

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Allylacetat *

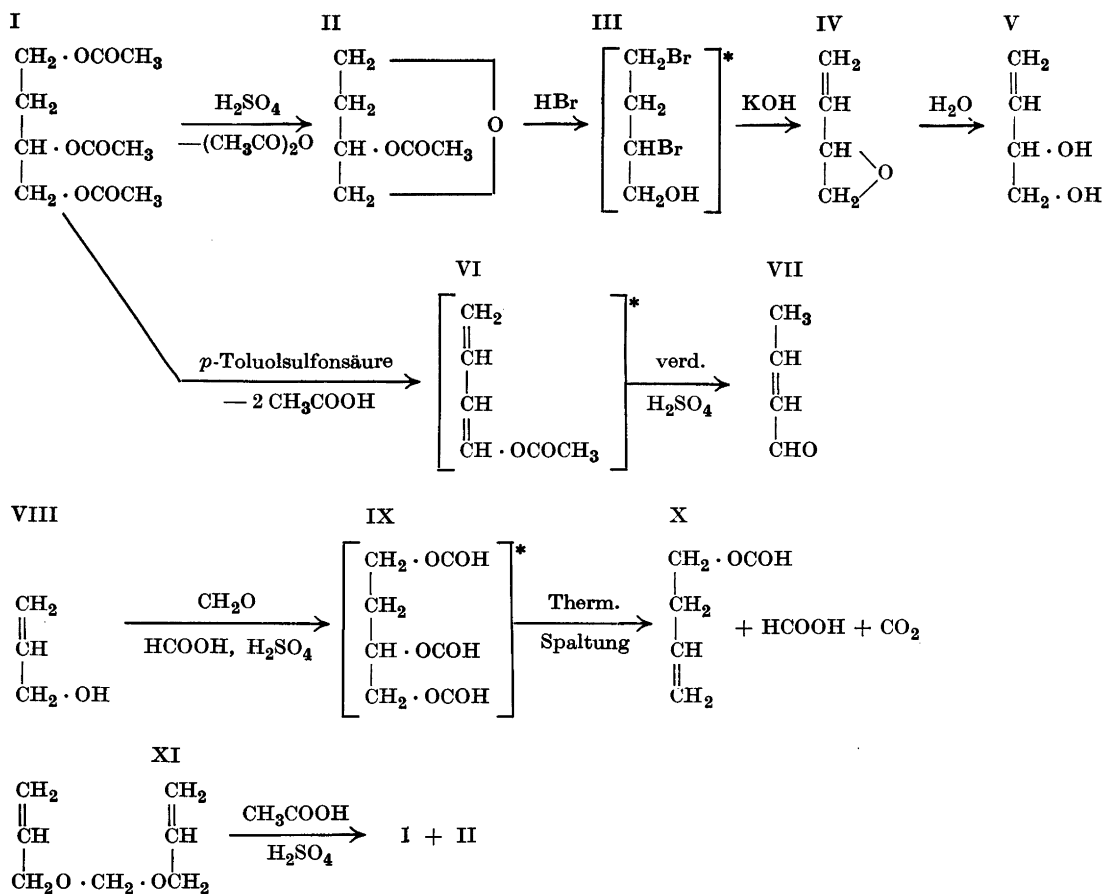
III. Eine neue Synthese des Erythrols, Crotonaldehyds
und Allylcarbinols

SIGURD OLSEN

Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern — Oslo, Norwegen

Um in der aliphatischen Reihe den beim Äthylen¹ begonnenen und bisher bis zum Butantriol-(1,2,4)-triacetat² durchgeführten schrittweisen »Formaldehyd-Olefin-Aufbau« weiter verfolgen zu können, haben wir untersucht, welche Olefinderivate der C₄-Reihe vom Butantriol-(1,2,4)-triacetat aus durch katalytische Essigsäureabspaltung zugänglich sind. Bei der Durchführung von Formaldehyd-Olefin-Reaktionen haben wir in der Regel beobachten können, dass neben dem normalen, um ein Kohlenstoffatom reicheren glykolischen Aufbauprodukt gleichzeitig ein mit diesem genetisch verwandtes Olefinderivat mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome entsteht, das seinerseits durch erneute Reaktion mit Formaldehyd den Aufbau der Kette um ein weiteres Kohlenstoffatom ermöglicht. Dieser olefinische Trabant des Butantriol-(1,2,4)-triacetates könnte, wie bereits angedeutet³, das Erythrol-diacetat [Buten-(1)-diol-(3,4)-diacetat] sein, um dessen Darstellung wir uns daher in der vorliegenden Untersuchung besonders bemüht haben. Durch Abspaltung von Essigsäure aus Butantriol-(1,2,4)-triacetat (I) könnten theoretisch mehrere Isomere entstehen, je nachdem die Abspaltung zwischen den Kohlenstoffatomen 1—2, 2—3 oder 3—4 erfolgt. Nach unseren früher mitgeteilten Erfahrungen mit anderen Verbindungen sollte bei der Vakuumdestillation mit konzentrierter Schwefelsäure die Bildung der isomeren Butendiol-diacetate begünstigt sein, allein weicht die Reaktion in diesem Falle in Richtung der Bildung von 3-Acetoxytetrahydrofuran (II)⁴ aus. Wir haben daher zur Darstellung des Erythrols (V) den Umweg über das 3-Acetoxytetrahydrofuran

* 7. Mitt. über Formaldehyd-Olefin-Reaktionen.



* Die in eckigen Klammern stehenden Formeln stellen nicht isolierte hypothetische Zwischenstufen dar.

gewählt, das, nach Behandlung mit Bromwasserstoff bei der Destillation über Kaliumhydroxyd das 3,4-Epoxy-buten-(1) (IV) gab. Das Epoxybuten wurde mit verdünnter Salzsäure in das Erythrol⁵ und dieses durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Erythrol-diacetat übergeführt.

Während die Vakuumdestillation des Butantriol-(1,2,4)-triacetates mit konzentrierter Schwefelsäure vorwiegend Ringschluss veranlasste, lieferte dessen Destillation mit *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat bei gewöhnlichem Druck ein zwischen 106—121° übergehendes Destillat (J. Z. 46.7), das bei erneuter Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Crotonaldehyd (VII) ergab. Dessen Bildung vollzieht sich möglicherweise über das Enolacetat des Vinylacetal-

dehyds (VI). Legt man zur Ausbeuteberechnung die gefundene Jodzahl zugrunde und berücksichtigt, dass es sich bei dem verwendeten Ausgangsmaterial um ein nicht ganz reines Präparat handelte, errechnet sich eine Ausbeute von ca. 30 % der Theorie.

Im Zusammenhang mit anderen geplanten Synthesen erschien uns das Allylcarbinol von Bedeutung, dessen Aufbau bisher nur Wagner⁶ und Pariselle^{5,7} auf metallorganischem Wege gelang. Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie⁸ entsteht Allylcarbinol, neben etwas Crotylalkohol, beim Zutropfen von Butandiol-(1,3) zu Alaun bei 180—190°. Wir haben zunächst Butandiol-(1,3)-diacetat mit *p*-Toluolsulfonsäure bei gewöhnlichem Druck destilliert und dabei in glatter Reaktion [Allylcarbin]-acetat in einer Ausbeute von etwa 75 % der Theorie erhalten. Näher lag uns jedoch die Entscheidung der Frage, ob das Allylcarbinol nicht auch vom Butantriol-(1,2,4) aus erreichbar sei. Anfänglich dachten wir daran, dass auf dem früher beschriebenen Wege (*l. c.*) hergestellte Butantriol-(1,2,4) nach Veresterung mit Ameisensäure thermisch zum Allylcarbinol bzw. dessen Formiat zu spalten, vervollständigten jedoch diesen Leitgedanken zu einer direkten aufbauenden Synthese, indem wir, gemäss Formelreihe VIII—X, Allylalkohol mit Paraformaldehyd in Ameisensäure unter dem katalytischen Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure umsetzten und das Reaktionsgemisch nach Neutralisation der Schwefelsäure ohne weiteres der thermischen Spaltung zum [Allylcarbin]-formiat unterwarfen. Dieses Verfahren ist bezüglich der Ausbeute an Allylcarbinol offenbar dem metallorganischen von Pariselle unterlegen, dagegen zeichnet es sich vor diesem durch grössere Einfachheit aus.

In einer früheren Publikation⁹ wurde gezeigt, dass acetalartig gebundener Formaldehyd in Gegenwart von Eisessig-Schwefelsäure und eines Olefins zur Aufbaureaktion voll ausgenutzt wird. In Analogie zu der beschriebenen Darstellung von Hexahydrosaligenindiacetat aus Formaldehyd-dicyclohexylacetal haben wir nun das Formaldehyd-diallylacetal (XI) ohne Zusatz von Formaldehyd nur mit Eisessig-Schwefelsäure gekocht und dabei 3-Acetoxytetrahydrofuran und Butantriol-(1,2,4)-triacetat erhalten. Also auch in diesem Falle wurde acetalartig gebundener Formaldehyd säurekatalytisch für den «Glykolaufbau» ausgenutzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

(Unter Mitarbeit von Birgit Sanne, Gunnar Aksnes und Eirik Hidle.)

I. Allylcarbinol aus Allylalkohol

Eine Mischung aus 1410 g Ameisensäure (85 %), 340 g Paraformaldehyd und 30 ml konz. Schwefelsäure wurden bis zur völligen Auflösung des Paraformaldehyds erwärmt und nach dem Abkühlen auf 70° mit 500 g Allylalkohol versetzt. Das Ganze erwärmte

man erneut auf 93°, wo die Reaktion unter Selbsterwärmung und Verfärbung einsetzte. Nach Abklingen der Selbstreaktion wurde eine Zeitlang unter Rückflusskühlung gekocht und nach Zusatz von 58 g wasserfreier Soda (zur Neutralisation der Schwefelsäure!) an der Raschigkolonne bei gewöhnlichem Druck destilliert. Nachdem zwischen 74—107° 1200 g Destillat (A) (J. Z. 56.2) übergegangen waren, erwies sich das Destillat gegen Brom-Eisessig als praktisch gesättigt (Ameisensäure), um dann kurz danach bei langsam fallenden Destillationstemperatur (infolge der nun einsetzenden thermischen Spaltung zu [Allylcarbin]-formiat!) wieder ungesättigt zu werden. Sobald das Destillat gegen Brom-Eisessig wieder ungesättigt wurde, fing man dieses für sich auf. Die Destillationstemperatur sank während der Spaltung bis auf 60°. Man erhielt so 196,5 g Destillat (B), das [Allylcarbin]-formiat neben Ameisensäure enthielt. Das Destillat A wurde zwecks Ausnutzung nicht umgesetzten Allylformiates gemäss der gefundenen Jodzahl erneut mit 106 g Paraformaldehyd und 25 ml konz. Schwefelsäure umgesetzt und wie oben beschrieben behandelt. Man erhielt so weitere 107.3 g [Allylcarbin]-formiat — Ameisensäure — Mischung, die mit Destillat B vereinigt und mit einer Lösung von 250 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Wasser durch 1-stündiges Kochen verseift wurde. Das Verseifungsgemisch extrahierte man mehrfach mit Äther und destillierte die vereinigten Ätherauszüge über 200 g gebranntem Kalk. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 37,7 g Destillat, das im wesentlichen zwischen 102—110° bei gewöhnlichem Druck überging und rohes Allylcarbinol darstellt. Durch weitere Reinigung gewann man ein Präparat vom Sdpkt.₇₄₈ 111—113°, $D_4^{21} = 0,8565$, $n_D^{21} = 1,4213$, Mol.-Refr. 21,38 (ber. 21,65). Pariselle gibt an: Sdpkt. 113—114°, $D^{17} = 0,848$, $n_D^{17} = 1,421$.

II. [Allylcarbin]-acetat aus Butandiol-(1,3)-diacetat

100 g Butandiol-(1,3)-diacetat (Hoechst a. Main) wurden mit 5 g *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat an der Widmerspirale bei gewöhnlichem Druck destilliert. Man erhielt im Siedintervall zwischen 89—115° 96,5 g Destillat, das nach Zusatz von Äther zur Entfernung der Essigsäure mit gesättigter Sodalösung und Natriumsulfatlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach Entfernen des Äthers gingen bei der Destillation 60 g rohes [Allylcarbin]-acetat vom Sdpkt. 120—126° über. Die nochmalige Destillation ergab ca. 50 g einer völlig farblosen Flüssigkeit vom Sdpkt. 124—126°, $D_4^{21.8} = 0,9129$, $n_D^{22.5} = 1,4115$. Palomaa u. Juvala geben an: Sdpkt.₇₃₅ 124—126°. Pariselle gibt an: $D_0^{15} = 0,918$; $n_D^{15} = 1,411$.

Verwendet man an Stelle der *p*-Toluolsulfonsäure konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man neben [Allylcarbin]-acetat bedeutende Mengen Butadien, das in Brom-Eisessig absorbiert und als Tetrabromid vom Schmp. 118—119° nachgewiesen wurde.

III. Crotonaldehyd aus Butantriol-(1,2,4)-triacetat

179 g Butantriol-(1,2,4)-triacetat (nicht ganz rein) wurden mit 10 g *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat an der Widmerspirale bei gewöhnlichem Druck destilliert. Man erhielt 112,4 g Destillat zwischen 106—121°, das zunächst farblos war, aber sich schon während der Destillation dunkelbraun färbte (J. Z. 46.7). Destillationsrückstand 71,5 g schwarze Krusten. Das Destillat wurde mit einer Lösung von 8 ml konz. Schwefelsäure in 70 ml Wasser versetzt und die Mischung erneut an der Widmerspirale destilliert, wobei mit den Wasserdämpfen Crotonaldehyd zwischen 65—100° überging. Das Destillat wurde mit Äther und gesättigter Sodalösung geschüttelt, die Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Schicht 2-mal mit Äther ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid

wurden die vereinigten Ätherauszüge destilliert. Man erhielt 10 g Crotonaldehyd vom Sdpkt. 103–105°. Dieser wurde zur Identifikation in das *Semicarbazon* vom Schmp. 202° übergeführt. Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat unverändert.

$C_5H_9ON_3$ (127,2)	Ber.:	C	47,23	H	7,14	N	33,05
	Gef.:	»	47,23	»	7,13	»	32,70

IV. Erythrol aus 3-Acetoxytetrahydrofuran

a) Behandlung mit Bromwasserstoff

In 126 g 3-Acetoxytetrahydrofuran leitete man einen lebhaften Strom Bromwasserstoff ein, bis die Gewichtszunahme 183,8 g betrug. Das Reaktionsprodukt blieb über Nacht sich selbst überlassen und wurde dann an der Widmerspirale destilliert, wobei beim Sdpkt.₁₄ 120–125° 226,2 g Destillat übergingen (Destillat A).

b) 3,4-Epoxybuten-(1)

In einem Claisenkolben mit Tropftrichter und angeschlossenem Liebigkühler wurde vorstehend beschriebenes Destillat A portionsweise auf einen reichlichen Überschuss feinpulverisiertes Kaliumhydroxyd getropft, wobei unter kräftiger Reaktion sofort eine farblose Flüssigkeit ab 60° zu destillieren begann. Die Destillationstemperatur hielt sich ziemlich konstant und stieg gegen Schluss auf etwa 100°. Man erhielt 51,8 g trübes Destillat. Die Trübung verschwand nach Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat. Bei der Destillation an der Widmerspirale erhielt man 40 g Destillat; das im wesentlichen beim Sdpkt.₇₅₃ 66° übergang: $D_4^{20} = 0,8770$, $n_D^{20} = 1,4178$, Mol.-Refr. 20,0 (ber. 19,65). Pariselle gibt an: Sdpkt.₇₆₀ 70°, $D^{20} = 0,87$, $n_D^{20} = 1,416$.

c) Erythrol

40 g 3,4-Epoxybuten-(1) (vorstehend beschriebenes Präparat) wurden vorsichtig zu einer Mischung von 100 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure getropft, wobei kräftige Wärmentwicklung erfolgte. Das Reaktionsgemisch kochte man dann eine Stde. lang unter Rückflusskühlung und destillierte direkt an der Widmerspirale. Man erhielt 30,2 g Destillat vom Sdpkt.₁₃ 91°, $n_D^{19} = 1,4615$, $D_4^{19} = 1,0506$, Mol.-Refr. 23,06 (ber. 23,27). Pariselle gibt an: Sdpkt.₁₃ 91–93°, $n_D^{14} = 1,469$; $D^{14} = 1,05$.

Bisphenylurethan Schmp. 125–126° (Pariselle gibt Schmp. 125–126° an).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ (326,3)	Ber.:	C	66,26	H	5,56	N	8,59
	Gef.:	»	66,58	»	5,74	»	8,39

Erythrol-diacetat Sdpkt.₁₃ 88–89°, $D_4^{23.5} = 1,065$.

V. Überführung von Formaldehyd-diallylacetal in 3-Acetoxytetrahydrofuran und Butantriol-(1,2,4)-triacetat

140 g Formaldehyd-diallylacetal (Sdpkt. 138–142°; Probe auf freien Formaldehyd mit Fuchsin-schwefeliger Säure negativ!) wurde mit 300 ml Eisessig und 5 ml konz. Schwefelsäure erhitzt. Bei 102° (in der Flüssigkeit gemessen!) trat Sieden ein. Infolge der freier werdenden Reaktionswärme hielt sich die Flüssigkeit etwa 15 Minuten von selbst im Sieden unter zunehmender Dunkelfärbung. Das Gemisch wurde dann 2 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht. Das schwarzbraune Reaktionsgemisch wurde zwecks

Neutralisation der freien Schwefelsäure mit 10 g wasserfreier Soda versetzt und zunächst bei gewöhnlichem Druck destilliert: 1) Sdpkt. 90–120°, 307 g, J. Z. 113,5, Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure auf Formaldehyd positiv!). Bei der Destillation des Rückstandes bei 9 mm Druck erhielt man u. a. ca. 10 g einer zwischen 60–70° übergehenden Fraktion, die vorwiegend aus 3-Acetoxytetrahydrofuran bestand (Perhydrolreaktion auf Furanderivate² positiv!) und ca. 10 g einer zwischen 150–157° übergehenden Fraktion ($D_4^{19} = 1,1441$, V. Z. 469,1), die fast reines Butantriol-(1,2,4)-triacetat darstellt. Durch Verarbeitung sämtlicher Fraktionen auf 3-Acetoxytetrahydrofuran nach der früher angegebenen Vorschrift⁴ erhielt man dieses in reinem Zustande. Zwecks Identifizierung wurde es durch Umesterung in das 3-Oxytetrahydrofuran (Sdpkt.₈ 74–75°) und dieses in das

Phenylurethan vom Schmp. 118–120° überführt.

C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N (207,2)	Ber.:	C 63,75	H 6,32	N 6,76
	Gef.:	» 63,77	» 5,90	» 6,86

ZUSAMMENFASSUNG

Das durch Umsetzung von Formaldehyd mit Allylacetat in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure erhältliche Butantriol-(1,2,4)-triacetat lässt sich durch Destillation mit *p*-Toluolsulfonsäure in *Crotonaldehyd* und auf dem Umwege über 3-Acetoxytetrahydrofuran in *Erythrol* überführen. — Butandiol-(1,3)-diacetat liefert bei der Destillation mit *p*-Toluolsulfonsäure [*Allylcarbin*]-acetat. Durch Umsetzung von Allylalkohol mit Formaldehyd in Ameisensäure und thermische Spaltung des Reaktionsproduktes entsteht *Allylcarbinol* bzw. dessen Formiat. Beim Kochen von Formaldehyddiallylacetat mit Eisessig-Schwefelsäure bildeten sich 3-Acetoxytetrahydrofuran und Butantriol-(1,2,4)-triacetat.

Dem *Fridtjof Nansen-Fond* und *Norges Almenvitenskapelige Forskningsråd* danke ich für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 676.
- Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 462.
- Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 468.
- Vgl. *Übergang von Butantrioltriacetat in Acetoxytetrahydrofuran* bei Olsen, S. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 471.
- Vgl. Pariselle, H. *Ann. chim. et phys.* (8) **24** (1911) 393.
- Wagner, G. *Ber.* **27** (1894) 2436.
- Pariselle, H. *Compt. rend.* **148** (1909) 849; vgl. auch Palomaa, M. H. und Juvala, A. *Ber.* **61** (1928) 1772; Juvala, A. *Ber.* **63** (1930) 1991.
- I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., D.R.P. 483781; *Chem. Centr.* (1930, I) 1366.
- Olsen, S. *Z. Naturf.* **1** (1946) 671.

Eingegangen am 3. Juli 1950.