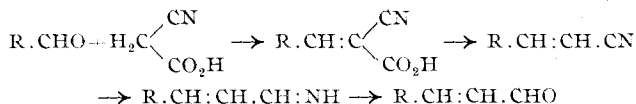


229. Georg Wittig und Helmut Hartmann: Zur Darstellung mehrfach ungesättigter Nitrile und Aldehyde, II. Mitteilung.

[Aus d. Chem. Instituten d. Techn. Hochschule Braunschweig u. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 31. Mai 1939.)

Vor einiger Zeit beschrieb der eine von uns eine Methode zur Darstellung mehrfach ungesättigter Aldehyde¹⁾, wonach die Vinylenhomologen schrittweise auf folgendem Wege:

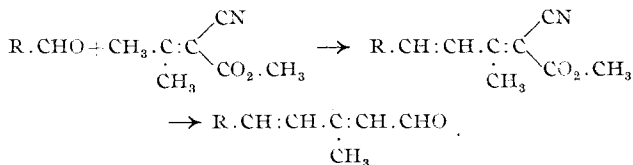


aufgebaut werden können. Das Verfahren ist zwar umständlicher als der bekannte Aufbau von Polyenaldehyden mittels Acetaldehyds oder Crotonaldehyds, empfiehlt sich aber dann, wenn es darauf ankommt, Aldehyde in besonderer Reinheit zu gewinnen.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist insofern begrenzt, als die Reduktion der ungesättigten Nitrile mittels Zinnchlorürs in ätherischer Salzsäure mit zunehmender Länge des konjugierten Systems erschwert und schließlich bei dreifach ungesättigten Nitrilen wie dem 7-Phenyl-heptatrien-nitril-(1) nicht mehr durchführbar ist, da diese nicht reduziert werden.

Um die nur an einzelnen Beispielen studierten Verhältnisse näher zu prüfen, sind weitere ungesättigte Nitrile unter wechselnden Kondensationsbedingungen dargestellt und die Reduktionsmöglichkeiten mit Zinnchlorür und anderen niedrigwertigen Metallhalogeniden geprüft worden, wie im folgenden beschrieben sei.

Besonderes Interesse beanspruchte die Kondensation der Aldehyde mit 2-Cyan-3-methyl-crotonsäure-methylester, da dessen Decarboxylierung und Reduktion die Möglichkeit zum Aufbau von „Isoprenketten“ bot:



Diese Kondensation hätte vor der bekannten Aldehydkondensation mit 3-Methyl-crotonaldehyd²⁾ den Vorzug, daß dem Reaktionsprodukt die Aldehydgruppe fehlt, die den Anlaß zu weiteren Kondensationen geben würde.

Die Modellversuche wurden zunächst an Benzaldehyd und Zimtaldehyd durchgeführt, die mit dem aus Aceton und Cyanessigester herstellbaren 2-Cyan-3-methyl-crotonsäure-methylester³⁾ unter verschiedenen Bedingungen kondensiert wurden. Während Benzaldehyd (oder Zimtaldehyd) in siedendem Eisessig allein oder nach Zusatz von Acetamid

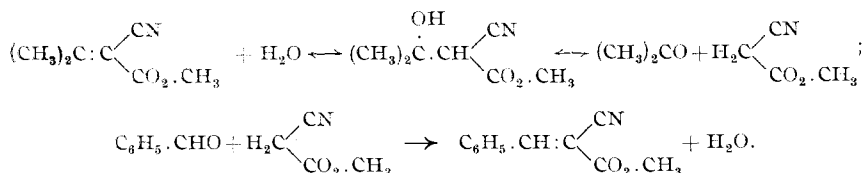
¹⁾ Wittig u. Kethur, B. **69**, 2078 [1936].

²⁾ F. G. Fischer u. K. Hultsch, B. **68**, 1726 [1935]; R. Kuhn u. R. Morris, B. **70**, 853 [1937].

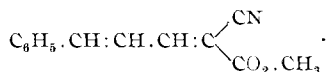
³⁾ A. C. Cope, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 [1937].

bzw. *N,N*-Diäthyl-acetamid nur sehr langsam mit dem Cyan-methyl-croton-säureester reagiert, führt der Zusatz von Ammoniumacetat als Kondensens innerhalb von 20 Min. zu einer Umsetzung, die aber einen anderen Verlauf als den gewünschten nimmt. Aus dem Benzaldehyd entsteht in guter Ausbeute der 2-Cyan-zimtsäure-methylester, wie durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichspräparat belegt wurde.

Danach zerfällt der Cyan-methyl-crotonsäureester in Gegenwart von Ammoniumacetat in seine Ausgangskomponenten Aceton und Cyan-essigester; das sich einstellende Gleichgewicht wird fortlaufend gestört durch Wegnahme des Cyanessigesters, der sich mit dem Benzaldehyd zum 2-Cyan-zimtsäure-methylester kondensiert:

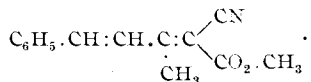


Entsprechend bildet sich aus dem Zimtaldehyd und Cyan-methyl-croton-säureester unter Abspaltung von Aceton der 2-Cyan-5-phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester:

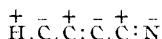


Eine analoge Umkehrung der Kondensationsreaktion wurde bereits von F. G. Fischer und K. Löwenberg⁴⁾ bei der Aldolkondensation mit 3-Methyl-crotonaldehyd beobachtet und im gleichen Sinne interpretiert.

Die Kondensation von Benzaldehyd mit 2-Cyan-3-methyl-croton-säureester nahm den gewünschten Verlauf, als man bei Zimmertemperatur arbeitete und das wirksamere Kondensens Piperidin-Piperidinacetat zufügte; unter diesen Bedingungen entstand der 2-Cyan-3-methyl-5-phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester:



Die Nitril-carbonester-Gruppe im 2-Cyan-3-methyl-crotonsäureester vermag also ähnlich wie die Carbonyl-Gruppe im 3-Methyl-crotonaldehyd das endständige Methyl kondensationsfähig zu machen, obwohl die aktivierenden Gruppen durch eine C:C-Bindung vom Methyl getrennt sind. Wie der eine von uns bereits früher⁵⁾ an Beispielen gezeigt hat, wirken derartige aktivierende Gruppen durch die C:C-Bindung hindurch, als ob sie unmittelbar mit den aktivierten Gruppen verbunden wären. Dieser Effekt erklärt sich zwanglos so, daß die polare Nitril-Gruppe entsprechend dem Schema:

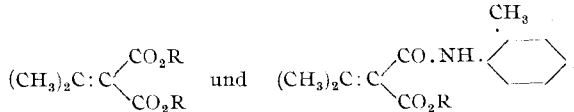


⁴⁾ A. 494, 263 [1932]; vergl. ferner W. Langenbeck u. R. Sauerbier, B. 70, 1540 [1937].

⁵⁾ Wittig, B. 69, 471 [1936].

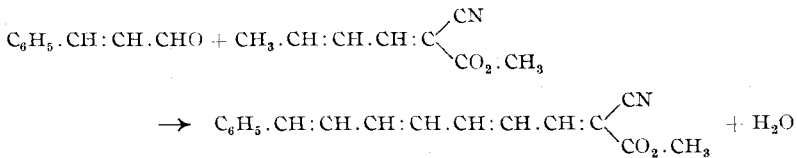
die Äthylenbindung polarisiert, die ihrerseits durch Polarisation im Methyl die Bereitschaft zur Abgabe von Protonen vergrößert; diese Auflockerung der C.H-Bindung ist aber Voraussetzung für dessen Anlagerung an die Aldehyd-Gruppe.

Ersetzt man die Nitril-Gruppe durch die Carboxäthyl- oder Carbon-toluidid-Gruppe, so erhält man den Isopropyliden-malonsäureester und Isopropyliden-malon-*o*-toluidid-ester:



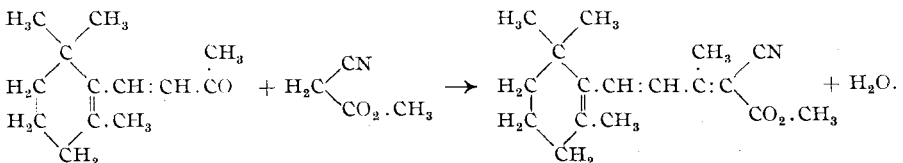
die sich weder mit Benzaldehyd noch mit Zimtaldehyd unter den angegebenen Bedingungen kondensieren lassen. Die Wirkung der fraglichen polaren Gruppen erstreckt sich nur auf angrenzendes CH₂ (vergl. die Kondensierbarkeit des Malonesters und dessen Toluidids), „verliert“ sich aber, wenn eine Äthylengruppe die polare von der zu polarisierenden Gruppe trennt.

Daß andererseits die Nitril-carbonester-Gruppe ihre Wirksamkeit selbst durch ein konjugiertes System von zwei C:C-Bindungen entfaltet, beweist die Kondensierbarkeit des 2-Cyan-sorbinsäure-methylesters⁶⁾ mit Zimtaldehyd mittels Piperidin-Piperidinacetats, wobei entsprechend dem Vorgang:



der 2-Cyan-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-säure-methylester in schönen hellroten Nadeln erhalten wurde.

Die Kondensierbarkeit des 2-Cyan-3-methyl-crotonsäureesters mit Aldehyden eröffnet also die Möglichkeit, an diese einen „Isopentanbaustein“ anzusetzen. Zum gleichen Ziel führt gegebenenfalls die Kondensation des Aldehyds zunächst mit Aceton und dann mit Cyanessigester. Dieses Verfahren gewinnt praktische Bedeutung beim β-Jonon, das bereits ein Kondensationsprodukt mit Aceton darstellt und nun mit Cyanessigester umzusetzen ist:



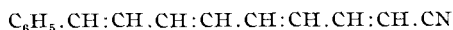
Der β-Jonyliden-cyanessigsäure-methylester bildete sich in siedendem Eisessig unter Zusatz von Acetamid + Ammoniumacetat, während Acet-

⁶⁾ Für die Überlassung des Präparates danken wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Uerdingen/Rhein, insbesondere Hrn. Dr. K. Hamann.

amid allein ohne nennenswerte Einwirkung blieb. Partielle Verseifung zur Jonyliden-cyanessigsäure und deren Decarboxylierung führte zum β -Jonyliden-acetonitril, das man auch unmittelbar durch Kondensation von β -Jonon mit Cyanessigsäure in siedendem Eisessig unter Zusatz von Acetamid + Ammoniumacetat in guter Ausbeute gewann; die intermediär gebildete Carbonsäure spaltete also unter diesen Bedingungen spontan Kohlendioxyd ab.

Vor der Reduktion der erhaltenen Nitrile mußte die noch vorhandene Carboxäthyl-Gruppe herausgenommen werden. Zu diesem Zweck wurden die Verbindungen entweder mit verd. Natronlauge oder, falls hierbei Verharzungen auftraten, mit methylalkohol. Barythydrat zu den entsprechenden Nitril-carbonsäuren verseift. Die nachfolgende Decarboxylierung, die beim Erhitzen und Destillieren der Carbonsäuren über Kupferpulver erfolgte, bereitete keine Schwierigkeiten.

So lieferte der oben beschriebene 2-Cyan-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-säure-methylester bei der partiellen Verseifung die zugehörige Säure⁷⁾, die beim Decarboxylieren in das gewünschte 9-Phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-nitril-(1):



übergang.

Für die Reduktion der ungesättigten Nitrile wurden als Modellsubstanzen Benzonitril, Zimtsäurenitril und Cinnamal-acetonitril verwendet. Nach der Methode von Stephen⁸⁾, also mit Zinnchlorür in HCl-haltigem Äther, ließen sich nach den Feststellungen von Wittig und Kethur¹⁾ die vinylenhomologen Nitrile in folgenden Ausbeuten in die zugehörigen Aldimide bzw. Aldehyde verwandeln:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ zu etwa 90 %, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$ zu 40 % und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_2 \cdot \text{CN}$ zu 10%.

Um diesem schnellen Absinken der Reduktionsausbeuten zu begegnen, wurde die Reduzierbarkeit der Nitrile mit stärkeren Reduktionsmitteln untersucht. Bekannt ist die erfolgreich angewandte Reduktion von Arylimidchloriden zu Schiffchen Basen nach J. von Braun⁹⁾ mittels ChromII-chlorids. Aber weder das Benzonitril noch das Zimtsäurenitril ließ sich mit ChromII-chlorid in HCl-haltigem Äther reduzieren, auch in HCl-haltigem Dioxan bei höheren Temperaturen bis zu 80° blieben die Nitrile unverändert. Weitere Reduktionsversuche mit ChromII-bromid in HBr-haltigem Äther, ferner mit VanadinII-chlorid und TitanIII-chlorid in HCl-haltigem Äther verliefen erfolglos; auch hierbei wurden die unveränderten Ausgangsverbindungen zurückerhalten.

Einen Schritt weiter führten die Reduktionsversuche mit ZinnII-bromid und Bromwasserstoff in Äther. Das wasserfreie Zinnbromür löste sich in absol. Äther beim Einleiten von Bromwasserstoff innerhalb von wenigen Minuten ohne Schichtenbildung. Beim Eintragen der Nitrile in die Reduktions-

⁷⁾ Diese ist in kryst. und gelöstem Zustand dunkelrot, während deren Methylester hellrot und deren Alkalisalze merkwürdigerweise gelb sind.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1874 [1925].

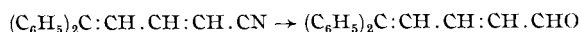
⁹⁾ J. v. Braun u. W. Rudolph, B. **67**, 269, 1735 [1934]; R. Kuhn u. J. O. R. Morris, B. **70**, 853 [1937].

mischung fielen zunächst die krystallinen Imidbromide aus, die jedoch nach kurzer Zeit unter Bildung zweier flüssiger Schichten verschwanden. Nach 3-tägigem Schütteln hatten sich die gelben Krystalle des Bromhydrat-Zinn-tetrabromid-Adduktes ausgeschieden, die nach der Aufarbeitung die zu-gehörigen Aldehyde in folgenden Ausbeuten lieferten:

aus $C_6H_5.CN$ zu 73 %, aus $C_6H_5.CH:CH.CN$ zu 65 % und aus $C_6H_5.[CH:CH]_2.CN$ zu 50 %.

Gegenüber der Anwendung von ZinnII-chlorid stellt also diese Methode zur Reduktion ungesättigter Nitrile eine Verbesserung dar.

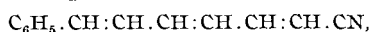
Auch das in anderem Zusammenhang benötigte 5.5-Diphenyl-penta-dienal-(1)¹⁰⁾ ließ sich entsprechend dem Schema:



nach dem Zinnbromür-Bromwasserstoff-Verfahren in einer Ausbeute von 46 % gewinnen, während die Ausbeuten bei der Reduktion mit Zinnchlorür¹⁾ nur 10 % betragen.

Bei Verwendung von reinem Dioxan an Stelle von absol. Äther läßt sich die Reduktion bei 55—60° durchführen, wobei das Reduktionsgemisch homogen bleibt. Die Aldehydausbeuten sinken zwar um 2—4 %, dafür läßt sich die Reduktionszeit auf etwa 20 Min. herabsetzen. Zinnbromür in HBr-haltigem Äther oder Dioxan ist also für gewisse ungesät-tigte Nitrile ein geeignetes Reduktionsmittel.

Doch ist auch dessen Wirksamkeit insofern begrenzt, als drei- und mehrfach ungesättigte Nitrile auch durch Zinnbromür-Bromwasserstoff nicht in die zugehörigen Aldimide verwandelt werden. Zur Untersuchung gelangte das 7-Phenyl-heptatrien-nitril-(1):



das auf dem von uns beschriebenen Wege aus Benzaldehyd stufenweise über die vinylenhomologen Aldehyde aufgebaut worden ist, aber bei den Versuchen, es zum Aldimid zu reduzieren, größtenteils unverändert wieder-gewonnen wurde. Der fragliche Aldehyd ließ sich mit Natriumbisulfidlösung nicht herausholen. Da mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß die mehrfach ungesättigten Aldehyde das Bisulfit als Sulfonsäure-Gruppe an eine der C:C-Bindungen anlagern und sich somit dem Nachweis entziehen, wurde das Reaktionsgemisch nach der Reduktion und Hydrolyse mit Cyanessigsäure in Eisessig erhitzt, um den zu erwartenden Aldehyd als 2-Cyan-9-phenyl-nonatetraensäure zu fassen; weder hiernach noch mit Semicarbazid ließ sich der Aldehyd nachweisen. Aber auch das oben beschriebene Jonyliden-acetonitril, das ebenfalls drei C:C-Bindungen zur Nitrilgruppe konjugiert enthält, verhielt sich dem Reduktionsmittel gegenüber resistent¹¹⁾.

Das Absinken der Reduktionsausbeuten bei den mehrfach ungesättigten Nitrilen wurde in der I. Mitteilung z. Tl. darauf zurückgeführt, daß die Addukte von Zinnchlorür + Salzsäure an die Nitrile mit Verlängerung der

¹⁰⁾ Die Darst. dieses für die Synthese von ω,ω' -Tetraphenyl-polyenen be-nötigten Aldehyds zwang uns dazu, ungesättigte Aldehyde nach der hier beschriebenen Methode zugänglich zu machen.

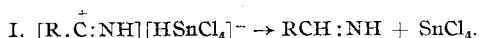
¹¹⁾ Das Arbeiten mit dem möglicherweise noch besser reduzierenden ZinnII-jodid und Jodwasserstoff in Äther oder Dioxan verbot sich wegen der zu rasch erfolgenden Ätherspaltung. Reduktionsversuche mit Zinnjodür in dem stabileren Diphenyläther verliefen erfolglos.

Polyenkette immer schwerer löslich werden. Diese Erklärung kann nicht aufrechterhalten werden, da z. B. das 7-Phenyl-heptatrien-nitril-(1) mit Zinnbromür in HBr-haltigem Äther eine homogene Lösung bildet, die auch nach tagelangem Stehenlassen kein Reduktionsprodukt bildet. Nach unseren Erfahrungen bilden die Vinylenhomologen des Benzonitrils bei der Einwirkung von HCl- oder HBr-haltigem Äther Imidhalogenide, die mit zunehmender Zahl der C:C-Bindungen ihre Farbe vertiefen und in Äther schwerer löslich werden; eine Erscheinung, die mit der zunehmenden Polarisierung der C-Hal-Bindung zu erklären ist:

$C_6H_5 \cdot C(Cl) : NH$
 farblos, ätherlöslich

$[C_6H_5 \cdot [CH : CH]_3 \cdot \overset{+}{C} : NH] Cl^-$
 orangerot, schwerlöslich in Äther

Die Reduktion mit der Zinnchlorwasserstoffsäure bzw. deren Ätherat vollzieht sich dann entsprechend dem folgenden Schema:



Bei dreifach ungesättigten Imidhalogeniden wird der Halogenwasserstoff von dem Zinnsalz jedoch abgespalten, da die mit drei C:C-Bindungen konjugierte Nitrilgruppe den Halogenwasserstoff nicht fest genug zu binden vermag. Eine Reduktion ist nun nicht möglich, da die Bildung der Komplexverbindung I Voraussetzung hierfür ist.

In den Arylimid-halogeniden ist der Wasserstoff durch einen Arylrest fixiert und damit eine Halogenwasserstoff-Abspaltung ausgeschlossen. Es ist daher möglich, wie Kuhn²⁾ am Beispiel des Arylimid-chlorides der Jonyliden-essigsäure gezeigt hat, auch dreifach ungesättigte Verbindungen nach der J. von Braunschens Methode mit ChromII-chlorid in Äther zu den Schiffschen Basen zu reduzieren.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und der Firma Henkel & Cie. sei für die Überlassung von Präparaten verbindlichst gedankt. Ferner dankt der eine von uns der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung einer Studienbeihilfe.

Beschreibung der Versuche.

A) Darstellung der ungesättigten Nitrile.

2-Cyan-zimtsäure-methylester.

Um die Wirkung der Kondensationsmittel zu vergleichen, wurden 5 Destillierkölbchen mit je 10.6 g reinstem Benzaldehyd (0.1 Mol), 13.9 g 2-Cyan-3-methyl-crotonsäure-methylester³⁾ (0.1 Mol) und 10 ccm Eisessig beschickt. Als Kondensationsmittel gab man in

Kolben 1: —

Kolben 2: 0.5 g Acetamid

Kolben 3: 0.5 g *N,N*-Diäthyl-acetamid

Kolben 4: 0.5 g Ammoniumacetat

Kolben 5: 0.5 g Piperidinacetat.

Dann erhitze man die Kölbchen in einem gemeinsamen Ölbad auf etwa 120°. In Kolben 1—3 fand keine Reaktion statt; während die Lösung in 1 farblos blieb, konnte in 2 und 3 lediglich eine schwache Gelbfärbung beobachtet werden. In Kolben 4 und 5 trat dagegen sehr rasch eine Reaktion ein, wie

die Rotfärbung der Lösung ankündigte. Nach etwa 20 Min. war die Kondensation in diesen beiden Kolben beendet. Man verdünnte die Lösung mit Wasser, wobei ein gelber Krystallbrei entstand, der abgesaugt wurde. Vakuumdestillation oder Umkrystallisieren aus eisgekühltem Methanol führte zu farblosen Krystallen vom Schmp. 88—89°. Ausb. bei Ansatz 4:16 g und bei Ansatz 5:11 g.

3.672 mg Sbst.: 0.238 ccm N₂ (21°, 758 mm).

C₁₁H₉O₂N. Ber. N 7.5. Gef. N 7.5.

Der Mischschmelzpunkt mit dem vergleichsweise hergestellten 2-Cyanzimtsäure-methylester¹²⁾ ergab keine Depression.

2-Cyan-3-methyl-5-phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester.

Eine Mischung von 10.6 g Benzaldehyd und 13.9 g 2-Cyan-3-methylcrotonsäure-methylester wurde im Thermostaten bei 45° mit 0.4 g Piperidinacetat und 10 Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung trübte sich allmählich und färbte sich gelbbrot. Nach 3 Stdn. hatten sich Wassertropfen abgeschieden, die im Vak. entfernt wurden. Da auch Piperidin mit abdestillierte, mußte man nach Entfernung des Wassers wieder 10 Tropfen Piperidin hinzufügen. Man wartete wieder die Wasserabscheidung ab und wiederholte das Abdestillieren im Vakuum. Dies wurde so oft wiederholt, bis keine Wasserabscheidung mehr zu beobachten und der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war.

Nach beendeter Kondensation (etwa 2 Tage) war ein roter Lack entstanden, den man in 20 ccm warmem Methanol löste. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank hatten sich reichlich Krystalle abgeschieden, die man mit der Zentrifuge abtrennte, da ein Absaugen der zähflüssigen Lösung kaum möglich war. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methanol fast farblose Nadeln vom Schmp. 110.5—111.5°. Ausb. 5 g.

Aus dem methylalkohol. Zentrifugat ließ sich noch eine weitere Menge des Kondensationsproduktes gewinnen, als man das zähe Öl in Äther aufnahm, wiederholt mit Wasser, verd. Sodalösung und Salzsäure wusch und nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels im Hochvakuum destillierte. Das erstarrende Destillat, aus Methanol umgelöst, war identisch mit dem beschriebenen Produkt vom Schmp. 111.5°. Gesamtausbeute 85%.

3.517 mg Sbst.: 0.196 ccm N₂ (20°, 734 mm).

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

2-Cyan-5-phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester.

Die beschriebenen vergleichenden Kondensationsversuche wurden statt mit Benzaldehyd mit 0.1 Mol Zimtaldehyd und 0.1 Mol 2-Cyan-3-methylcrotonsäure-methylester in der beschriebenen Weise wiederholt.

Wieder erfolgte die Kondensation nur in Kolben 4 und 5 unter starker Rotfärbung der Mischung. Während sich aus Kolben 5 aber keine krystalline Substanz herausarbeiten ließ, konnte man aus dem 4. Ansatz bei vorsichtigem Zusatz von Wasser 0.5 g einer krystallinen Verbindung gewinnen, die nach

¹²⁾ C. Bertini, Gazz. chim. Ital. **31**, I, 279 [1901].

dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 143.5–144.5⁰ schmolz und schöne hellgelbe Nadeln bildete.

3.325 mg Sbst.: 0.193 ccm N₂ (22⁰, 742 mm).

C₁₃H₁₁O₂N. Ber. N 6.6. Gef. N 6.6.

Der Mischschmelzpunkt mit dem bereits bekannten 2-Cyan-5-phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester¹³⁾ ergab keine Depression.

2-Cyan-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-säure-methylester.

15.1 g 2-Cyan-sorbinsäure-methylester (0.1 Mol) wurden bei 45⁰ in 13.2 g Zimtaldehyd (0.1 Mol) gelöst. Bei Zusatz von 0.5 g Eisessig + 0.5 g Piperidin stieg die Temperatur schnell auf 60–70⁰, und die Mischung wurde zähflüssig und rot. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei 45⁰ hatte sich ein fester dunkelroter Lack gebildet, den man bei 50⁰ mit 50 ccm Methanol durchmischte. Hierbei krystallisierte die Tetraenverbindung größtenteils aus; die Krystallisation wurde im Eisschrank vervollständigt. Aus Eisessig hellrote Nadeln vom Schmp. 168–169⁰. Ausb. 25% d. Theorie.

4.702 mg Sbst.: 0.222 ccm N₂ (22⁰, 744 mm).

C₁₇H₁₅O₂N. Ber. N 5.3. Gef. N 5.3.

2-Cyan-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-säure.

32 g kryst. Barythydrat (etwa 0.1 Mol) wurden in 300 ccm heißem Methanol gelöst und durch Filtration von abgeschiedenem Bariumcarbonat befreit. Zur Lösung gab man 26.5 g 2-Cyan-9-phenyl-nonatetraen-säure-methylester (0.1 Mol) in 200 ccm Methanol und erhitze das Reaktionsgemisch ½ Stde. unter Rückfluß. Hierbei schlug die rote Farbe nach Gelb um, und das Bariumsalz der Carbonsäure schied sich krystallin ab. Man wusch gut mit Methanol und trocknete.

Das gut gepulverte Bariumsalz wurde 10 Min. mit 2-n. Salzsäure gekocht und die entstandene freie Säure abgesaugt. Aus Eisessig oder viel Benzol bildet sie tiefrote Krystalle vom Schmp. 219–221⁰. Ausbeute nahezu quantitativ.

3.690 mg Sbst.: 0.180 ccm N₂ (23⁰, 744 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. N 5.6. Gef. N 5.5.

9-Phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-nitril-(1).

2-Cyan-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-säure wurde mit der gleichen Menge Naturkupfer C im Metallbad auf 180–200⁰ erhitzt. Nach beendeter Kohlendioxyd-Entwicklung, die man zweckmäßig im Vak. der Wasserstrahlpumpe erfolgen ließ, wurde das gebildete Nitril aus dem gleichen Kolben im Hochvakuum abdestilliert; Sdp._{0.025} 160–175⁰.

Das gelbe Öl erstarrte beim Anreiben mit Methanol krystallin. Ausb. 70% d. Theorie. Das erhaltene Nitril war ein Gemisch stereoisomerer Formen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol ließ sich der Schmelzpunkt von 80⁰ auf 149⁰ erhöhen. Diese hochschmelzende Verbindung stellte aber nur 10% der Gesamtmenge dar. Aus den methylalkohol. Mutterlaugen fiel beim Verdünnen mit Wasser ein zähes, gelbes Öl, das sich zwar nicht

¹³⁾ Reimer, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 424 [1911].

zur Krystallisation bringen ließ, dessen Analysenwerte jedoch bewiesen, daß es sich auch hier um das strukturell gleiche Nitril handelte.

Hochschmelzende Verbindung (146—149°): 3.050 mg Sbst.: 0.181 ccm N₂ (22° 750 mm).

C₁₅H₁₃N. Ber. N 6.8. Gef. N 6.8.

Ölige Verbindung: 3.445 mg Sbst.: 0.206 ccm N₂ (22°, 748 mm).

C₁₅H₁₃N. Ber. N 6.8. Gef. N 6.8.

2-Cyan-β-jonyliden-essigsäure-methylester.

19.2 g β-Jonon (0.1 Mol), das nach Kuhn und Morris¹⁴⁾ über das Semicarbazon gereinigt worden war, wurden mit 10 g Cyan-essigsäure-methylester (0.1 Mol) in 25 ccm Eisessig unter Zusatz von 1 g Ammonium-acetat und 1 g Acetamid 15 Std. gekocht. Man versetzte die Lösung mit Wasser, wobei ein zähes Öl ausfiel. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers destillierte man das Kondensationsprodukt im Hochvakuum; Sdp._{0.38} 165—172°. Durch nochmalige Destillation erhielt man 21 g völlig reinen Methylester; Sdp._{0.38} 171—172°.

28.02 mg Sbst.: 76.71 mg CO₂, 21.19 mg H₂O. — 3.820 mg Sbst.: 0.173 ccm N₂ (20°, 758 mm).

C₁₇H₂₃O₂N. Ber. C 74.7, H 8.5, N 5.1. Gef. C 74.7, H 8.5, N 5.3.

2-Cyan-β-jonyliden-essigsäure.

20 g 2-Cyan-β-jonyliden-essigsäure-methylester wurden mit 140 ccm 1-n. Natronlauge bei 90° geschüttelt, bis eine homogene Lösung entstanden war; hierbei durfte sich kein Ammoniak entwickeln (Kontrolle mit Curcumapapier). Die Carbonsäure wurde mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzt, das abgeschiedene viscose Öl in Äther aufgenommen, gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Extraktionsmittels verblieben 19 g der Carbonsäure, die ohne weitere Reinigung zum β-Jonyliden-acetonitril weiterverarbeitet wurde.

β-Jonyliden-acetonitril.

I) 19 g 2-Cyan-β-jonyliden-essigsäure (roh) wurden in einem Claisen-Kolben mit 5 g Naturkupfer C auf 150° erhitzt, wobei Kohlendioxid entwich. Nach beendeter Gasentwicklung destillierte man das Nitril im gleichen Kolben im Hochvakuum; Sdp.₁ 117—122°. Das Destillat war ein schwach gelbes, leicht bewegliches Öl ohne besonderen Geruch. Ausb. 11.5 g.

20.60 mg Sbst.: 63.03 mg CO₂, 17.89 mg H₂O. — 4.913 mg Sbst.: 0.281 ccm N₂ (20°, 754 mm).

C₁₅H₂₁N. Ber. C 83.7, H 9.8, N 6.5. Gef. C 83.5, H 9.7, N 6.6.

Eine Probe des Nitrils wurde mit methylalkohol. Kali verseift. Die in Freiheit gesetzte Carbonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 125° und erwies sich identisch mit der von P. Karrer und Mitarbb.¹⁵⁾ dargestellten β-Jonyliden-essigsäure (Mischschmelzpunkt).

¹⁴⁾ B. 70, 856 [1937].

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 15, 878 [1932].

II) Darstellung der Säure: 19.2 g reines β -Jonon (0.1 Mol) wurden mit 8.5 g Cyan-essigsäure (0.1 Mol) in 25 ccm Eisessig unter Zusatz von 1 g Ammoniumacetat + 1 g Acetamid 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf versetzte man die Lösung mit Wasser und ätherte aus. Nach dem Waschen, Trocknen und Verjagen des Äthers destillierte man das erhaltene Jonyliden-acetonitril im Hochvakuum; Sdp._{0.8} 114—115°. Ausb. 13 g.

Die Verseifung einer Probe mit alkohol. Kali führte wieder zur β -Jonyliden-essigsäure vom Schmp. 125°.

B) Reduktion der ungesättigten Nitrile¹⁶⁾.

Zur Darstellung des ZinnII-bromids.

Zinnpulver wurde in heißer, konz. Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Lösung dampfte man ein, bis sich Krystalle abschieden. Unter reinem Stickstoff wurde sie vorsichtig weiter erhitzt, bis man eine Schmelze von ZinnII-bromid erhielt, die zur Reinigung unter Stickstoff im Quarzkolben destilliert wurde. Sdp.₇₆₀ im schwachen Stickstoffstrom 618° (mit Thermolement gemessen). Das wasserfreie Salz wurde grob zerkleinert in einer Schliffflasche aufbewahrt und erst vor dem Gebrauch feinst gepulvert.

Apparatives.

Um die Reduzierbarkeit der vinylenhomologen Nitrile zu vergleichen, wurden äquivalente Mengen unter denselben Bedingungen gleichzeitig mit ZinnII-bromid in HBr-haltigem Äther umgesetzt. Hierzu war die skizzierte Schüttelapparatur sehr geeignet, da sie gestattete, die Reduktion unter gleichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Die Heizung der Kölbchen erfolgte elektrisch. Die Heizplättchen unter jedem Kolben enthielten die gleiche Zahl von Heizwicklungen aus Nickelindraht. Da alle Wicklungen hintereinandergeschaltet waren, war die Heizwirkung auf alle Kölbchen die gleiche. Mit Hilfe eines in ein Kölbchen eingeführten kleinen Thermometers (das Kölbchen war mit derselben Flüssigkeitsmenge gefüllt wie später beim Reduktionsversuch) und eines Schiebewiderstandes wurde ein in den Stromkreis geschaltetes Ampèremeter auf Celsiusgrade geeicht.

Die Schüttelvorrichtung und andere apparative Einzelheiten sind aus Abbild. 1 zu ersehen.

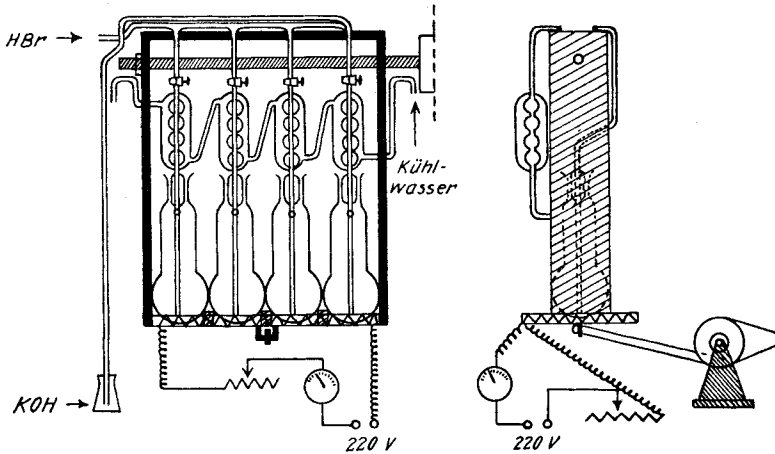
Der für die Reduktionsversuche benötigte reine, trockne Bromwasserstoff wurde zweckmäßig nach J. Houben und Mitarbb.¹⁷⁾ aus Tetralin¹⁷⁾ und Brom gewonnen. Die von den Autoren verwendete Apparatur wurde entsprechend Abbild. 2 abgeändert. (Auch zur Darstellung des verwendeten trocknen Jodwasserstoffs, der aus Tetralin und Jod gewonnen wurde, erwies sich die Apparatur geeignet.)

¹⁶⁾ Apparative Einzelheiten und Beschreibung der Reduktionsversuche mit Chromochlorid, Vanadochlorid und TitanIII-chlorid findet man in der demnächst erscheinenden Dissertat. Helmut Hartmann „Darstellung mehrfach ungesättigter Nitrile und Aldehyde“ (Karlsruhe).

¹⁷⁾ B. 69, 1773 [1936].

Vergleichende Reduktion von Benzonitril, Zimtsäurenitril und 5-Phenyl-pentadien-nitril-(1).

Jedes der 4 Kölbchen wurde mit 8.4 g ZinnII-bromid (0.03 Mol) und 25 ccm absol. Äther beschickt und dann Bromwasserstoff eingeleitet, der zuvor ein mit Glaswolle gefülltes und ein mit Tonscherben, durchsetzt mit

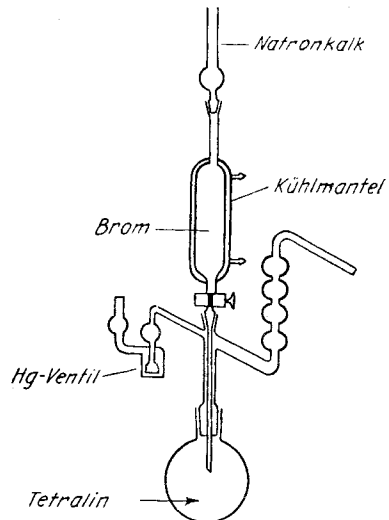


Abbild. 1.

Paraffin, gefülltes U-Rohr passiert hatte. Nach etwa 10 Min. hatte sich das Zinnsalz homogen gelöst; intermediär bildeten sich 2 Schichten in der Lösung.

In Kölbchen 1 goß man nun schnell 2.1 g Benzonitril (0.02 Mol), in Kölbchen 2 2.6 g Zimtsäure-nitril (0.02 Mol) und in die beiden letzten Kölbchen wurden je 3.1 g 5-Phenyl-pentadien-nitril-(1) (0.02 Mol) eingefüllt. Unter Erwärmung bildeten sich die Imidbromide, die z. Tl. aus der Lösung krystallin ausfielen, jedoch nach wenigen Min. komplex in Lösung gingen, wobei sich 2 flüssige Schichten ausbildeten. Unter ständigem lebhaftem Schütteln wurde weiter Bromwasserstoff eingeleitet, wobei sich die untere Schicht allmählich in einen Brei von gelben Krystallen verwandelte. Die Bromwasserstoff-Zufuhr wurde unterbrochen, sobald die Lösungen kein Gas mehr absorbierten. Nach 2-tägigem Schütteln wurde noch einmal mit Bromwasserstoff gesättigt.

Nach insgesamt 3 Tagen wurden die Reduktionsansätze mit Ausnahme des 4. aufgearbeitet. Die abgeschiedenen Krystalle wusch man gut mit absol. Äther; danach ließ man sie kurze Zeit im evakuierten Exsiccator über Paraffinpapier zur Entfernung des Äthers stehen. Die Komplexverbindung aus



Abbild. 2.

Aldimid und Zinnsalz wurde unter Kohlendioxyd mit 50 ccm luftfreiem Wasser bei 80° innerhalb von 15 Min. hydrolysiert.

Den entstandenen Aldehyd nahm man in 20 ccm Äther auf, wusch mit Wasser und Natriumacetat-Lösung und schüttelte dann mit der 3-fachen theoretischen Menge Bisulfitlösung (40-proz.) 10 Stdn.; die ausgeschiedene Bisulfit-Verbindung wurde mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen und schließlich mit 2-n. Schwefelsäure bei 50° unter Kohlendioxyd zersetzt. Den Aldehyd nahm man wieder in Äther auf, wusch mit Natriumacetat-Lösung und Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Die anschließende Destillation bei 13.5 mm führte zu folgendem Ergebnis:

1.5 g Benzaldehyd	Sdp. 65—66°	Ausb. 73 %.
1.7 g Zimtaldehyd	Sdp. 127—128°	„ 65 %.
1.6 g 5-Phenyl-pentadienal(1).....	Sdp. 134—135°	„ 50 %.

Der Reduktionsversuch in Kolben 4 wurde nach 6-tägigem Schütteln in der gleichen Weise auf das Phenyl-pentadienal aufgearbeitet. Man erhielt ebenfalls 1.6 g des Aldehyds.

Die beschriebene Versuchsreihe wurde wiederholt, wobei man als Lösungsmittel statt Äther Dioxan verwendete, das durch Destillieren über Kaliumpermanganat und anschließend über Natrium aldehyd- und wasserfrei gemacht wurde. Die Versuchsanordnung und die Mengenverhältnisse blieben dieselben wie bei der Reduktion in Äther. Die Temperatur betrug 55—60° (elektrische Heizung).

Nach der Zugabe des Nitrils entstand zuerst wieder das Imid-bromid, das schnell komplex in Lösung ging. Bei weiterem Einleiten von Bromwasserstoff blieb jedoch die homogene Lösung bestehen, wobei sie ihre Farbe von Hellgelb nach Weinrot änderte. Um weitergehende Zersetzungen und Verharzungen zu vermeiden, unterbrach man die Reaktion nach 20 Min. und destillierte das Dioxan rasch im Vak. (bei höchstens 35°) ab. Der Rückstand wurde in der oben beschriebenen Weise auf die genannten Aldehyde aufgearbeitet. Ausbeuten durchschnittlich 2—4% niedriger als bei der Reduktion in Äther.

Bei großen Reduktionsansätzen in Zinnbromür-Bromwasserstoff-Äther wurde unter Quecksilberverschluß gerührt statt geschüttelt. Die Versuchsbedingungen und die anschließende Aufarbeitung waren dieselben wie bei den bereits beschriebenen Reduktionen. So wurde aus 0.5 Mol Phenyl-pentadien-nitril-(1) der zugehörige Aldehyd in einer Ausbeute von 56% gewonnen.