

Das Sublimat wird aus Xylol umkristallisiert. Gelbe Blättchen, die im evak. Röhrchen bei 408° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst beim Erhitzen olivgrün lösen. Der Schmelzpunkt wurde von Scholl und Meyer³⁾ nicht angegeben. Die Fluoreszenz in organischen Lösungsmitteln, in denen der Kohlenwasserstoff schwer löslich ist, ist stark blau.

$C_{30}H_{18}$ (378.5) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.13 H 5.02.

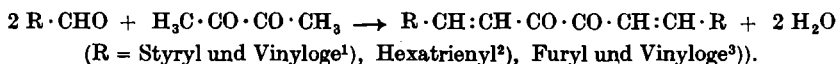
28. Hermann Schlenk: Beitrag zur Kenntnis der Polyen-diketone.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1947.)

Durch Kondensation von Diacetyl mit Furfurol, Zimtaldehyd und dessen Vinylogen in Gegenwart von Piperidinacetat wurden ungesättigte Polyen-diketone dargestellt. Bei den niederen Gliedern entstanden die beiderseitig substituierten Derivate, beim 7-Phenylheptatrienal das Gemisch des einseitig substituierten Methyl-diketons mit dem symmetrischen Substitutionsprodukt, beim 11-Phenylundecapentaenal nur das einseitig substituierte Derivat. Die Ergebnisse werden denen von P. Karrer, Ch. Cochand und N. Neuß gegenübergestellt; Piperidin-Ion ist als Katalysator wirksamer als Piperidin.

In einer Reihe von Arbeiten teilen P. Karrer, Ch. Cochand und N. Neuß^{1, 2, 3)} die Darstellung von Polyen-diketonen mit, die von Diacetyl und ungesättigten Aldehyden ausgehend nach der folgenden allgemeinen Formulierung verläuft:



Ohne Kenntnis dieser Arbeiten nahm ich Ende des Jahres 1946 Versuche über Kondensationsreaktionen des Diacetyls mit Aldehyden auf. Nachdem die Benzal-, Cinnamal- und ähnliche Verbindungen des Acetons seit langem bekannt sind, erschien es mir von Interesse, die Analogen der Diketo-Reihe kennenzulernen und die Darstellungsmöglichkeiten dieser höheren ungesättigten Polyenverbindungen abzugrenzen. Die genannten Veröffentlichungen von Karrer und Mitarbeitern wurden mir erst jetzt bekannt, und die Ergebnisse meiner Untersuchungen seien hier mitgeteilt, soweit sie zur Vervollständigung der Kenntnisse über diese Verbindungsklasse dienen können.

Karrer und Mitarbeiter verwenden für die Kondensation der Aldehyde mit Diacetyl als Kondensationsmittel Piperidin in absol. Alkohol, während ich, entsprechend sonstigen Befunden, Piperidinacetat, also Piperidin-Ionen, als Kondensationsmittel geeignet fand⁴⁾. Als Reaktionsmedium erwies sich in der Phenylreihe Benzol als geeigneter, bei Furfurol Methanol mit geringem Wassergehalt. Diese Bedingungen wirken sich günstig auf die Ausbeute und vermutlich auch auf die Reinheit der Polyene aus (s. die Zusammenstellung auf S. 176).

¹⁾ P. Karrer u. Ch. Cochand, *Helv. chim. Acta* **29**, 1181 [1946].

²⁾ P. Karrer u. N. Neuß, *Helv. chim. Acta* **29**, 1185 [1946].

³⁾ P. Karrer, Ch. Cochand u. N. Neuß, *Helv. chim. Acta* **29**, 1836 [1946].

⁴⁾ S. z.B. R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, *B.* **69**, 98 [1936]; K. Bernhauer u. K. Irrgang, *A.* **525**, 43 [1936].

Die Kondensation von Benzaldehyd und Diacetyl ist von O. Diels untersucht worden, der jedoch bei der Einwirkung von Natriumäthylat die gesuchten Benzal-Derivate nicht erhielt⁵⁾; nur auf Umwegen gelangte Diels schließlich zu sehr geringen Ausbeuten an Monobenzal-diacetyl. Auch mit Piperidinacetat gelang die Darstellung der Benzalverbindungen nicht; sie wird auch von Karrer und Mitarbeitern nicht erwähnt. Im Gegensatz dazu steht die leichte Bildung von Difurfuryliden-diacetyl aus Diacetyl und Furfurol, dessen Aldehydgruppe in ihrer Kondensationsneigung durch die beiden Doppelbindungen in geeigneter Weise für die Reaktion mit Diacetyl abgestimmt ist.

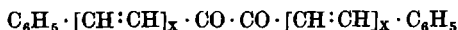
Bei der Umsetzung von Zimtaldehyd und Styrylacrolein fand ich, wie Karrer und Cochand, entsprechend obiger Formulierung nur die beiderseitig substituierten Diketone. Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Phenyl-heptatrienal und Diacetyl ergab sich jedoch bald, daß ein Gemisch der ein- und beiderseitigen Substitutionsprodukte entsteht, während Karrer und Cochand nur das 1.18-Diphenyl-octadecaoctaen-(1.3.5.7.11.13.15.17)-dion-(9.10) beschreiben¹⁾. Durch Verdünnung und Änderung der Mengenverhältnisse kann die Reaktion so beeinflußt werden, daß die Bildung des einen oder anderen Reaktionsprodukts bevorzugt ist.

Die Löslichkeitsverhältnisse erklären, daß die beiden Verbindungen nebeneinander entstehen und leicht gefunden werden. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen: Es bildet sich zunächst 1-Phenyl-undecatetraen-(1.3.5.7)-dion-(9.10), das besonders bei Überschuß an Diacetyl (bei dem unten beschriebenen Beispiel ist das molare Verhältnis 2:7) in ausreichender Menge gebildet wird, um sich infolge seiner geringen Löslichkeit abzuschcheiden. Ein Teil reagiert mit noch vorhandenem Phenyl-heptatrienal weiter zur beiderseitig kondensierten Verbindung, die noch schwerer löslich ist. Dementsprechend gelingt auch die Umsetzung des reinen Methyldiketons mit Phenyl-heptatrienal glatt. So werden in einzelnen Fällen auch unsymmetrisch substituierte Polyen-diketone zugänglich sein.

Karrer und Neuß fanden bei der Umsetzung von Octatrienal und Diacetyl ähnliche Verhältnisse²⁾: Beim Ansatz von 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Diacetyl isolierten sie Dodecatetraen-(2.4.6.8)-dion-(10.11) und Eikosaoctaen-(2.4.6.8.12.14.16.18)-dion-(10.11).

Es steht im Einklang mit dieser Auffassung, daß aus Phenyl-undecapentaenal, dessen Umsetzung von Karrer und Cochand nicht beschrieben wird, nur 1-Phenyl-pentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11)-dion-(13.14) entsteht. Dieses ist so außerordentlich schwer löslich, daß die Reaktion bei der ersten Stufe praktisch stehen bleibt. So scheiterte auch der Versuch, dieses Methyl-diketon nochmals mit Phenyl-undecapentaenal umzusetzen, an seiner geringen Löslichkeit.

Polyen-diketone und Chinoxaline.

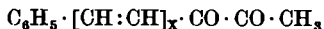


	Eigene Versuche	Versuche von Karrer u. Cochand
I	x=2 Schmp. (unkorr.) 190–191° 40% Ausb.	Schmp. (unkorr.) 189.5° 25% Ausb.
II	x=3 „ „ 203–204° 32% „	„ „ 197° 17% „
III	x=4 „ „ 230–231° 18% „	„ „ 201–202° 6% „

⁵⁾ O. Diels u. E. Anderson, B. 44, 883 [1911]; O. Diels, A. 434, 1 [1923].

Chinoxaline

von I	Schmp. 202–203°	Schmp. 201–202°	(Karrer u. Cochand
„ II	„ 174–175°	„ 171°	„ „ „
„ III	„ 210–211°	„ nicht beschrieben.	

IV $x=4$ Schmp. 153°, rotgoldene, seidig glänzende BlättchenV $x=6$ „ 197–198°, permanganatfarbene, seidig glänzende Blättchen.

Chinoxaline

von IV Schmp. 189–190°, hellgelbe Nadeln

„ V „ 224°, orangerote Nadeln.

Bemerkenswert erscheint der Unterschied der Schmelzpunkte von fast 30 Grad, der für Verb. III gefunden wurde. Phenyl-heptatrienal wurde in dieser Arbeit nach J. Schmitt dargestellt⁶⁾, während Karrer und Cochand nach den Angaben von R. Kuhn und A. Winterstein⁷⁾ verfahren. Möglicherweise kommt in dieser Verschiedenheit der Schmelzpunkte *cis-trans*-Isomerie des Phenyl-heptatrienals zum Ausdruck. Schmitt äußert die Vermutung, daß die Unterschiede seines und des früher beschriebenen Phenyl-heptatrienals (Schmp. 116° bzw. 94°) auf Beimengungen homologer Aldehyde im niedriger schmelzenden Material zurückzuführen seien⁸⁾. Da bei der hier beschriebenen Umsetzung auch bei einheitlichem Ausgangsmaterial ein Gemisch als Reaktionsprodukt entsteht, möchte ich um so eher vermuten, daß bei der Verwendung des unreinen Aldehyds ein nicht mehr trennbares Gemisch entsteht.

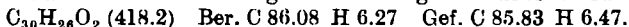
Beschreibung der Versuche.

Furfurol und Diacetyl: 11 g Furfurol und 5 g Diacetyl werden in 22 ccm 90-proz. Methanol mit 1 ccm Eisessig und 1 ccm Piperidin (Merck, reinst) versetzt. Nach etwa 2 Wochen werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Äthanol und Methanol 2.5 g reines 1.6-Difuryl-hexadien-(1.5)-dion-(3.4) gewonnen; sattgelbe Nadeln vom Schmp. 156–157° (Karrer: 156–157°).

Zimtaldehyd und Diacetyl: 27 g Zimtaldehyd und 8.5 g Diacetyl in 40 ccm Benzol werden mit je 1.5 ccm Eisessig und Piperidin versetzt. Innerhalb weniger Tage erstarrt die Lösung zu einer orangeroten Krystallmasse von 1.10-Diphenyl-decatetraen-(1.3.7.9)-dion-(5.6) (I), die abgesaugt und aus Essigester umkrystallisiert wird (Extraktionsapparat). Schmp. 190–191°; Ausb. 14 g = über 40% d. Theorie.

Styrylacrolein analog umgesetzt ergibt 32% 1.14-Diphenyl-tetradecahexaen-(1.3.5.9.11.13)-dion-(7.8) (II).

Phenyl-heptatrienal und Diacetyl: 400 mg Phenyl-heptatrienal (Schmp. 114°) werden in 17 ccm Benzol gelöst, mit 0.5 g Diacetyl und je 0.5 ccm Eisessig und Piperidin versetzt. Nach 6 Tagen werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Trichloräthylen ausgekocht und heiß filtriert. Im Filtrat scheiden sich noch wenige mg des 1.18-Diphenyl-octadecaocetaen-(1.3.5.7.11.13.15.17)-dion-(9.10) (III) aus, die mit dem Rückstand zusammen aus Aceton und dann Toluol umkrystallisiert werden. Zinnoberrote Nadeln vom Schmp. 230–231°; Ausb. 87 mg. Die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist blauviolett und geht nach wenigen Minuten in Grün über.



Die Trichloräthylenlösung wird i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Ausb. 80 mg an 1-Phenyl-undecatetraen-(1.3.5.7)-

⁶⁾ A. 547, 270 [1941].⁷⁾ Helv. chim. Acta 11, 114 [1928].⁸⁾ J. Schmitt, A. 547, S. 275.

dion-(9.10) (IV) vom Schmp. 153°. Mit konz. Schwefelsäure tintenblaue Färbung, die in Olivgrün übergeht.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.1) Ber. C 80.92 H 6.39 Gef. C 80.90 H 6.18.

Zu einer Lösung von 100 mg der Verb. IV und 100 mg Phenyl-heptatrienal in 150 ccm Benzol werden je 1 ccm Eisessig und Piperidin gegeben. Beim Stehenlassen scheidet sich die Verb. III in praktisch quantitativer Ausbeute aus (Schmp., Misch-Schmp.).

Phenyl-undecapentaenal und Diacetyl: 0.5 g 11-Phenyl-undecapentaenal-(1) (Schmp. 182°) werden in 200 ccm Toluol oder Anisol unter Zusatz von 20 ccm Äthanol bei gelinder Wärme gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1 g Diacetyl sowie je 1 ccm Eisessig und Piperidin versetzt. Nach etwa 2 Wochen wird das entstandene 1-Phenyl-pentadecahexaen-(1.3.5.7.9.11)-dion-(13.14) (V) abgesaugt und mit Essigester im Heißeextraktor umkrystallisiert; permanganatfarbene, glänzende Blättchen vom Schmp. 197–198°. Die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist grünblau.

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.2) Ber. C 82.84 H 6.63 Gef. C 83.24 H 6.83.

Zur Darstellung der Chinoxaline werden die Diketone in der notwendigen Menge Eisessig bei 90° gelöst und mit dem doppeltem Überschuß an *o*-Phenylendiamin 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Die Chinoxaline krystallisieren, u. U. nach Einengen i. Vak., aus. Sämtliche dargestellten Chinoxaline wurden nach diesem Verfahren gewonnen.

Chinoxalin von Verb. III: Aus Essigester dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 210 bis 211°; die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

$C_{36}H_{30}N_2$ (490.2) Ber. N 5.71 Gef. N 5.90.

Chinoxalin von Verb. IV: Aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 189–190°; die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist rot.

$C_{23}H_{20}N_2$ (324.2) Ber. N 8.64 Gef. N 8.91.

Chinoxalin von Verb. V: Aus Benzol und Essigester orangefarbene Nadeln vom Schmp. 224°; Färbung mit konz. Schwefelsäure blau.

$C_{27}H_{24}N_2$ (376.2) Ber. N 7.44 Gef. N 7.65.