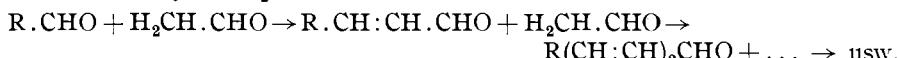


383. G. Wittig und R. Kethur: Ein neuer Weg zum Aufbau von Polyenketten; Darstellung einiger ungesättigter Aldehyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 5. August 1936.)

Die klassische Methode, aus einem Aldehyd $R\cdot CHO$ die „vinylenhomologen“ Aldehyde $R(CH:CH)_xCHO$ darzustellen, ist die Kondensation mit Acetaldehyd entsprechend der Reihe:



So kann man nach diesem Vorgang aus Benzaldehyd nacheinander den Zimtaldehyd, Cinnamyliden-acetaldehyd und daraus das 7-Phenyl-heptatrienal-(1)¹⁾ gewinnen. Gegebenenfalls läßt sich anstelle von Acetaldehyd auch der Crotonaldehyd verwenden, mit dessen Hilfe Kuhn und Winterstein²⁾ den Benzaldehyd unmittelbar in das *asymm.* 5-Phenyl-pentadienal-(1) überführten. Beiden Methoden haftet der Nachteil an, daß die bei der Kondensation entstehenden Aldehyde sich ihrerseits zu den Vinylenhomologen weiterkondensieren, so daß man ein Gemisch erhält, aus dem die gewünschte Aldehydstufe nur verlustreich herausgearbeitet werden kann. Für die unten zu beschreibende Verwandlung des β -Phenyl-zimtaldehyds in das 5,5-Diphenyl-pentadienal-(1),

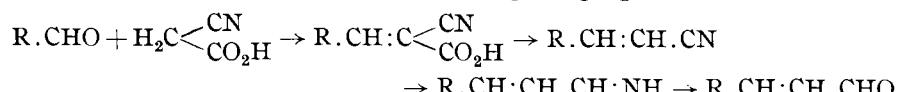


kam dieser Weg nicht in Betracht, da der β -Phenyl-zimtaldehyd nicht leicht zugänglich ist, und da das relativ hohe Molekulargewicht der Vinylenhomologen eine fraktionierte Krystallisation oder Destillation erschwert und daher die Darstellung besonders verlustreich gestaltet hätte.

Um diese Komplikationen auszuschalten, dachte man zunächst an eine Kondensation des Aldehyds mit Brenztraubensäure und an eine darauf folgende Decarboxylierung, die nach dem Schema:

$R\cdot CHO + H_2CH\cdot CO\cdot CO_2H \rightarrow R\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H \rightarrow R\cdot CH:CH\cdot CHO$
zu dem ungesättigten Aldehyd führen müßte. Aber alle Versuche, z. B. die Cinnamyliden-brenztraubensäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das 5-Phenyl-pentadienal-(1) überzuführen (Erhitzen mit Kupferpulver in Schmelze oder Chinolin bzw. Dimethylanilin³⁾), scheiterten an der Zersetzung des offenbar entstehenden Aldehyds.

Dagegen erwies sich der folgende Weg als gangbar:



Die Kondensationen der Aldehyde $R\cdot CHO$ mit Cyan-essigsäure in Eisessig verlaufen glatt; ebenso die Decarboxylierungen mit Kupferpulver, die zu den ungesättigten Nitrilen führen.

Für die Reduktion dieser Nitrile zu den entsprechenden Aldimidien kommen naturgemäß nur solche Methoden in Frage, die den Reduktionsprozeß auf die Nitrilgruppe lokalisieren. Bekannt war die Reduktion von

¹⁾ Vorländer u. Mitarbeiter, B. 58, 1284 [1925].

²⁾ Helv. chim. Acta 12, 493 [1929].

³⁾ vergl. auch Bouveault, Compt. rend. Acad. Sciences 122, 1543 [1896].

Phenylimid-chloriden mittels Zinnchlorürs in HCl-haltigem Äther nach Sonn und Müller⁴⁾, ein Verfahren, das Stephen^{4a)} mit Erfolg auf die Reduktion von Nitrilen zu Aldimiden übertrug. Entsprechend dem Schema:



addiert das Nitril zunächst Chlorwasserstoff unter Bildung des Imidchlorides, das nun von Zinnchlorür (bzw. dem Ätherat der Komplexsäure H_2SnCl_4) zum Aldimid reduziert wird und in das unlösliche Chlorhydrat-Zinntetra-chlorid-Doppelsalz übergeht. Die Hydrolyse liefert den Aldehyd, dessen Ausbeuten nach den Feststellungen von Stephen meist ausgezeichnet sind; so wird das Benzonitril unter diesen Bedingungen rasch und quantitativ in den Benzaldehyd verwandelt.

Die nächste Stufe, das Zimtsäure-nitril, das nach Fiquet⁵⁾ aus Benzaldehyd entsprechend dem Schema S. 2078 über die Benzyliden-essigsäure in guter Ausbeute zu gewinnen ist, läßt sich nach Stephen weniger glatt zum Zimtaldehyd reduzieren; immerhin bewegen sich die Ausbeuten noch um 40%. Das zweifach ungesättigte Nitril $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}:\text{CH})_2\text{CN}$ lieferte bei der Behandlung mit Zinnchlorür in ätherischer Salzsäure nur noch 10% des zugehörigen Aldehyds 5-Phenyl-pentadienal-(1), und bei der Reduktion des nächsten Gliedes der Polyenreihe, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}:\text{CH})_3\text{CN}$, konnte das 7-Phenyl-heptatrienal-(1) nur noch in Spuren nachgewiesen werden.

Das Absinken der Ausbeuten ist nach unsrern Beobachtungen teilweise darauf zurückzuführen, daß die Addukte von Zinnchlorür + Salzsäure an die ungesättigten Nitrile mit der Verlängerung der Polyenkette zunehmend schwerer löslich werden. Es wurde festgestellt, daß die Nitrile $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}:\text{CH})_2\text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}:\text{CH})_3\text{CN}$ bereits in ätherischer Salzsäure, ohne Zusatz von Zinnchlorür, schwerlösliche Chlorhydrate (Imidchloride) bilden, die als gelbe bzw. orangegelbe Nadeln aus der Lösung ausfallen, während das Benzonitril gar kein Addukt und Zimtsäure-nitril erst in hochkonzentrierter Lösung (das Chlorhydrat des Imidchlorids⁶⁾) in hellgelben Krystallen abscheidet.

Bei der Zersetzung der Chlorhydrate mit Wasser werden die ursprünglichen Nitrile, aber z. Tl. in stereoisomeren Formen, zurückhalten. So schmilzt das bei der Decarboxylierung als Öl gewonnene Cinnamyliden-acetonitril nach der Umlagerung durch ätherische Salzsäure bei 40—41.5°. Daß beide Nitrile *cis-trans*-isomere Modifikationen sind, folgt daraus, daß bei ihrer Verseifung mit alkoholischem Alkali ein und dasselbe Säureamid und daraus die Cinnamyliden-essigsäure erhalten wird. Das durch Decarboxylierung gewonnene 3-fach ungesättigte Nitril stellt ein um 50° schmelzendes Stereoisomeren-Gemisch dar, das bei der Umlagerung mit ätherischer Salzsäure in eine einheitliche Modifikation vom Schmp. 111—112° übergeht.

Um nun die schwerlöslichen Imidchlorid-Zinnchlorür-Addukte in Lösung und damit besser in Reaktion zu bringen, wurden die Versuchsbedingungen sinngemäß abgeändert. Während Stephen das Reaktionsgemisch bei 15—20° sich selbst überließ, wurde die ätherische Suspension des Cinnamyliden-

⁴⁾ B. 52, 1927 [1919]; 58, 1096 [1925].

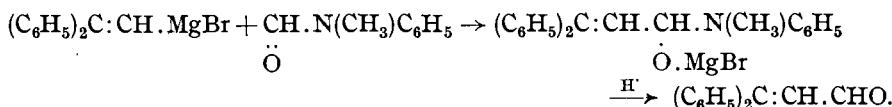
^{4a)} Journ. chem. Soc. London 127, 1874 [1925].

⁵⁾ Ann. chim. phys. [6] 29, 442, 463 [1893].

⁶⁾ vergl. Pinner u. Klein, B. 10, 1891 [1877]; Biltz, B. 25, 2544 [1892].

acetonitril-Addukt mehrere Stunden auf 55° erwärmt, mit dem Ergebnis, daß sich die Ausbeuten an Cinnamyliden-acetaldehyd zwischen 5 und 10% bewegten, also eher verschlechterten⁷⁾. Am günstigsten verliefen die Reduktionen des Cinnamyliden-acetonitrils mit Zinnchlorür in HCl-haltigem Dioxan bei 55°; hier konnten die Ausbeuten bis auf 15% gesteigert werden. Berücksichtigt man fernerhin, daß nach dem Abtrennen des Cinnamyliden-acetaldehyds mittels Bisulfitlauge das Ausgangsnitril bis zu 50% zurückgewonnen wird, das von neuem der Reduktion unterworfen werden kann, so ist die Gesamtausbeute an Aldehyd mit rund 25% zu veranschlagen. Hervorzuheben ist, daß das so gewonnene 5-Phenyl-pentadienal-(1) nach einmaliger Destillation rein ist und zu einer krystallinen Masse vom Schmp. 36—38° erstarrt, während das durch Kondensation aus Benzaldehyd, mit Crotonaldehyd erhaltene Dienal⁸⁾ ölig bleibt. Die Identität beider Aldehyde konnte durch die Schmelzpunkts- und Mischprobe ihrer Phenylhydrazone erwiesen werden.

Den Anstoß zu dieser Arbeit gab die eingangs erwähnte Aufgabe, den β -Phenyl-zimtaldehyd in das 5,5-Diphenyl-pentaadienal-(1) zu verwandeln. Die Schwierigkeiten, welche die Darstellung des β -Phenyl-zimtaldehyds bereitete, ließen sich überwinden, als man nach dem Verfahren von Bouveault⁹⁾ auf das *N*-Methyl-anilid der Ameisensäure β , β -Diphenylvinyl-magnesiumbromid¹⁰⁾ einwirken ließ:



Der gewünschte Aldehyd konnte nach dieser Methode in einer Ausbeute von 41% gewonnen werden¹¹); er schmilzt wie der gleichzeitig auf anderem Wege¹²⁾ dargestellte β -Phenyl-zimtaldehyd bei 44—45°. Man charakterisierte ihn durch Darstellung des Anilids und des gelben Azins:



Die Überführung des ungesättigten Aldehyds in das vinylen-homologe Dienal erfolgte entsprechend dem neuen Reaktionsweg über das Kondensationsprodukt mit Cyan-essigsäure, das zum β -Phenyl-cinnamyliden-acetonitril decarboxyliert wurde. Bei der Reduktion dieses zweifach ungesättigten Nitrils mit Zinnchlorür in HCl-haltigem Dioxan konnte das 5,5-Diphenyl-pentadienal-(1) in Ausbeuten bis zu 10% gewonnen werden. Mit Hydrazinhydrat in Eisessig liefert es das orangegelbe Azin:



Die Darstellung der 3-fach ungesättigten Aldehyde bereitet z. Zt. noch Schwierigkeiten, da sich die mehrfach ungesättigten Nitrile mit Zinnchlorür nicht mehr so glatt reduzieren lassen. Es müssen also stärker wirkende

⁷⁾ vergl. jedoch King u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1933, 273, 1477.

⁸⁾ Kuhn u. Winterstein, l. c.

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 987 [1903]; Houben u. Doescher, B. **43**, 3435 [1910].

¹⁰⁾ Die bekannte Darstellung des β,β -Diphenyl-vinyl-bromids wurde weitgehend vereinfacht; s. Versuchsteil.

¹¹⁾ Dissertation A. Klein (1935), Braunschweig, S. 45.

¹²⁾ Kohler u. Larsen, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1451 [1935].

Reduktionsmittel wie Titantrichlorid oder das von v. Braun und Rudolph¹³⁾ zur Reduktion von Phenylimid-chloriden erfolgreich angewandte Chromchlorür an die Stelle treten; eine Aufgabe, die hinsichtlich der Synthese von Naturstoffen mit Polyenketten¹⁴⁾ von Bedeutung ist und weiterbearbeitet wird.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für die Bewilligung eines Stipendiums für den einen von uns zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

a) Zur Darstellung des 5-Phenyl-pentadienals-(1).

Cinnamyliden-cyan-essigsäure¹⁵⁾.

66 g frisch destillierter Zimtaldehyd (0.5 Mol) werden mit 51 g Cyan-essigsäure (0.6 Mol) in 50 ccm Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die gelbe Krystallmasse scharf abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen. Das bei 110° getrocknete Rohprodukt wog 82 g (= 82% d. Th.) und schmolz bei 204—206°. Eine aus Eisessig gereinigte Probe schmolz bei 212° unt. Zers.

Cinnamyliden-acetonitril¹⁶⁾.

80 g Cinnamyliden-cyan-essigsäure werden mit 20 g Naturkupfer C auf 180—185° erhitzt, wobei unter Abspaltung von CO₂ Verflüssigung eintritt. Nach Beendigung der Gasentwicklung destilliert man das Nitril; Sdp.₁₁ 158—160°. Ausbeute 48 g (78% d. Th.). Hellelbes Öl, das auch beim Animpfen mit dem Nitril vom Schmp. 40—41.5° nicht erstarrt.

Stereoisomerisation des Cinnamyliden-acetonitrils: Eine Lösung von 2 g Nitril in 7 ccm absol. Äther wird mit HCl-Gas gesättigt, wobei sich das Chlorhydrat^{16a)} in schwefelgelben Krystallen abscheidet. Nach 2-tägigem Stehen werden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser zersetzt, wobei das „feste Nitril“ vom Schmp. 34—35° erhalten wird. Ausbeute 0.6 g. Aus Methanol (Kochsalz-Eis-Kältemischung) farblose Nadeln vom Schmp. 40—41.5° (nach Lit.¹⁷⁾ Schmp. 42°).

2.681 mg Sbst.: 0.212 ccm N₂ (22°, 776 mm).

C₁₁H₉N. Ber. N 9.0. Gef. N 9.3.

Die Mutterlauge des abgesaugten Chlorhydrats wird im Vakuum von HCl und Äther befreit, der Rückstand wieder in Äther aufgenommen und mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man und erhält 0.6 g flüssiges Nitril zurück.

¹³⁾ B. **67**, 1735 [1934]. ¹⁴⁾ Kuhn u. Grundmann, B. **69**, 1757 [1936].

¹⁵⁾ Nach Fiquet, Ann. chim. phys. [6] **29**, 493 [1893].

¹⁶⁾ vergl. Fiquet, Ann. chim. phys. [6] **29**, 497 [1893].

^{16a)} Zur Analyse wurde eine Probe rasch abgesaugt und im Exsiccator etwa 10 Min. über konz. Schwefelsäure belassen. Laut Analyse handelt es sich um das Addukt von einem Mol. HCl an das Nitril:

0.1508 g Sbst.: 8.3 ccm 0.1-n. NaOH.

C₁₁H₁₀NCl. Ber. HCl 19.1. Gef. HCl 20.0.

Nach mehrstdg. Stehen hat das Chlorhydrat bereits einige Prozente HCl abgespalten.

¹⁷⁾ Ciusa u. Bernardi, Atti R. Accad. Lincei, Roma [5] **19**, II, 59 [1910]; Gazz. chim. Ital. **41**, I, 155 [1911].

Verseifung des flüssigen und festen Cinnamyliden-acetonitrils: Je 0.5 g des flüssigen und festen Nitrils wurden in alkohol. Kalilauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein Krystallbrei von Cinnamyliden-acetamid entstand. Nach dem Absaugen krystallisierte man aus Essigester um und erhielt in beiden Fällen farblose Blättchen vom Schmp. 185.5—186.5°; Mischprobe 185.5—186.5° (nach Lit.¹⁸⁾ Schmp. 185°).

Je 0.5 g des festen und flüssigen Nitrils wurden in alkohol. Kalilauge 6—7 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der klaren Lösung schied sich beim Ansäuern die Cinnamyliden-essigsäure ab, die in beiden Fällen nach dem Umlösen aus Chloroform und Petroläther bei 163—164° schmolz (nach Lit.¹⁹⁾ Schmp. 166°). Ausbeute 0.45 g.

5-Phenyl-pentadienal-(1).

1) Reduktion nach Stephen²⁰⁾ in der Kälte: 65 g wasserfreies Zinnchlorür und 6 g krystall. Zinnchlorür²¹⁾ werden in 250 ccm absol. Äther suspendiert und mit trocknem Salzsäuregas innerhalb von 6 Stdn. in Lösung gebracht, wobei 2 Schichten entstehen. Nach der Zugabe von 40 g Cinnamyliden-acetonitri (flüssig oder fest) färbt sich das Reduktionsgemisch rot, und nach einem Stehen erfolgt die Abscheidung gelber Krystalle; nach 3 Tagen war die untere Schicht des Kolbeninhaltes nahezu erstarrt. Zur Vervollständigung der Krystallisation wird noch einige Stdn. Salzsäuregas eingeleitet, dann der Krystallbrei scharf abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen.

Der Rückstand wird auf dem Wasserbade mit 200 ccm Wasser bei 70° zersetzt und das oben schwimmende Öl in Chloroform aufgenommen. Nach dem Einengen der Lösung fügt man Äther hinzu und schüttelt die Lösung 12 Stdn. mit 40-proz. Bisulfitlauge. Dabei scheidet sich die Bisulfit-Verbindung des Cinnamyliden-acetaldehyds in weißen Krystallen ab, die abgesaugt und wiederholt mit Äther ausgewaschen werden.

Die Bisulfit-Verbindung wird hierauf mit 100 ccm 2-n. Schwefelsäure bei etwa 60° 20 Min. behandelt, der entstandene Aldehyd in Äther aufgenommen und mit Wasser, Natriumacetat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat verjagt man das Lösungsmittel und destilliert das Öl im Vakuum; Sdp.₁ 134°. Ausbeute 4.1 g. Das Destillat erstarrt zu farblosen Krystallen, die bei 36—38° schmelzen. Aus Petroläther (Eis-Kochsalz-Kältemischung) farblose Nadeln vom Schmp. 38—40°²²⁾.

Nach längerem Stehenlassen verschmieren die Krystalle.

0.2 g Cinnamyliden-acetaldehyd in wenig Eisessig versetzt man mit 0.2 g Phenylhydrazin, wobei sich das Phenylhydrazon in gelben Krystallen abscheidet; 0.25 g vom Schmp. 168—171°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt es bei 173.5—174°. — Der nach Kuhn

¹⁸⁾ Riedel, A. **361**, 100 [1908].

¹⁹⁾ Fiquet, Ann. chim. phys. [6] **29**, 497 [1893]. ²⁰⁾ 1. c.

²¹⁾ Nach K. H. Slotta u. R. Kethur (Dissertat. Kethur, Breslau, noch nicht erschienen) wird kryst. Zinnchlorür im evak. Exsiccator entwässert und diesem 10% kryst. Zinnsalz ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) zugesetzt, da das wasserfreie Zinnchlorür sich in absolutem Äther beim Einleiten von HCl nur sehr langsam umsetzt.

²²⁾ Schmp. 38.5° nach Dissertat. Engelberg, Berlin 1914.

und Winterstein²³⁾ dargestellte Aldehyd lieferte ein Roh-Phenylhydrazon vom Schmp. 165—168° (0.16 g aus 0.2 g Aldehyd), das nach dem Reinigen aus Eisessig mit dem erstgenannten Phenylhydrazon keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Vom Filtrat der Bisulfit-Verbindung des Cinnamyliden-acetaldehyds wurde die ätherische Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte man das verbleibende Öl, das bei einem Unterdruck von 11 mm bei 158—160° überging und erstarrte. Die farblosen Krystalle vom Schmp. 39—41° erwiesen sich als identisch mit dem festen Cinnamyliden-acetonitril. Ausbeute 21 g.

2) Reduktion in der Wärme: 16 g SnCl_2 und 1.6 g $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in 60 ccm absol. Äther werden durch Einleiten von Salzsäuregas wie unter 1) in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 10 g Cinnamyliden-acetonitril erwärmt man die Reduktionsmischung 2 Stdn. auf 50° unter gleichzeitigem Einleiten von HCl. Es erfolgt dabei nur eine geringe Abscheidung von rötlichen Krystallen in der unteren Schicht. Man lässt im Gasstrom erkalten und saugt nach mehreren Stdn. den Krystallbrei ab, der wie unter 1) behandelt wird und nach der Aufarbeitung 0.5 g Cinnamyliden-acetaldehyd und 5.2 g Cinnamyliden-acetonitril vom Schmp. 38—39° liefert.

Bei kleineren Ansätzen bis zu 1.5 g Nitrit herunter erhöhten sich die Ausbeuten an Phenyl-dienal bis auf 10% d. Th.

3) Reduktion in warmem Dioxan: 6 g wasserfreies Zinnchlorür zusammen mit 0.6 g kryst. Zinnchlorür löst man in 18 ccm über Natrium getrocknetem Dioxan durch Einleiten von Salzsäuregas, wobei eine klare Lösung ohne Schichtenbildung entsteht. Nach Zugabe von 3 g Cinnamyliden-acetonitril erwärmt man die Reduktionsmischung 2 Stdn. auf 55° unter Durchleiten von HCl-Gas und lässt im Gasstrom erkalten. Es scheiden sich orangefarbene Krystalle ab, die nach längerem Stehenlassen abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Die Aufarbeitung wie unter 1) führt zu 0.45 g Cinnamyliden-acetaldehyd.

b) Versuche zur Darstellung des 7-Phenyl-heptatrienals-(1).
7-Phenyl-2-cyan-heptatrien-(2.4.6)-säure.

4 g Cinnamyliden-acetaldehyd (frisch bereitet) werden in 3 ccm Eisessig mit 2.4 g Cyan-essigsäure im geschlossenen Rohr unter Stickstoff 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 226—227° (unt. Zers.) ab. Ausbeute 3.4 g. Aus Eisessig gereinigt, schmilzt es bei 227—228°.

3.607 mg Sbst.: 0.190 ccm N₂ (22.5°, 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.1.

Cinnamyliden-crotonsäure-nitril.

3 g 7-Phenyl-2-cyan-heptatrien-(2.4.6)-säure erhitzt man mit 1 g Naturkupfer C auf etwa 190°, wobei unter Decarboxylierung Verflüssigung eintritt. Nach beendeter Gasentwicklung destilliert man das entstandene ungesättigte Nitrit ab; Sdp.₁₂ 195—197°. Hellgelbes, zähflüssiges Öl, das

²³⁾ I. c.

nach längerem Aufbewahren zu einer Krystallmasse vom unscharfen Schmp. 50—55° erstarrt. Ausbeute 1.8 g.

4.578 mg Sbst.: 0.308 ccm N₂ (21°, 754 mm).

C₁₃H₁₁N. Ber. N 7.7. Gef. N 7.8.

Das vorliegende Nitril ist ein Gemisch Stereoisomerer; daher steigt der Schmp. beim Umkrystallisieren aus wenig Methanol langsam bis auf 103—107°.

Stereoisomerisation des Nitrils: Eine Lösung von 0.3 g des 3-fach ungesättigten Nitrils vom Schmp. 50—55° in wenig absol. Äther sättigt man mit Salzsäuregas, wobei eine rote Lösung entsteht, die nach einiger Zeit orangefarbene Krystalle des Chlorhydrats abscheidet. Nach dem Absaugen und Zersetzen mit Wasser gewinnt man schwachgelb gefärbte Blättchen, die bei 105—107° schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol steigt der Schmp. auf 111—112°. Keine Depression mit dem oben gereinigten Nitril vom Schmp. 103—107°.

3.676 mg Sbst.: 0.245 ccm N₂ (23°, 761 mm).

C₁₃H₁₁N. Ber. N 7.7. Gef. N 7.7.

Reduktionsversuche mit dem Nitril: Zur Darstellung des 7-Phenyl-heptatrienals-(1) werden 1 g Zinnchlorür (wasserfrei) und 0.1 g kryst. Zinnchlorür in der üblichen Weise in 3—4 ccm absol. Äther im HCl-Strom in Lösung gebracht und 0.5 g Nitril vom Schmp. 50—55° hinzugefügt. Sofort nach dem Eintragen des Nitrils scheiden sich dunkelrote Krystalle ab, deren Menge nach 1 Stde. nicht mehr zunimmt. Nach dem Stehen über Nacht werden sie abgesaugt und in der oben beschriebenen Weise auf den ungesättigten Aldehyd verarbeitet. Beim Schütteln der ätherischen Lösung wird keine Bisulfit-Abscheidung beobachtet. Die ätherische Lösung liefert nach dem Verjagen des Lösungsmittels einen festen Rückstand, der nach dem Umlösen aus Methanol bei 111—112° schmilzt und mit dem Nitril vom Schmp. 111—112° keine Depression gibt. Ausbeute 0.2 g.

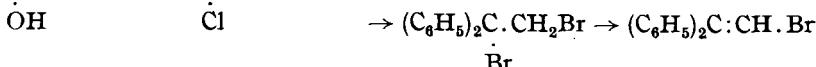
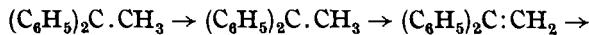
Die Reduktionsversuche in warmem Äther oder Dioxan mit Zinnchlorür und Salzsäure führen ebenfalls zum Nitril vom Schmp. 111—112°. An Bisulfit-Verbindung konnten nur geringe Mengen farbloser Krystalle in der Bisulfit-Lösung beobachtet werden.

c) Zur Darstellung des β-Phenyl-zimtaldehyds.

(Bearbeitet von A. Klein²⁴⁾.)

β, β-Diphenyl-vinyl-bromid.

Das entspr. der Formelreihe:



bereits dargestellte²⁵⁾ Diphenyl-vinyl-bromid lässt sich in weitgehend vereinfachter Darstellungsweise gewinnen. Es kann aus dem Diphenylmethyl-carbinol unmittelbar, ohne Isolierung der Zwischenstufen, auf dem folgenden Wege synthetisiert werden:

²⁴⁾ Dissertat. Braunschweig 1935, S. 43 ff.

²⁵⁾ vergl. Lipp, B. 56, 569 [1923].

70 g Diphenyl-methyl-carbinol (aus Acetophenon und Phenylmagnesiumbromid gewonnen und zur Reinigung wiederholt mit Petroläther ausgekocht) werden in einer Lösung von 200 ccm Eisessig bis zum Sieden der Lösung erhitzt und nach Zugabe einiger Tropfen einer Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung einige Min. gekocht. Die entstandene Lösung von Diphenyl-äthylen kühlt man rasch ab und läßt hierzu unter Wasserabschütteln immer wieder verschwindende Farbe des Broms endgültig bleibt und mitunter das Dibromid des Diphenyl-äthyleins teilweise auskrystallisiert. Das Reaktionsgemisch wird wieder aufgekocht, wobei unter Abspaltung und Entweichen von Bromwasserstoff das β, β -Diphenylvinyl-bromid entsteht. Diese Lösung gießt man in Wasser, aus dem sich die gewünschte Verbindung als Öl abscheidet. Wenn es nach einem Stehen — schneller beim Animpfen mit festem Diphenyl-vinyl-bromid — erstarrt ist, saugt man ab und trocknet auf Ton. Rohausbeute 80 g.

Zur Weiterverarbeitung wird das Bromid entweder destilliert oder einmal aus 200 ccm Methanol umkristallisiert; Ausbeute 60 g (66% d. Th.) vom Schmp. 46—47.5°. Die reine Verbindung schmilzt bei 49—50°.

β -Phenyl-zimtaldehyd.

In einem 500 ccm-fassenden Weithalskolben versetzt man die warme Lösung von 13 g Diphenyl-vinyl-bromid (0.05 Mol) in 50 ccm absol. Äther mit 7 g (durch Äthylbromid in absol. Äther) angeätztem Magnesium, wobei der Äther in lebhaftes Sieden gerät. Wenn nach etwa 10 Min. die Reaktion träger wird, läßt man durch einen aufgesetzten Tropftrichter eine Lösung von 39 g (0.15 Mol) Diphenyl-vinyl-bromid in 150 ccm absol. Äther langsam zutropfen, so daß der Äther in lebhaftem Sieden bleibt. Anschließend kocht man die Grignard-Lösung noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade.

Zu dieser Lösung läßt man nun 27 g *N*-Methyl-formanilid (0.2 Mol) in 100 ccm absol. Äther unter lebhaftem Schütteln langsam zutropfen. Es bildet sich eine gelbe, zähe Masse, die nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade körnig wird. Nach dem Zersetzen mit verd. Schwefelsäure hebt man die ätherische Schicht ab und schüttelt diese 12 Stdn. mit 40-proz. Bisulfitlauge. Die Bisulfit-Verbindung des β -Phenyl-zimtaldehyds wird abgesaugt und mit Äther und warmem Benzol gewaschen, anschließend auf Ton getrocknet und mit 2-n. Schwefelsäure bei 60° zersetzt.

Das abgeschiedene Öl erstarrt nach dem Erkalten, worauf abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man 17 g (41% d. Th.) Aldehyd vom Schmp. 41—42°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther steigt der Schmp. auf 44—45°; schwachgelbe Nadeln.

38.7 mg Sbst.: 123.0 mg CO₂, 18.9 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 86.5, H 5.8. Gef. C 86.7, H 5.5.

Semicarbazone des β -Phenyl-zimtaldehyds: Eine kleine Probe des Aldehyds in Alkohol versetzt man mit der äquivalenten Menge Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in wenig Wasser. Das ausfallende Semicarbazone schmilzt bei 217—219°, das nach Ziegler u. Tiemann²⁶⁾ dargestellte bei 214—215°.

²⁶⁾ B. 55, 3413 [1922].

Anilid des β -Phenyl-zimtaldehyds: 0.5 g Aldehyd werden mit 0.25 g frisch destilliertem Anilin vermischt. Die Kondensation tritt sofort unter Trübung und Erwärmung ein. Die beim Anreiben erstarrende Masse wird aus demselben Glas aus Methanol umkristallisiert. Hellelbe Krystalle vom Schmp. 98—98.8°. Ausbeute 0.65 g.

5.108 mg Sbst.: 0.230 ccm N₂ (21°, 760 mm).

C₂₁H₁₇N. Ber. N 5.0. Gef. N 5.2.

Azin des β -Phenyl-zimtaldehyds: Eine Lösung von 0.05 g Hydrazinhydrat in wenig Eisessig versetzt man mit der Eisessiglösung von 0.2 g Aldehyd. Es entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan leuchtend gelbe Krystalle vom Schmp. 199—199.5°. Ausbeute 0.15 g.

3.942 mg Sbst.: 0.235 ccm N₂ (21°, 762 mm).

C₃₀H₂₄N₂. Ber. N 6.8. Gef. N 6.9.

d) Darstellung des 5.5-Diphenyl-pentadienals-(1).
(Mitbearbeitet von R. Wietbrock.)

(γ -Phenyl-cinnamyliden)-cyan-essigsäure.

20.8 g β -Phenyl-zimtaldehyd (0.1 Mol) und 10.5 g Cyan-essigsäure (0.12 Mol) werden in 20 ccm Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen wird. Ausbeute an Phenyl-cinnamyliden-cyan-essigsäure 24.2 g (88% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Eisessig gelbe Krystalle vom Schmp. 217—218° unter CO₂-Entwicklung.

3.304 mg Sbst.: 0.146 ccm N₂ (21°, 753 mm).

C₁₈H₁₃O₂N. Ber. N 5.1. Gef. N 5.1.

(γ -Phenyl-cinnamyliden)-acetonitril.

22 g (γ -Phenyl-cinnamyliden)-cyan-essigsäure decarboxyliert man bei etwa 195° unter Zusatz von 5 g Naturkupfer C und destilliert nach beendetem Kohlendioxyd-Entwicklung unter 12 mm bei 226—228° als gelbliches, zähflüssiges Öl über. Ausbeute an Nitrit 14.4 g (78% d. Th.). Nach 2-maligem Umlösen aus Methanol (Eis-Kochsalz-Kühlung) farblose Nadeln vom Schmp. 68—69°.

3.423 mg Sbst.: 0.180 ccm N₂ (21°, 753 mm).

C₁₇H₁₃N. Ber. N 6.1. Gef. N 6.1.

5.5-Diphenyl-pentadienal-(1).

1.2 g kryst. Zinnchlorür werden im HCl-Strom in 3 ccm trockenem Dioxan gelöst und 1 g Phenyl-cinnamyliden-acetonitril hinzugegeben. Man erhitzt die orangefarbene Lösung 4—5 Stdn. auf 50° und lässt im Gasstrom erkalten. Nach Stehenlassen über Nacht sind gelbe Nadeln auskrystallisiert, die abgesaugt und mit Wasser bei 50—60° zersetzt werden. Man äthert aus und schüttelt den Ätherextrakt 12 Stdn. mit 40-proz. Bisulfit-Lösung. Die farblosen Krystalle der Bisulfit-Verbindung werden abgesaugt und mit 2-n. Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt. Der entstandene Aldehyd erstarrt beim Erkalten. Ausbeute 0.1 g. Aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle farblose Krystalle vom Schmp. 69.5—71°.

4.979 mg Sbst.: 15.940 mg CO₂, 2.670 mg H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.1, H 6.0. Gef. C 87.3, H 6.0.

Nach dem Absaugen der Bisulfit-Verbindung trennt man die ätherische Schicht der Mutterlauge ab und lässt den Äther verdunsten. Es verbleiben 0.2 g an Rohnitril, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 68—69° schmilzt und identisch mit dem (Phenyl-cinnamyliden)-acetonitril ist.

Azin des 5,5-Diphenyl-pentadienals-(1).

Man versetzt eine Lösung von 0.02 g Hydrazinhydrat in wenig Eisessig mit der Eisessig-Lösung von 0.1 g (Phenyl-cinnamyliden)-acetaldehyd. Sofort scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der nach dem Umlösen aus Dioxan + Methanol bei 183—184° schmilzt. Ausbeute 0.1 g.

3.341 mg Sbst.: 0.181 ccm N₂ (24°, 754 mm).

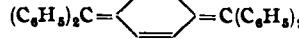
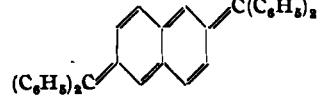
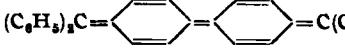
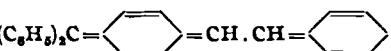
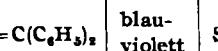
C₃₄H₂₈N₂. Ber. N 6.0. Gef. N 6.2.

384. G. Wittig und A. Klein: Über ω, ω' -Tetraphenyl-polyen-Kohlenwasserstoffe; ein Beitrag zur Valenztautomerie ungesättigter Systeme.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. August 1936.)

Wie Wittig und Wiemer¹⁾ zeigten, bilden die nachstehenden Dimethide eine Reihe.

Name	Formel	Farbe	Verhalten gegen O ₂ ; entfärbt nach:
Tetraphenyl-p-xylylen	(C ₆ H ₅) ₂ C=  = C(C ₆ H ₅) ₂	orange	Tagen
Naphtho-chinon-2,6-bis-(diphenyl-methid)	(C ₆ H ₅) ₂ C=  = C(C ₆ H ₅) ₂	rot	Stdn.
Diphenochinon-p,p'-bis-(diphenyl-methid)	(C ₆ H ₅) ₂ C=  = C(C ₆ H ₅) ₂	violett	Min.
Dichinon des p,p'-Bis-(diphenyl-methenyl)-stilbens	(C ₆ H ₅) ₂ C=  = CH·CH=  = C(C ₆ H ₅) ₂	blau-violett	Sek.

In dieser Reihe verschiebt sich mit zunehmender Verlängerung der Polyenkette zwischen den beiden endständigen Diphenyl-methid-Gruppen die

¹⁾ A. 483, 144 [1930]; vergl. ferner Wittig, B. 69, 471 [1936].