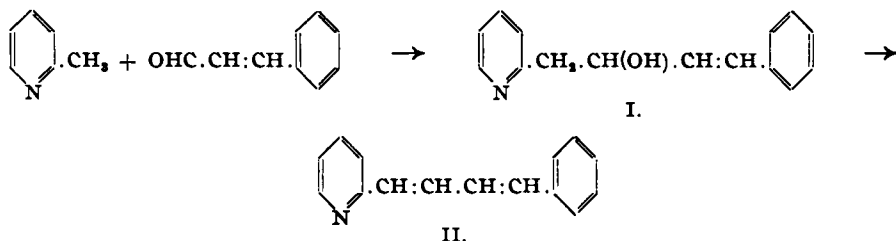


## 112. Ernst Späth, Günther Kubiczek und Ernst Dubensky: Kondensation von $\alpha$ - und $\gamma$ -Methyl-pyridin-Abkömmlingen mit Zimtaldehyd.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. April 1941.)

Bei der Bearbeitung verschiedener Probleme, über die wir später berichten werden, stellten wir einige 1,4-substituierte Butenole und Butadiene dar, die durch Kondensation von Zimtaldehyd mit  $\alpha$ -Picolin,  $\gamma$ -Picolin,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Lutidin und 2-Methyl-chinolin (Chinaldin) gewonnen worden waren. Von diesen Butadienen wurden bereits einige von anderen Autoren beschrieben: So erhielt H. Proske<sup>1)</sup> das 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-butadien-(1.3) und das 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butadien-(1.3), C. Renz und K. Loew<sup>2)</sup>, ferner W. H. Mills und F. M. Hamer<sup>3)</sup> synthetisierten das 1-Phenyl-4-[chinolyl-(2)]-butadien-(1.3). Diese Verbindungen haben die genannten Forscher z. Tl. unter Verwendung von  $\text{ZnCl}_2$  als Kondensationsmittel dargestellt. Wir führten bei allen von uns beschriebenen Kondensationen die Reaktion ohne Zusatz von Zinkchlorid durch. In der Regel erhitzen wir molare Mengen von Zimtaldehyd und der entsprechenden Base auf 150—160°. Es lag uns nämlich daran, festzustellen, ob unter diesen milden Bedingungen eine Umsetzung stattfinden werde und ob man erwarten könne, daß Ausgangsmaterialien mit gegen  $\text{ZnCl}_2$  unbeständigen Gruppen auf diese Weise kondensationsfähig sein werden. Tatsächlich trat in allen untersuchten Fällen Reaktion ein, die Ausbeute an Kondensationsprodukten war aber fast immer sehr gering. Die Umsetzung verläuft stufenweise, wie man aus dem folgenden Beispiel ersehen kann:



Die bei der ersten Stufe gebildeten Butenole traten — abgesehen vom Chinaldin, wo das Butadien entstand — immer auf und stellten neue Verbindungen dar, die von den früheren Bearbeitern dieses Gebietes nicht erhalten worden waren. Im Laufe des Kondensationsvorganges wird aus den gebildeten Butenolen allmählich Wasser abgespalten und so die Entstehung der entsprechenden Butadiene herbeigeführt. Infolge ständiger Neubildung der Butenole wird im Reaktionsprodukt ein Gemisch dieser beiden Verbindungstypen aufgefunden.

Die Kondensation von  $\alpha$ -Picolin mit Zimtaldehyd ergab ein Gemisch von 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) (I) und 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butadien-(1.3) (II). Die Trennung erfolgte durch Auslesen, da die erste Verbindung in farblosen Nadeln krystallisierte, während die zweite gelbe Blättchen bildete. Die sauren Lösungen des Butadiens sind gelb gefärbt.

<sup>1)</sup> B. 42, 1451 [1909].<sup>2)</sup> B. 36, 4330 [1903].<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, 2008 [1922].

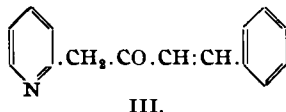
Es war auffallend, daß das Reaktionsprodukt des  $\gamma$ -Picolins im Gegensatz zu den Angaben von H. Proske, der die Kondensation bei Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  durchführte, fast nur aus dem Butenol, dem 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-buten-(1)-ol-(3), bestand. Wir erhielten daneben eine äußerst kleine Menge einer bei 157.5—159° schmelzenden Verbindung, die sich bei der genaueren Untersuchung als identisch mit dem 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-butadien-(1.3) erwies. Wir gewannen dieselbe Verbindung, als wir  $\gamma$ -Picolin mit Zimtaldehyd bei Anwesenheit von  $\text{ZnCl}_2$  kondensierten. Um die von H. Proske beschriebene Substanz dürfte es sich nicht handeln, wenn der von diesem Autor angegebene Schmelzpunkt von 138° richtig ist.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß das  $\alpha,\alpha'$ -Lutidin nur mit einer der beiden Methylgruppen reagierte und dabei ein Gemisch von 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) und 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butadien-(1.3) lieferte.

Dieses bereits aus den Analysen sichtbare Ergebnis wurde noch durch die Oxydation der beiden erhaltenen Stoffe mit  $\text{KMnO}_4$  in verd. schwefelsaurer Lösung überprüft. Hierbei entstand neben Benzoesäure die 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) (Schmp. 128—129°).

Läßt man bei den beschriebenen Bedingungen Zimtaldehyd auf Chinaldin einwirken, so erhält man ein einheitliches Reaktionsprodukt, das 1-Phenyl-4-[chinolyl-(2)]-butadien-(1.3), was mit den Angaben von Renz und Loew<sup>2)</sup>, J. H. Mills und Hamer<sup>3)</sup> übereinstimmt. Die Ausbeuten sind besser, doch tritt hier das entsprechende Butenol als Zwischenprodukt nicht mehr in Erscheinung.

Bei der Dehydrierung des 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ols-(3) mit Pd-Mohr bildeten sich gelbe Nadeln einer Base vom Schmp. 110—111°, deren Pikrat bei 132—133° schmolz. Die Analysenzahlen stimmten auf  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ ; daher wurden 2 H-Atome aus der Molekel des Ausgangsmaterials abgesprengt. Auf Grund der intensiveren Farbe und der Bruttoformel darf man schließen, daß die erhaltene Verbindung die Konstitution III besitzt und demnach das 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-on-(3) vorstellt.



Zur weiteren Charakterisierung der bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit den untersuchten Basen erhaltenen Reaktionsprodukte unterzogen wir dieselben der katalytischen Hydrierung bei Anwesenheit von Pd-Mohr. Dabei nahmen die Butenole recht genau 1 Mol.  $\text{H}_2$ , die Butadiene 2 Mol.  $\text{H}_2$  auf. Die erhaltenen Basen wurden durch die Pikrate charakterisiert. Die Pikrate der hydrierten Verbindungen waren in Äther und Methylalkohol wesentlich leichter löslich als die der nichthydrierten Stoffe.

Die meisten der von uns beschriebenen Butadiene werden bei Verwendung von Kondensationsmitteln zweifellos in weit besserer Ausbeute erhalten werden, als sie bei unseren Versuchen auftraten. Uns lag lediglich daran zu erfahren, ob ohne Anwendung von Stoffen, welche die Kondensation begünstigen, Reaktion eintritt und ob es möglich ist, die hierbei zunächst auftretenden Butenole zu fassen.

**Beschreibung der Versuche.**

1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) und  
1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butadien-(1.3).

22 g  $\alpha$ -Picolin wurden mit 32 g Zimtaldehyd 16 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer etwa 150° anzeigte. Sodann wurde das  $\alpha$ -Picolin und der Zimtaldehyd im Vak. abdestilliert und der braune ölige Rückstand bei gutem Hochvakuum und 140—170° übergetrieben. Es traten 1.87 g eines gelben Destillates auf, das z. Tl. krystallisierte. Dasselbe wurde in Äther gelöst und 5-mal mit je 100 ccm 2-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge wurden mit überschüssiger Sodalösung versetzt und die in Freiheit gesetzten Basen mit Äther ausgezogen. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 0.03 mm und 130—150° (Luftbad) überdestilliert. Das Destillat wurde 3-mal mit je 100 ccm Petroläther ausgekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Die beiden ersten Fraktionen gaben beim Einengen ein Krystallgemisch von farblosen Nadeln und gelblichen Blättchen, die dritte bestand fast nur aus farblosen Nadeln. Die Verbindungen wurden unschwer durch Auslesen getrennt und aus Äther-Petroläther mehrmals umgelöst. Die farblosen Nadeln, die entsprechend der durchgeführten Synthese, der Analyse und dem Ergebnis der Hydrierung als 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) (I) anzusprechen sind, schmolzen bei 82—83°.

4.921 mg Sbst.: 14.470 mg CO<sub>2</sub>, 2.940 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 79.95, H 6.71. Gef. C 80.19, H 6.68.

Die gelben Blättchen stellten das 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butadien-(1.3) (II) vor und schmolzen bei 123—124°.

5.454 mg Sbst.: 17.440 mg CO<sub>2</sub>, 3.090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N. Ber. C 86.91, H 6.33. Gef. C 87.21, H 6.34.

Von den beiden Basen wurden die Pikrate durch Versetzen der äther. Lösungen mit äther. Pikrinsäure dargestellt. Das gelbe Pikrat des 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ols-(3) schmolz bei 148°.

5.037 mg Sbst.: 10.305 mg CO<sub>2</sub>, 1.840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.49, H 3.99. Gef. C 55.80, H 4.09.

Das orangegelbe Pikrat des 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butadiens-(1.3) schmolz bei 222°.

4.768 mg Sbst.: 10.150 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.78, H 3.70. Gef. C 58.05, H 3.78.

1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butanol-(3).

0.30 g 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und bei Anwesenheit von 0.1 g Pd-Mohr hydriert. Innerhalb 25 Min. wurden 32.2 ccm (17°, 750 mm) Wasserstoff aufgenommen. Nun wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und die Base mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand vom Abdestillieren der äther. Lösung wurde bei 100° (Luftbad) im Hochvakuum übergetrieben. Das z. Tl. krystallisierende Destillat (0.289 g) wurde in wenig Äther aufgenommen und mit äther. Pikrinsäurelösung versetzt. Nach dem Umlösen aus Methanol lag der Schmelzpunkt des Pikrates bei 107—109°.

4.990 mg Sbst.: 10.170 mg CO<sub>2</sub>, 1.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.24, H 4.42. Gef. C 55.58, H 4.40.

Die aus dem Pikrat zurückgewonnene Base wurde im Hochvakuum destilliert und aus Äther-Petroläther umgelöst. Die in farblosen Krystallen abgeschiedene Verbindung schmolz bei 36.5—37.5°.

#### 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butan.

0.30 g 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-butadien-(1.3) wurden in 15 ccm Eisessig bei Anwesenheit von 0.1 g Pd-Mohr hydriert, wobei in 22 Min. 68 ccm Wasserstoff (18°, 750 mm) aufgenommen wurden. Bei der Aufarbeitung wurden 0.291 g der hydrierten Base erhalten, deren aus äther. Lösung dargestelltes Pikrat bei 113—114° schmolz.

4.738 mg Sbst.: 9.960 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.25, H 4.58. Gef. C 57.33, H 4.42.

#### 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-buten-(1)-ol-(3).

33.7 g Zimtaldehyd wurden mit 23.7 g γ-Picolin 15 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und mit 8-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, bis insgesamt 600 ccm derselben verbraucht waren. Nun wurde alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde das nicht umgesetzte γ-Picolin bei 10 mm abdestilliert und der braune ölige Rückstand, der 0.8 g wog, im Hochvakuum bei 0.01 mm und 130—160° (Luftbad) übergetrieben. Das Destillat wurde zunächst mit Petroläther und dann mit Äther ausgekocht. Beide Lösungen wurden vereinigt und eingengt, wobei sich farblose Krystalle vom Schmp. 111° abschieden. Beim Einengen der Mutterlauge bildete sich eine geringe Menge kugelige Krystallaggregate, die nach dem Waschen mit wenig Äther bei 157.5—159° schmolzen. Sie erwiesen sich identisch mit dem 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-butadien-(1.3). Die erhaltenen Krystalle vom Schmp. 111° wurden durch Umlösen und Hochvakuumdestillation weiter gereinigt, wobei der Schmp. auf 115—116° stieg. Ausb. 0.52 g. Nach der durchgeführten Umsetzung und der Analyse stellt die Verbindung das 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-buten-(1)-ol-(3) vor.

4.791 mg Sbst.: 14.065 mg CO<sub>2</sub>, 2.850 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 79.95, H 6.71. Gef. C 80.08, H 6.66.

Das aus der äther. Lösung dieser Base gewonnene Pikrat schmolz nach dem Umlösen aus Methanol bei 155—156° (unter Zers.).

4.816 mg Sbst.: 9.815 mg CO<sub>2</sub>, 1.770 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.49, H 3.99. Gef. C 55.58, H 4.11.

Zur Darstellung des 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-butanols-(3) wurden 9.782 mg des 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-buten-(1)-ols-(3) in Methylalkohol bei Anwesenheit von Pd-Mohr hydriert. Bei 12° und 750 mm wurden 1200 cmm innerhalb 10 Min. aufgenommen. Der Methylalkohol wurde im Vak. verdampft und der Rückstand in Äther gelöst und mit äther. Pikrinsäure gefällt. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolz die Verbindung bei 109—110°.

4.872 mg Sbst.: 9.885 mg CO<sub>2</sub>, 1.950 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.24, H 4.42. Gef. C 55.33, H 4.48.

Zur Gewinnung des 1-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-butadiens-(1.3) wurden 13 g γ-Methyl-pyridin, 12 g Zimtaldehyd und 0.5 g wasserfreies Zinkchlorid 8 Stdn. auf 170° erhitzt. Nun wurde in Äther gelöst und die basischen

Anteile wurden mit wäßr. Salzsäure ausgezogen. Nach dem Versetzen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge wurde mit Äther ausgeschüttelt; der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde im 10-mm-Vakuum von γ-Picolin befreit und im Hochvakuum (0.01 mm) bei 120—130° (Luftbad) übergetrieben, wobei 0.55 g des erwarteten Kondensationsproduktes erhalten wurden. Die Verbindung schmolz nach dem Umlösen aus Methanol-Äther bei 161—162°. Im Gemisch mit der vorstehend beschriebenen Verbindung vom Schmp. 157.5—159° lag der Schmp. bei 159.5—161°.

5.025 mg Sbst.: 16.005 mg CO<sub>2</sub>, 2.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 86.91, H 6.33. Gef. C 86.86, H 6.23.

1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) und

1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butadien-(1.3).

18 g α.α'-Lutidin und 23 g Zimtaldehyd wurden 12 Stdn. auf 155° erhitzt. Sodann wurde mit Äther aufgenommen und mit etwa 1 l 4-proz. wäßr. Salzsäure portionenweise ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Lösungen wurden alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 10 mm auf 100° erhitzt, wobei das nicht umgesetzte Lutidin verjagt wurde. Das erhaltene braune Öl (3.6 g) wurde mit Petroläther behandelt, wodurch bis auf einen geringen Rückstand alles in Lösung ging. Der Petroläther wurde abgedampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit einer Lösung von 4 g Pikrinsäure in Methylalkohol versetzt. Es schied sich ein Pikrat aus, das nach dem Umlösen aus Methanol bei 229° (unter Zers.) schmolz. Ausb. 2.3 g Pikrat des 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butadiens-(1.3).

4.606 mg Sbst.: 9.990 mg CO<sub>2</sub>, 1.670 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 58.64, H 4.03. Gef. C 59.15, H 4.06.

Beim Einengen der Mutterlauge schieden sich Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 162° schmolzen (1.86 g). Weiteres Einengen ergab nur ölige Abscheidungen. Es wurde daher das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit HCl zersetzt, die Pikrinsäure mit Äther entfernt, die wäßr. Lösung alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 1.12 g eines braunen, zähflüssigen Öles, das im Hochvakuum destilliert wurde. Bei 0.03 mm und 120—140° (Luftbad) destillierten 0.78 g eines gelben Öles, aus dem noch 1 g Pikrat vom Schmp. 162° gewonnen wurde. Gesamtausbeute: 2.86 g Pikrat des 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-buten-(1)-ols-(3).

4.800 mg Sbst.: 9.955 mg CO<sub>2</sub>, 1.840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.39, H 4.31. Gef. C 56.56, H 4.29.

Ein Teil des Pikrates des 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butadiens-(1.3) vom Schmp. 229° wurde mit HCl zersetzt, die Pikrinsäure entfernt, die saure Lösung nach dem Hinzufügen von Alkali mit Äther ausgezogen und nach dem Einengen auf ein kleines Volumen der Krystallisation überlassen. Es schieden sich Krystalle aus, die bei 110—111° schmolzen und das 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butadien-(1.3) vorstellten.

4.604 mg Sbst.: 14.670 mg CO<sub>2</sub>, 2.790 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 86.82, H 6.84. Gef. C 86.90, H 6.78.

1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butan: 0.2987 g der soeben beschriebenen Base vom Schmp. 110—111° wurden in 30 ccm Methanol mit

0.1 g Pd-Mohr hydriert. Bei 749 mm und 19° wurden in 17 Min. 69 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde bei 120—140° (Luftbad) im Hochvakuum übergetrieben, das erhaltene Öl in Äther gelöst und mit äther. Pikrinsäure-Lösung das Pikrat ausgefällt. Es schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 87—88°.

4.665 mg Subst.: 9.970 mg CO<sub>2</sub>, 2.050 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 58.12, H 4.88. Gef. C 58.29, H 4.92.

Ein Teil des Pikrates des 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-buten-(1)-ols-(3) wurde in die freie Base übergeführt und diese hydriert. Sie nahm rasch 2H-Atome auf und lieferte 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-butanol-(3), dessen Pikrat bei 117—118° schmolz.

4.774 mg Subst.: 9.770 mg CO<sub>2</sub>, 1.940 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.14, H 4.72. Gef. C 55.82, H 4.55.

6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2): 0.404 g 1-Phenyl-4-[6-methyl-pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) wurden in 100 ccm 10-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und langsam mit 48 ccm einer 2-proz. KMnO<sub>4</sub>-Lösung versetzt. Das abgeschiedene Mangandioxyd wurde mit wenig NaHSO<sub>3</sub> in Lösung gebracht und die bei der Oxydation gebildete Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde durch Versetzen mit Alkali und Zusatz von wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Lackmus schwach sauer gemacht und sodann im Extraktor in flottem Tempo mit Äther ausgezogen. Durch Hochvakuumsublimation des Rückstandes der äther. Lösung wurden 0.078 g 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) vom Schmp. 128—129° erhalten. Auch bei der Oxydation des entsprechenden Butadiens entstanden dieselben Säuren.

#### 1-Phenyl-4-[chinolyl-(2)]-butadien-(1.3).

12.8 g Chinaldin wurden mit 11.8 g Zimtaldehyd 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wurde das dunkelbraune, zähe Reaktionsgemisch in 50 ccm Methanol gelöst und 300 ccm heiße 10-proz. wäßr. Salzsäure hinzugefügt. Das Chlorhydrat der gesuchten Base schied sich neben harzigen Anteilen in roten Nadeln ab. Sie wurden aus *n*-Salzsäure umgelöst. Aus den Mutterlauge wurde das Basengemisch in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und im Hochvakuum bei 135° Badtemperatur das noch vorhandene Chinaldin entfernt. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und mit äther. Pikrinsäure versetzt. Die erhaltene Fällung wurde aus Methylalkohol umgelöst und gab 1 g Pikrat des 1-Phenyl-4-[chinolyl-(2)]-butadiens-(1.3) vom Schmp. 244° (unter Zers.).

Ein Teil des gewonnenen Chlorhydrates wurde mit Lauge versetzt und die erhaltene freie Base mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolz das 1-Phenyl-4-[chinolyl-(2)]-butadien-(1.3) bei 119°. Ausb. 9 g.

4.369 mg Subst.: 14.205 mg CO<sub>2</sub>, 2.330 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N. Ber. C 88.67, H 5.88. Gef. C 88.67, H 5.97.

1-Phenyl-4-[chinolyl-(2)]-butan: 0.4987 g des Butadiens wurden bei Anwesenheit von 0.1 g Pd-Mohr hydriert, wobei rasch 4 H-Atome aufgenommen wurden. Das Reduktionsprodukt stellte ein farbloses Öl vor, das ein bei 123—124° schmelzendes Pikrat lieferte.

4.735 mg Subst.: 10.625 mg CO<sub>2</sub>, 1.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 61.19, H 4.52. Gef. C 61.20, H 4.65.

## 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-on-(3).

0.50 g 1-Phenyl-4-[pyridyl-(2)]-buten-(1)-ol-(3) wurden mit 0.4 g Pd-Mohr 45 Min. auf 150° erhitzt. Dann wurde im Hochvakuum bei 130—150° Luftbadtemperatur destilliert, wobei 0.36 g eines stark gelb gefärbten Öles, das bald krystallisierte, übergingen. Zur Reinigung wurde das Pikrat dargestellt, das aus Methylalkohol gut krystallisierte und bei 132—133° schmolz. Ausb. 0.62 g.

5.290 mg Sbst.: 10.825 mg CO<sub>2</sub>, 1.850 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.73, H 3.57. Gef. C 55.81, H 3.91.

Die aus dem Pikrat hergestellte freie Base (III) schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 110—111°. Sie war ausgesprochen gelb.

4.766 mg Sbst.: 14.105 mg CO<sub>2</sub>, 2.620 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 80.68, H 5.87. Gef. C 80.71, H 6.15.

### 113. Walter John und Philipp Günther: Synthesen von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des $\alpha$ -Tokopherols,

#### IV. Mitt.: Synthese des Iso- $\alpha$ -Tokopherols aus Pseudocumol<sup>\*)</sup> \*\*).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 8. April 1941.)

Der Aufbau von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des  $\alpha$ -Tokopherols, die in der 2-Stellung des Chromanringes neben einer Methylgruppe eine beliebig gebaute normale oder verzweigte Seitenkette enthalten, besitzt aus zwei Gründen ein Interesse:

1) Im Zusammenhang mit dem Studium der Konstitutionsspezifität der Vitamin E-Wirksamkeit interessiert die Frage der Abhängigkeit der physiologischen Wirksamkeit von der Länge und der Struktur dieser Seitenkette.

2) Die Ausarbeitung von Verfahren zur Einführung von Seitenketten in die 2-Stellung des Chromanringesystems macht einen Aufbau des  $\alpha$ -Tokopherols möglich, der unabhängig von dem relativ schwer zugänglichen und daher teuren Phytol durchzuführen ist.

Die erste Frage hat schon von verschiedenen Seiten eine Bearbeitung gefunden, deren Ergebnisse kurz zusammengefaßt seien. Fehlt die 2-ständige Seitenkette vollständig in dem sonst analog dem  $\alpha$ -Tokopherol substituierten Chromanringesystem, wie im Falle des 2.5.7.8-Tetramethyl-6-oxy-chromans oder des 2.2.5.7.8-Pentamethyl-6-oxy-chromans, so fehlt im Rattentest auch in Dosen bis zu 100 mg jedes Anzeichen einer biologischen Wirksamkeit. Das 2.2-Dipropyl-5.7.8-trimethyl-6-oxy-chroman ist ebenfalls unwirksam<sup>1)</sup>. Ebenso wenig sind beim 2.2-Didodecyl-6-oxy-chroman, das wir in einer Reihe von Tierversuchen in Dosen von 50 mg geprüft haben, die Vorbedingungen

<sup>\*)</sup> Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten am 4. August 1939 in Rostock vorgetragen worden (Angew. Chem. 52, 576 [1939]).

<sup>\*\*) III. Mitt.: John u. Schmeil, B. 72, 1653 [1939].</sup>

<sup>1)</sup> John, Günther u. Schmeil, B. 71, 2637 [1938]; v. Werder, Moll u. Jung, Ztschr. physiol. Chem. 257, 129 [1939]; Evans, Emerson u. Emerson, Science [New York] 88, 38 [1938]; Evans, Emerson, Emerson, Smith, Ungnade, Pritchard, Austin, Hoehn, Opie u. Wawzonek, Journ. org. Chemistry 4, 376 [1939].