

Kohlenwasserstoffe C_4H_6 und C_5H_8 . Da dieser Substanzübergang, mindestens gedanklich, stetig erfolgen kann, muß auch der spektrale Übergang stetig und, da bei schweren Substituenten die Kettenfrequenzen bekanntlich (vergl. unter 2) von den Substituenten schon angenähert unabhängig sind, mit nur geringen Frequenz-Änderungen verbunden sein.

So findet man in den Spektren 1 und 2 die Ketten-Frequenz ω_2 an fast derselben Stelle, und so treten in Spektrum 3 Linien im Gebiet 900—1200 cm^{-1} auf, die nicht zu C-Cl-Schwingungen gehören können und eine Frequenzverteilung aufweisen, die der der Kettenschwingungen von Cyclopenten entschieden ähnlich ist und gar nicht zu den wesentlich tiefer liegenden Schwingungen einer nicht-ringförmigen ungesättigten Fünfer-Kette paßt.

5) Die Gesamtzahl der Linien.

a) Für Hexachlorbutadien mit der Symmetrie C_{2h} (*trans*-Form) sind 9 polarisierte und 3 depolarisierte (insgesamt 12) Linien zu erwarten. Der Befund: 5 sicher + 4 wahrscheinlich polarisierte, ferner 3 sicher + 3 wahrscheinlich depolarisierte und dazu 4 Linien mit nicht bestimmbarem Depolarisationsgrad (insgesamt 19 Linien) läßt sich mit einer *trans*-Form nicht vereinbaren. Wohl aber mit einer nicht-ebenen Form (C_2), die das Auftreten von 13 polarisierten und 11 depolarisierten Linien verlangt.

b) Für Oktachlor-cyclopenten mit der Symmetrie C_{2v} sind 33 Linien, 11 polarisierte und 22 depolarisierte, zu erwarten. Beobachtet wurden 25 Linien, davon 8 sicher + 2 wahrscheinlich polarisiert sowie 10 sicher + 4 wahrscheinlich depolarisiert; ein Widerspruch mit der Erwartung besteht nicht. — Inwieweit in beiden Fällen Verdeckungen einerseits, Auftreten von Overtönen andererseits diese Bilanz stören, läßt sich allerdings schwer abschätzen.

Ergebnis: Die Analyse der Raman-Spektren ergibt: Bei C_4Cl_6 handelt es sich sicher um Hexachlorbutadien mit nicht ebener Struktur der Kohlenstoffkette. Bei C_5Cl_8 handelt es sich sehr wahrscheinlich um Oktachlorcyclopenten.

Wir haben noch der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums) (H. W.) zu danken.

34. Wolfgang Langenbeck, Otto Gödde†, Ludwig Weschky und Robert Schaller: Über Diensynthesen mit Derivaten des 1-Amino-butadiens-(1.3).

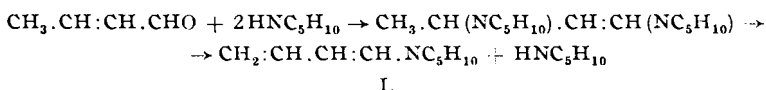
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald u. d. Institut f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 27. Januar 1942.)

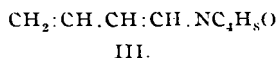
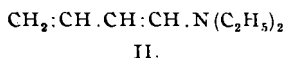
Seit dem Jahre 1936 beschäftigen wir uns mit den Vorgängen, die sich bei der Einwirkung sekundärer Amine und ihrer Salze auf Crotonaldehyd abspielen. Obgleich diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns doch veranlaßt, sie zum Teil schon jetzt zu veröffentlichen, da eine

kürzlich erschienene Patentschrift der I. G. Farbenindustrie¹⁾ zu unseren Untersuchungen in näherer Beziehung steht.

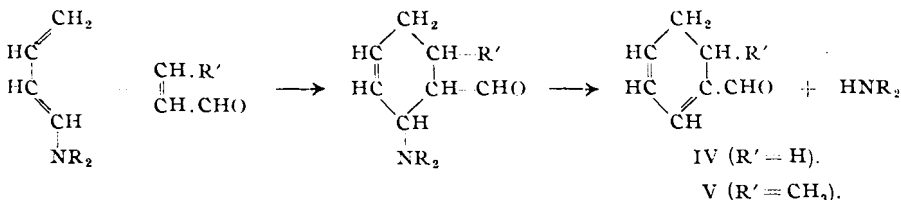
Wie C. Mannich und Mitarbeiter²⁾ fanden, vereinigt sich Piperidin mit Crotonaldehyd in ätherischer Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat zu 1.3-Bis-piperidino-buten-(1). Dieses spaltet sich beim Erhitzen auf 130° in Piperidin und eine Verbindung, die von Mannich als 1-Piperidino-3-methyl-allen bezeichnet wurde. Das Reaktionsprodukt ist aber, wie früher von uns gefunden wurde³⁾, in Wirklichkeit 1-Piperidino-butadien-(1.3) (I). Bei seiner Ozonisierung tritt nämlich, wenn auch nur in geringer Menge, Glyoxal auf, das als Dinitrophenylosazon isoliert wurde. Noch strenger beweisend für die Konstitution sind die glatten, in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Diänsynthesen. Die Einwirkung von Piperidin auf Crotonaldehyd verläuft also nach folgendem Schema:



Die thermische Spaltung des Bis-piperidino-butens ergibt wegen starker Verharzung keine gute Ausbeute; wir konnten sie aber durch Zusatz von katalytisch wirkenden hochmolekularen Carbonsäuren⁴⁾ oder noch besser von *o*-Chinonen⁵⁾ sehr verbessern. Auf diesem Wege wurden neben dem Piperidino-butadien auch Diäthylamino-butadien (II) und Morpholino-butadien (III) gewonnen:



Für Diänsynthesen mit diesen Butadienen kommen nur solche Komponenten mit aktiver Doppelbindung in Frage, die keinen sauren Charakter besitzen, da die Aminobutadiene durch Säuren sehr rasch verharzt werden. Wir fanden, daß ungesättigte Aldehyde und *p*-Chinone für Diänsynthesen mit Aminobutadienen geeignet sind. So entsteht aus Acrolein Dihydrobenzaldehyd (IV), aus Crotonaldehyd Dihydro-*o*-tolylaldehyd (V), aus Chinon α -Naphthochinon (VI) und aus α -Naphthochinon Anthrachinon (VII). Entsprechend geht Naphthazarin in Chinizarin (VIII) über:



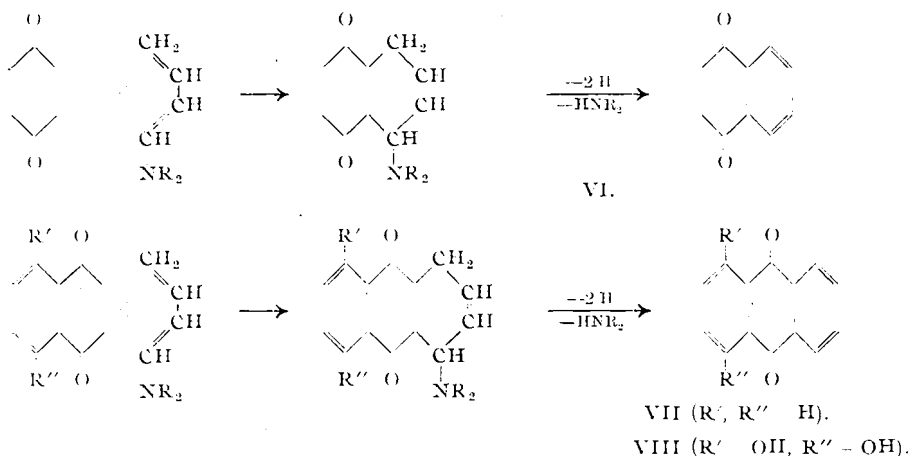
¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 715201, Erfinder: O. Nicodemus, H. Vollmann u. F. Schloffer.

²⁾ C. Mannich, K. Handke u. K. Roth, B. **69**, 2112 [1936].

³⁾ W. Langenbeck, Atti X. Congr. int. Chim., Roma **3**, 232, Anm. [1938]; Angew. Chem. **52**, 576 [1939]; Dtsch. Reichs-Pat. 713747, Erfinder: W. Langenbeck, K. Hölscher u. L. Weschky.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 713747, Erfinder: W. Langenbeck, K. Hölscher u. L. Weschky.

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 715544, Erfinder: W. Langenbeck u. L. Weschky.



Die in diesen Formeln angenommenen primären Anlagerungsprodukte ließen sich nur im Falle des Diäthylamino-tetrahydrobenzaldehyds annähernd rein isolieren, da sie ziemlich unbeständig sind. Die Endausbeuten liegen zwischen 15 und 50%, nur die Diënsynthese mit Benzochinon liefert eine sehr geringe Ausbeute.

In dem eingangs genannten Patent der I. G. Farbenindustrie¹⁾ wird nun beschrieben, daß sich Crotonaldehyd und Naphthochinon bei Gegenwart von wenig Piperidin mit guter Ausbeute zu Anthrachinon vereinigen, und es wird auch bereits neben anderen Möglichkeiten diskutiert, daß die Reaktion über ein Aminobutadienderivat verläuft. Dieser Mechanismus dürfte nun durch unsere Versuche bewiesen sein. Es bildet sich zunächst eine kleine Menge Piperidino-butadien, welche sich an das Naphthochinon anlagert. Im weiteren Verlauf wird Piperidin wieder in Freiheit gesetzt. So kommt es, daß man mit katalytischen Mengen an Base arbeiten kann.

Die Synthese von Anthrachinon nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie geht unter denselben Bedingungen vonstatten, unter denen auch die Kondensation des Crotonaldehyds zu Polyenaldehyden erfolgt. Es wird nämlich in der Patentschrift ausdrücklich erwähnt, daß außer Piperidin auch dessen Salze mit schwachen Säuren als Katalysatoren geeignet sind. Die Gegenwart von Säuren ist aber nach R. Kuhn und Mitarbeitern⁶⁾ für einen glatten Verlauf der Crotonaldehyd-Kondensation erforderlich. Praktisch wird auch ohne besonderen Zusatz immer etwas Säure vorhanden sein, da auch frisch destillierter Crotonaldehyd Spuren von Crotonsäure enthält. Aus den Ergebnissen des I. G.-Patents und der vorliegenden Arbeit läßt sich also schließen, daß Aminobutadiene unter den Bedingungen der Crotonaldehyd-Kondensation wirklich auftreten, so wie wir es schon früher angenommen haben⁷⁾. Bei Gegenwart von Naphthochinonen werden die Aminobutadiene gewissermaßen abgefangen. Fehlt das Chinon, so bilden die Aminobutadiene mit dem überschüssigen Crotonaldehyd den Dihydro-*o*-tolylaldehyd, der stets als Nebenprodukt der Crotonaldehyd-Kondensation auftritt, und dessen Bildungsmechanismus nun ebenfalls geklärt ist.

⁶⁾ R. Kuhn, W. Badstübner u. C. Grundmann, B. **69**, 98 [1936].

⁷⁾ W. Langenbeck, Angew. Chem. **52**, 576 [1939].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Gewährung von Forschungsstipendien an zwei von uns (Gödde und Weschky) unseren aufrichtigen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Synthese des Diäthylamino-tetrahydrobenzaldehyds.

Zu einer Lösung von 2.5 g Acrolein in 9 ccm Äther wurde die Lösung von 6 g 1-Diäthylamino-butadien-(1.3)⁸⁾ in wenig Äther anteilweise zugegeben. Durch gelegentliches Kühlen mit Wasser wurde die Reaktion gemäßigt. Nachdem keine Selbsterwärmung mehr aufgetreten war, wurde der Äther im Vak. abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert. Der gesuchte Stoff ging bei 90—93°/3 mm als hellgelbes Öl über. Dieses ist leicht zersetzlich und spaltet, falls man nicht jede Spur von Säure ausschließt, schon beim Destillieren einen Teil des Diäthylamins ab. Auch bei längerem Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren tritt allmähliche Zersetzung ein.

5.037 mg Sbst.: 13.555 mg CO₂, 4.580 mg H₂O. -- 5.700 mg Sbst.: 0.377 ccm N₂ (22°, 760 mm).

C₁₁H₁₉ON. Ber. C 72.87, H 10.57, N 7.73. Gef. C 73.39, H 10.17, N 7.65.

Synthese des Dihydrobenzaldehyds⁹⁾.

Das primäre Anlagerungsprodukt von Diäthylamino-butadien und Acrolein wurde ohne vorherige Destillation in überschüssiger 5-proz. Salzsäure gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich ein braunes Öl aus; daß mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumcarbonat entsäuert und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vak. destilliert wurde. Bei 77—79°/20 mm gingen 2.6 g Dihydrobenzaldehyd über. Stechend riechendes blaßgelbliches Öl.

Zur Identifizierung wurde das Semicarbazon dargestellt. Schöne, fast farblose Krystalle aus verd. Alkohol. Schmp. 182°.

4.139 mg Sbst.: 0.914 ccm N (23°, 767 mm).

C₈H₁₁ON₃. Ber. N 25.43. Gef. N 25.37.

Das Oxim zeigte den Schmp. 39°, während in der Literatur¹⁰⁾ 44° angegeben ist. Dort wird auch auf den widerlichen Geschmack des Oxims hingewiesen, den wir bestätigen konnten.

Der bisher wenig untersuchte Dihydrobenzaldehyd ist durch unser Verfahren leicht zugänglich geworden.

Die Oxydation des Dihydrobenzaldehyds mit Silberoxyd in alkalischer Lösung nach Bernhauer und Irrgang¹¹⁾ ergab eine Dihydrobenzoesäure, welche roh bei 47° schmolz. Durch Vak.-Destillationen und Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 80—82°, jedoch gab das Produkt dann Analysenwerte, welche zwischen denen der Benzoesäure und der Dihydro-

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 713747, Beisp. 3; 715544, Beisp. 5. Die analog der Vorschrift von Mannich und Mitarbeitern (Fußn. 2) für Bis-piperidino-buten hergestellten Diaminobutene werden zweckmäßig in äther. Lösung über Nacht mit Natriumdraht behandelt. Sie sind dann völlig säurefrei und lassen sich unzersetzt im Hochvak. destillieren. Bisdiäthylamino-buten siedet bei 72—73°/0.02 mm.

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 713747, S. 2.

¹⁰⁾ A. Eichengrün u. A. Einhorn, B. **23**, 2885 [1890].

¹¹⁾ A. **525**, 49 [1933].

benzoesäure lagen. Während also die Dihydrobenzoesäure wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit schwer zu reinigen ist, wurde aus dem Rohprodukt mit Brom leicht dasselbe Dibromid vom Schmp. 166—167° erhalten, welches bereits von Einhorn¹²⁾ beschrieben worden ist.

Erhitzte man die Dihydrobenzoesäure kurz mit etwas Palladiumschwarz zum Sieden, so ging sie glatt in Benzoesäure über.

Synthese des Dihydro-*o*-tolylaldehyds.

Zu 12.5 g (0.1 Mol) Diäthylamino-butadien in 40 ccm Äther wurden 7 g (0.1 Mol) frisch destillierter Crotonaldehyd in 20 ccm Äther gegeben. Die Reaktion setzte sehr langsam ein unter Verfärbung nach Orange, wobei die Temperatur auf etwa 30° anstieg. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit eiskalter 10-proz. Salzsäure versetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie beim Dihydrobenzaldehyd. Ausb. an reinem Dihydro-*o*-tolylaldehyd vom Sdp. 88—90°/21 mm 2 g = 16% der Theorie. Das Semicarbazon vom Schmp. 201° (unkorr.) gab mit einem auf anderem Wege gewonnenen Vergleichspräparat¹³⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

4.292 mg Subst.: 0.900 ccm N (21°, 750 mm).

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. N 23.45. Gef. N 23.48.

Synthese von α -Naphthochinon.

5 g Benzochinon wurden in 250 ccm Äther gelöst und eine äther. Lösung von 1.2 g Piperidino-butadien tropfenweise zugegeben. Es trat sofort Dunkelfärbung auf, die aber kurz darauf wieder verschwand. Nach 1-tägigem Stehen hatte sich die Lösung wieder dunkel gefärbt. Sie wurde eingedampft und der Rückstand im Vak. sublimiert. Die fraktionierte Sublimation ergab etwas unverändertes Chinon, eine größere Menge Hydrochinon und wenige Milligramm α -Naphthochinon, welches durch Waschen mit Wasser von einer violetten öligen Verunreinigung getrennt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und nochmaligem Sublimieren Schmp. 124.5° (unkorr.). Mit α -Naphthochinon keine Schmelzpunktserniedrigung.

Synthese von Anthrachinon.

5 g α -Naphthochinon in 400 ccm Äther wurden mit 4 g Diäthylamino-butadien in 50 ccm Äther tropfenweise unter Schütteln versetzt. Auch hierbei wurde die vorübergehende Dunkelfärbung beobachtet, die vielleicht auf der Bildung einer Molekülverbindung beruht. Nach 5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich Krystalle abgeschieden, die durch ein dunkles Harz verunreinigt waren. Sie wurden zusammen mit dem Abdampfrückstand der äther. Lösung im Vak. sublimiert. Dabei wurden 2.5 g reines Anthrachinon erhalten, das mit einem anderen Anthrachinon-Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Auf ähnliche Weise wurde aus 2 g Naphthazarin und 1.3 g Diäthylamino-butadien etwa 1 g Chinizarin erhalten. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 195°. Mit einem anderen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

¹²⁾ B. 26, 456 [1893].

¹³⁾ C. Grundmann u. J. Löw, Ztschr. physiol. Chem. 256, 142 [1938].