5,9 g Acetamid werden 5 Min. unter Rückfluß auf 150—180° erhitzt, abgekühlt und das ausgefallene **3 b** aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2,5 g; Nadeln nach Sublimation bei 180—200°, Schmp. 230° (im geschlossenen Rohr).

C₁₂H₁₆N₂O₂. Ber. C 65,43, H 7,32, N 12,72.

Gef. C 65,74, H 7,46, N 12,80.

3. **3 a**, **4** und *o*-Tolylaldehyd (**5**) aus Crotonaldehyd

a) Man erhitzt 342 g Crotonaldehyd, vorbehandelt wie sub 1., mit 4 g Hydrochinon unter N₂ 48 Stdn. im 750 ml-Stahlautoklaven auf 200° und erhält bei der Destillation im interessierenden Siedebereich von 50—90°/15 Torr 25,8 g eines Gemisches der Aldehyde **3 a**, **4** und **5**.

⁷ C. F. H. Allen, W. L. Ball und D. M. Young, Canad. J. Res. **9**, 169 (1933).

⁸ R. Ripan, Chem. Abstr. **21**, 3858 (1927).

⁹ W. Th. Nauta, M. J. E. Ernsting und A. C. Faber, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 915 (1941); Chem. Zbl. **1942**, I, 2767.

b) *Trennung der aus dem Aldehydgemisch von 3 a) dargestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazone.* 2 g des Hydrazongemisches werden auf einer Säule mit 550 g saurem Al_2O_3 (3% H_2O) getrennt. Fließmittel: Benzol. Man erhält nacheinander die Derivate von **4**, eines Gemisches von **3 a** und **5** (und etwas Crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon).

DNP-Derivat von 4: Rote Kristalle aus Äthanol—Essigester, Schmp. 160°; Identifizierung wie sub 2 d).

Die *DNP*-Derivate von **3 a** und **5** werden mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck PF 254, Platten 3 Stdn. bei 120° getrocknet, Fließmittel: Benzol—Petroläther—Eisessig 800 : 500 : 10) getrennt; R_f des **3 a**-Derivates $> R_f$ des **5-DNP**.

3 a-DNP: Ausb. 0,2 g; Schmp. 232°, sonst wie sub 2 c).

5-DNP: Gelborangefarbene Rhomben aus Essigester—Äthanol, Schmp. 187°, Ausb. 0,2 g.

Identisch mit Vergleichssubstanz¹⁰ vom Schmp. 189°; Mischschmp. 188°; UV-Maxima in CHCl_3 bei 383 $m\mu$ ($\epsilon = 30\,000$) bzw. R_f -Werte in der *DC*, vgl. sub 2 d), stimmen überein.

¹⁰ *E. A. Braude und F. Sondheimer*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3754.