

## 2. Di-benzol-rhenium(I)-tetraphenyloborat

In ein Einschlußrohr von ca. 100 ccm Inhalt gibt man 5.0 g (38 mMol) fein zerkleinertes  $\text{AlCl}_3$ , 200 mg (7.8 mMol) Al-Pulver, 2.0 g (5.5 mMol)  $\text{ReCl}_5$  und 30 ccm absol. Benzol und verbindet es über einen zwischengeschalteten Hahn mit einer Wasserstrahlpumpe. Nun evakuiert man so lange, bis sich bei geschlossenem Hahn keine Gasentbindung mehr erkennen läßt, und schmilzt das Rohr ab. Man bringt es in einen beheizbaren eisernen Schutzmantel ein, erhitzt auf 130° und schüttelt 15 Sdn. kräftig auf der Maschine.

Nach dem Erkalten des Rohres wird dieses geöffnet, mit Stickstoff gespült und durch Eiskühlung die benzolische Reaktionslösung eingefroren. Dann gibt man unter Stickstoff ca. 20 g zerkleinertes Eis zu und stellt das Rohr in kaltes Wasser ein. Dabei taut das Benzol allmählich auf und das überschüssige  $\text{AlCl}_3$  wird langsam hydrolysiert.

Man trennt nun wieder, wie unter 1. beschrieben, unter Stickstoff über ein Faltenfilter in einem Scheidetrichter die wäßrige Phase des mit 100 ccm Wasser aus dem Bombenrohr gespülten Reaktionsprodukts ab und erhält sogleich die klare, gelbe, saure Lösung des  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^\ominus$ -Kations im Filtrat.

Das zugehörige schwerlösliche Tetraphenyloborat wird hieraus mit verd.  $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ -Lösung im Überschuß als hellgelber Niederschlag ausgefällt. Man wiederholt die gleiche Operation, drückt jedoch diesmal das reine Produkt mit Äther aus seiner acetonischen Lösung und erhält es so in feinen, hellgelben Nadeln, welche abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 75 mg, entspr. 2% d. Th., bez. auf  $\text{ReCl}_5$ .

$[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (661.8) Ber. Re 28.18 C 65.28 H 4.89  
Gef. Re 27.83 C 65.38 H 5.09

MARIA LIPP und FRANZ DALLACKER

## NEUE FURYL- UND PHENYLPOLYALKENALE DURCH ALDOLKONDENSATION

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen  
(Eingegangen am 14. Mai 1957)

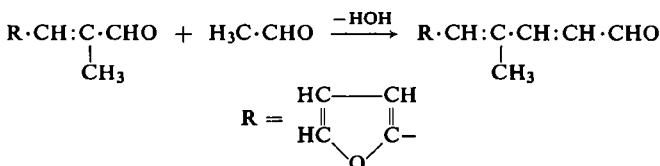
Zwecks Auffindung tuberkulostatisch wirkender Stoffe wurden durch Aldolkondensation eine Reihe von Furyl- und Phenylpentadienalen und -heptatrienalen mit Alkyl- und Arylsubstituenten in der Seitenkette sowie deren Isonicotinsäurehydrazone und Thiosemicarbazone hergestellt.

Es ist bekannt, daß durch Kondensation von Furfurol mit aliphatischen Aldehyden  $\beta$ -[Furyl-(2)]-acroleine entstehen<sup>1)</sup>. Beschrieben wurden vor allem Vertreter mit gesättigten, unverzweigten Alkylresten bis zu 10 Kohlenstoffatomen in der  $\alpha$ -Stellung

1) J. G. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 2342 [1880].

zur Aldehydgruppe<sup>2-11)</sup>. Wir konnten zeigen, daß auch Phenylacetaldehyd mit Fur-furol kondensierbar ist und dabei das Acroleinderivat mit einer  $\alpha$ -ständigen Phenylgruppe liefert.

Wir fanden ferner, daß sich 1-[Furyl-(2)]-pentadien-(1,3)-al-(5) mit besserer Ausbeute aus Furyl-acrolein und Acetaldehyd als aus Furfurol und Acetaldehyd<sup>8)</sup> gewinnen läßt. Verwendet man bei dieser Reaktion höhere aliphatische Aldehyde oder Phenylacetaldehyd, so erhält man (in Gegenwart von wäßr. Natronlauge) eine Reihe noch nicht beschriebener Furyl-pentadienale mit Substituenten in der  $\alpha$ -Stellung. Die teilweise überraschend guten Ausbeuten röhren wohl daher, daß Ausgangs- und Endprodukte sich in den Siedepunkten stark unterscheiden und somit durch Destillation gut zu trennen sind. Insbesondere jedoch bewirkt die Alkylgruppe im *Reaktionsprodukt* eine Erschwerung der Weiterkondensation zu Heptatrienalen und höheren Polyenalen, die beim *Acetaldehyd* als Reaktionspartner (wo die Kondensationsprodukte keine Alkylgruppen in der  $\alpha$ -Stellung enthalten) für die schlechten Ausbeuten an Pentadienal verantwortlich ist. Tatsächlich ließ sich 2-Methyl-1-[furyl-(2)]-pentadien-(1,3)-al-(5) aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[furyl-(2)]-acrolein und Acetaldehyd nur unter energischen Bedingungen und in schlechter Ausbeute synthetisieren:



Dieses Pentadienal kondensiert sich wiederum relativ leicht mit Propanal oder Butanal unter Bildung von verzweigten Hepta-trienalen, die keine weitere Aldolreaktion eingehen.

Daß diese  $\alpha$ -alkylsubstituierten Acroleine schwerer kondensieren als die entsprechenden Acroleine selbst läßt sich leicht durch elektromere Effekte erklären, wenn man die  $\alpha$ -Alkylgruppen als Elektronendonatoren auffaßt.

Im wesentlichen gilt das für die Furyl-polyalkenale Gesagte auch für die entsprechenden Phenylverbindungen.

Die dargestellten Aldehyde zeigt Tab. 1, die Analysendaten Tab. 2.

- 2) H. RÖHMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 281 [1898].
- 3) W. KÖNIG und K. HEY, Dtsch. Reichs-Pat. 330358 [1919]; C. A. **15**, 2102 [1921].
- 4) D. IVANOV, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1658 [1924].
- 5) W. KÖNIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2559 [1925].
- 6) R. TAKAMOTO, J. pharmac. Soc. Japan **48**, 446 [1928].
- 7) J. SCHMITT, Liebigs Ann. Chem. **547**, 270 [1941]; C. A. **36**, 6523 [1942].
- 8) A. HINZ, G. MEYER und G. SCHÜCKING, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 676 [1943].
- 9) M. V. LIKHOSHERSTOV, A. A. ARSENYUK, E. F. ZEBERG und I. V. KARITSKAYA, J. Gen. Chem. U.S.S.R. **20**, 627, 663 [1950]; C. A. **44**, 7823 [1950], **45**, 7562 [1951].
- 10) R. J. RALLINGS und J. C. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1953**, 618.
- 11) P. MASTAGLI, Bull. Soc. chim. France [5] **20**, 693 [1953].

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Polyenale

## A) Furylpolyenale

Polyenal		Sdp. °C/Torr	Ausb. %
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}^{2,5,11)}$		100 – 102/12 Schmp. 54	90
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}^{11)}$   CH <sub>3</sub>		116 – 118/20	88
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}^{11)}$   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		108 – 110/11	65
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	165 – 170/12	73
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}^{8)}$		130 – 160/15	63
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}$   CH <sub>3</sub>	b	130 – 150/8	28
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   CH <sub>3</sub>	c	142 – 143/6 Schmp. 42	18
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	d	135 – 145/7	61
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> · CH <sub>3</sub>	e	178 – 180/2	67
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> · CH <sub>3</sub>	f	196 – 199/5	65
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> · CH <sub>3</sub>	g	210 – 220/7	33
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> · CH <sub>3</sub>	h	181 – 182/2	46
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> · CH:CH <sub>2</sub>	i	190 – 192/2	62
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> · CH <sub>3</sub>	j	193 – 195/1	54
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub> · CH <sub>3</sub>	k	210 – 214/2	25
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   [CH <sub>2</sub> ] <sub>11</sub> · CH <sub>3</sub>	l	220 – 225/1	30
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m	Schmp. 109 – 110	58
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	n	155 – 160/1 Schmp. 67 – 68	42
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CHO}$   CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	o	175 – 180/4	73

## B) Phenylpolyenale

Polyenal		Sdp. °C/Torr	Ausb. %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO}$   $\text{CH}_3$	p	Schmp. 62–63	60
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO}$   $\text{C}_2\text{H}_5$	q	159–165/2	55
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO}$   $[\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$	r	175–185/2	54
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$   $\text{CH}_3$	s	160–180/5	21
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO}$   $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	t	178–187/5	47
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO}$   $\text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5$	u	180–189/2	42

Tab. 2. Analysenwerte

Analysiert als:	Schmp. °C	Schmp. (korrig.): °C	Summen- formel	Mol.- Gew.	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.
a) Aldehyd			$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$	198.2	78.85	78.60	5.09	5.10
b) Aldehyd			$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	162.2	74.14	73.80	6.22	6.10
c) Thiosemicarbazon	196–197	200–201	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$	235.3	56.15	56.30	5.57	5.56
I. N. Hydrazon <sup>a)</sup>	228–229	233–234	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{N}_3$	281.3	68.38	68.60	5.38	5.10
d) Thiosemicarbazon	184–185	189–190	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$	249.3	57.88	57.73	6.07	6.50
e) I. N. Hydrazon	147–148	148–149	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$	351.4	71.85	71.40	7.18	7.17
f) Aldehyd			$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$	246.3	78.11	78.04	9.01	9.16
g) Aldehyd			$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$	260.4	78.53	78.40	9.30	9.21
h) I. N. Hydrazon	136–137	138–139	$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}_3$	393.5	73.25	73.22	7.95	7.90
i) I. N. Hydrazon	143–144	145–146	$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_3$	391.5	73.62	73.55	7.48	7.70
i. I. N. Hydrazon · HSCN	139–140	141–142	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$	450.5	66.65	65.84	6.72	6.68
j) I. N. Hydrazon	130–131	132–133	$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}_3$	407.5	73.68	73.10	8.17	8.10
I. N. Hydrazon · HSCN	137–138	139–140	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$	466.6	66.95	66.96	7.35	7.33
k) Aldehyd			$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302.4	79.44	79.56	10.01	10.14
l) Aldehyd			$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$	316.2	79.76	79.60	10.21	10.31
m) Thiosemicarbazon	184–185	189–190	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$	297.4	64.62	64.51	5.09	5.10
I. N. Hydrazon	203–204	206–207	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$	343.4	73.44	73.22	5.00	4.90
n) Thiosemicarbazon	221–222	226–227	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}_3\text{S}$	275.4	61.06	60.92	6.23	6.18
Semicarbazon	232–233	238–239	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$	259.3	64.85	64.18	6.62	6.23
o) Thiosemicarbazon	207–208	212–213	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_3\text{S}$	289.4	62.25	62.29	6.63	6.42
Semicarbazon	205–206	210–211	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$	273.3	65.92	66.58	7.02	6.68
I. N. Hydrazon	186–187	189–190	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$	335.4	71.62	71.35	6.32	6.01
p) I. N. Hydrazon · HSCN	181–182	183–184	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_4\text{S}$	350.4	65.14	64.83	5.18	5.15
Thiosemicarbazon	212–213	217–218	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$	245.3	63.64	64.01	6.17	6.14
q) I. N. Hydrazon	184–185	188–189	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_3$	305.4	74.72	74.80	6.28	6.48
I. N. Hydrazon · HSCN	173–174	176–177	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{S}$	364.5	65.90	65.22	5.54	5.30
r) Aldehyd			$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$	242.3	84.27	84.11	9.16	9.21
s) Aldehyd			$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$	172.2	83.70	83.40	7.03	7.10
t) Thiosemicarbazon	214–215	219–220	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$	285.4	67.33	66.70	6.72	6.30
u) Thiosemicarbazon	204–205	210–211	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$	299.4	68.20	67.79	7.08	6.84

I. N. Hydrazon = Isonicotinsäurehydrazon

Bemerkungen: Bei einigen Kondensationsprodukten weichen die gefundenen C, H-Werte von den berechneten relativ stark ab. Dies hängt mit der Polymerisationstendenz der Aldehyde zusammen, die sich schon während der Destillation in der Vorlage verändern, selbst bei Ausschaltung der Lichteinwirkung und bei Zuleitung von Stickstoff durch die Destillationskapillare.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**4-Hexyl-1-[furyl-(2)]-pentadien-(1,3)-al-(5):** 50 g dest.  $\beta$ -[Furyl-(2)]-acrolein, gelöst in Äthanol, werden mit 100 ccm 15-proz. währ. Natriumhydroxyd und anschließend tropfenweise mit 50 ccm dest. Caprylaldehyd versetzt. Das Gemisch wird 15--20 Stdn. bei 20--25° gerührt, mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Sdp.<sub>2</sub> 178--180°.

**2-Methyl-1-[furyl-(2)]-pentadien-(1,3)-al-(5):** Wegen der Wichtigkeit dieser Verbindung für die Weiterkondensation zu den Heptatrienalen wird die Synthese ausführlich beschrieben:

Zu einem Gemisch von 255 g dest.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[furyl-(2)]-acrolein (Sdp.<sub>30</sub> 124°) und 100 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser gibt man so viel Methanol, daß das Gesamtvolumen ca. 1200 ccm beträgt. Innerhalb von 4--6 Stdn. läßt man eine Lösung von 150 ccm Acetaldehyd in 150 ccm Wasser zutropfen. Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgefäß außen mit 15--18° warmem Wasser gekühlt. Nach der letzten Zugabe der Acetaldehydlösung verdünnt man mit 500 ccm Wasser und röhrt über Nacht weiter. Anschließend wird mit Eisessig neutralisiert, ausgeäthert, die ätherische Lösung dreimal mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Für die Weiterkondensation wird das bei 135--150°/8 Torr übergehende Öl verwendet.

Alle anderen Kondensationen werden analog durchgeführt.

ELMAR PROFFT

## PYRIDYLAMINOALKANE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie  
Leuna-Merseburg

(Eingegangen am 4. März 1957)

Durch Anlagerung von prim. und sek. Nitroparaffinen an Vinylpyridine erhaltene Pyridynitroalkane wurden hydriert, wobei einmal nur die in der aliphatischen Seitenkette stehende Nitrogruppe, zum anderen auch in zwei Fällen der heterocyclische Ring hydriert wurde. Eine Anzahl der erhaltenen Pyridylaminoalkane wurde mit Vinylpyridinen und Acrylnitril umgesetzt. Es entstanden hierbei Anlagerungsverbindungen zwischen je einem Mol. der Ausgangsstoffe.

Pyridynitroalkane sind für die Synthese von Pharmaka wichtige Ausgangsstoffe. Jüngst sind vom Verfasser solche Substanzen durch Anlagerung von prim. und sek. Nitroparaffinen an Vinylpyridine synthetisiert worden<sup>1)</sup>. Es wurde beobachtet, daß

<sup>1)</sup> E. PROFFT, Chem. Techn. 8, 705 [1956].