

168. Wilhelm Treibs und Karla Krumbholz: Über einige Aldol- und Kondensationsreaktionen des Phenylacetaldehyds*)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 12. Mai 1952)

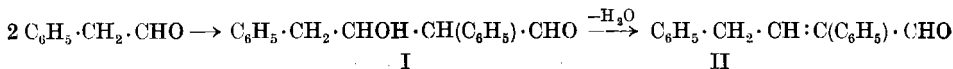
Die spontane und die alkalische Polymerisation des Phenylacetaldehyds sind Aldol-Reaktionen, während Piperidinacetat eine Aldol-Kondensation katalysiert. Die saure Polymerisation führt zum Triphenyl-paraldehyd.

Phenylacetaldehyd verwandelt sich bekanntlich bei langem Stehen in eine zähe Masse, die sich durch Erhitzen wieder größtenteils zum monomeren Aldehyd depolymerisieren läßt.

H. Stobbe¹⁾ untersuchte als erster diese Abwandlung und einige weitere katalysierte Molekülvervielfachungen des Phenylacetaldehyds. Er teilte mit, daß bei der Spontanpolymerisation neben der oben erwähnten zähflüssigen Masse kristallisierter Triphenyl-paraldehyd entstehe, daß durch 10-proz. Kalilauge Übergang in ein farbloses, festes Harz ohne Aldehydeigenschaften — nach der Mol.-Gew.-Bestimmung ein Dimeres des Phenylacetaldehyds — stattfindet und daß sich dieses Harz genau so wie das Spontanharz thermisch zum monomeren Aldehyd depolymerisieren ließe. Behandlung mit 23-proz. Schwefelsäure führte Phenylacetaldehyd analog in den trimeren Triphenyl-paraldehyd über wie Acetaldehyd in den Paraldehyd. Mit einigen anderen Säuren erhielt Stobbe keine Polymerisate.

Diese chemisch wenig befriedigenden Ergebnisse veranlaßten uns, die Polymerisation des Phenylacetaldehyds erneut zu bearbeiten, mit dem Ziel, die chemische Natur der entstehenden Produkte aufzuklären. Wir erwarteten zu analogen Ergebnissen zu gelangen wie R. Kuhn²⁾ bei der katalysierten Kondensation des Acetaldehyds zum Hexadienal und Octatrienal.

A) Spontane Polymerisation: Nach mehrmonatlichem Stehen war Phenylacetaldehyd äußerst zäh geworden. Am Boden des Gefäßes hatte sich eine geringe Menge von Kristallen des Triphenyl-paraldehyds abgeschieden. Als unfüchtiger Rückstand verblieb bei der erschöpfenden Wasserdampfdestillation nach dem Erkalten ein gelbes sprödes Harz, das sich weder unzer setzt i. Vak. destillieren ließ, noch zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach Analyse, Carbonyltitration und Bestimmung des aktiven Wasserstoffs (Zerewitinoff) lag dimerer Phenylacetaldehyd mit einer Aldehyd- und Oxygruppe, also Diphenyl-acetalol (I) vor, der durch Wasserabspaltung mittels Ameisensäure in den gesättigten 2,4-Diphenyl-crotonaldehyd (II),



ein tiefgelbes Öl, das in vollkommen reinem Zustand zu einer kristallinen Masse vom Schmp. 39° erstarrte, übergeführt werden konnte. Dieser Aldehyd II wurde außer durch die Analyse noch durch Bromtitration, Oximzahl und ein

*) K. Krumbholz, Diplomarbeit, Universität Leipzig, 1952.

1) Journ. prakt. Chem. [2] 90, 277 [1914].

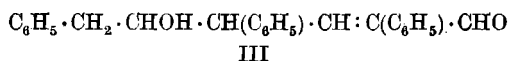
2) R. Kuhn, W. Badstüber u. Ch. Grundmann, B. 69, 98 [1936].

Semicarbazon vom Schmp. 170° charakterisiert. Sein chemischer Bau entspricht der Formel II, da er Halochromie zeigte, die nur bei α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen auftritt.

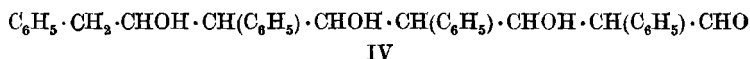
Ein Vergleich mit dem 2.4-Diphenyl-1-crotonaldehyd, für dessen Darstellung H. Lindemann³⁾ ein Patent beanspruchte, war mangels näherer Angaben nicht möglich.

B) Kondensation durch Piperidinacetat: Als wir den Phenylacetaldehyd nach dem Vorgang von R. Kuhn²⁾ mittels Piperidinacetats polymerisierten, erhielten wir in verhältnismäßig guter Ausbeute unter spontaner Wasserabspaltung des primär entstehenden Aldols 2.4-Diphenyl-crotonaldehyd, der in allen Eigenschaften mit dem ungesättigten Aldehyd II übereinstimmte, neben nichtflüchtigen höheren harzartigen Polymerisaten, aus denen in geringer Menge bisher nicht näher untersuchte rosagefärbte, glitzernde Kristalle vom Schmp. 173.5° abgeschieden werden konnten. Daß die Kondensation nicht stärker fortschreitet, dürfte durch Beobachtungen von G. St. Whitby und W. Gallay⁴⁾ zu erklären sein, wonach die Polymerisationsfähigkeit durch die zunehmende Zahl von Phenylgruppen herabgesetzt wird.

C) Alkalische Polymerisation: In Analogie zum Verhalten des Acetaldehyds im alkalischen Medium war bei der Behandlung des Phenylacetaldehyds mit Laugen ebenfalls eine Aldol-Reaktion oder -Kondensation zu erwarten. Beim Zusatz einer geringen Menge alkoholischer Kalilauge zur Alkohol-Lösung des Phenylacetaldehyds färbte sich diese unter starker Wärmeentwicklung tiefgelb und schied nach mehrtägigem Stehen weiße Kristalle (III) vom Schmp. 196° ab. Diese Kristalle gaben die charakteristischen Aldehyd-Reaktionen und entsprachen nach Molekulargewicht, Analyse, Carbonylzahl und aktivem Wasserstoff einem Trimeren mit einer Oxy- und einer Aldehydgruppe. Sie ließen sich in ein kristallisiertes Oxim vom Schmp. 186° überführen. Da sie Halochromie zeigten, muß die eine durch Wasserabspaltung aus dem primär entstandenen Aldehydoglykol gebildete Doppelbindung der Aldehydgruppe benachbart sein. Es liegt also 5-Oxy-2.4.6-triphenyl-hexen-(2)-al (III) vor:



Aus dem Filtrat der Kristalle III wurde durch Wasserzusatz ein gelbes Öl abgeschieden, das nach dem Trocknen eine spröde Harzmasse bildete und das nach der Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol, der Carbonyltitration und der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs als Tetrameres des Phenylacetaldehyds mit einer Aldehyd- und drei Oxygruppen, also als 3.5.7-Trioxy-2.4.6.8-tetraphenyl-octanal (IV) charakterisiert werden konnte.



Dieses Aldehydo-glycerin IV wurde merkwürdigerweise durch Ameisensäure in einen ungesättigten dimeren Aldehyd gespalten, der in den Verbrennungswerten, der Oximzahl und der Analyse seines Semicarbazons völlig mit

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 554785, Kl. 120 vom 13. 1. 1931 (C. 1932 II, 2, 2530).

⁴⁾ C. 1932 II, 1, 1425.

den entsprechenden Werten des oben beschriebenen 2.4-Diphenyl-crotonaldehyds (II) vom Schmp. 39° übereinstimmte, sich aber in seinem Schmp. von 94° und in dem seines Semicarbazons von diesem unterschied. Da er ebenfalls Halochromie, aber mit ganz anderer Färbung, zeigte, da er also die Aldehydgruppe ebenfalls benachbart zur Doppelbindung trägt, so liegt zweifellos das Stereoisomere des 2.4-Diphenyl-crotonaldehyds (II) vom Schmp. 39° vor, wobei zunächst noch ungeklärt ist, welche der beiden ungesättigten Aldehyde die *cis*- und welche die *trans*-Form darstellt.

Behandlung des Phenylacetaldehyds mit verdünnter Schwefelsäure oder Ameisensäure führte, wie schon Stobbe¹⁾ für verdünnte Schwefelsäure fand, zum Triphenyl-paraldehyd.

Der Firma Schimmel, Miltitz, sprechen wir für die Überlassung des Phenylacetaldehyds unseren Dank aus. Die Mikroanalysen wurden von R. Martin in der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für organische Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

A) Spontane Polymerisation: a) Phenylacetaldehyd, der nach mehreren Monaten sehr zäh geworden war, wurde der erschöpfenden Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei im Kolben ein gelbes, zähes, nach dem Erkalten hartes und sprödes Harz verblieb, das bei 45–50° erweichte (Diphenyl-acetaldehyd, I).

$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3) Gef. Mol.-Gew. 253.2 (aus Carbonyl-Titration n. Stillmann, Ried)
Gef. Mol.-Gew. 261.3 (aus akt. Wasserstoff nach Zerewitinoff)

b) Wasserabspaltung mit Ameisensäure: 15 g des unter a) beschriebenen Harzes wurden in 60 ccm 88-proz. Ameisensäure bei Zimmertemperatur bis zur Lösung geschüttelt und unter Stickstoff stehengelassen. Nach 20 Stdn. hatte sich oben ein gelbes Öl abgeschieden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde mit Wasser und Soda-Lösung gewaschen. Der neutrale Äther-rückstand wurde bei 16 Torr fraktioniert.

1.) 85–110° 1.5 g 10% 2.) 215–230° 4.5 g 30% 3.) Rückstand 9.0 g 60%

Fraktion 2 war 2.4-Diphenyl-crotonaldehyd (II), ein tiefgelbes Öl (Sdp.₁₆ 208 bis 210°, d_4^{25} 1.0818, n_D^{25} 1.6074), das nach Redestillieren zu farblosen Spießen vom Schmp. 39° erstarrte.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.46 H 6.35 Gef. C 86.02 H 6.73

Gef. Mol.-Gew. 227.3 (Carbonyl-Titration), 220.5 (Brom-Titration)

Das Semicarbazon kristallisierte in farblosen breiten Spießen vom Schmp. 170°.

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. C 73.09 H 6.13 N 15.04 Gef. C 72.64 H 5.97 N 15.03

B) Aldol-Kondensation mit Piperidinacetat: In die Lösung von Piperidinacetat aus 0.28 g Eisessig und 0.4 g Piperidin in wenig Alkohol wurden langsam 160 g Phenylacetaldehyd getropft. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch 2–3 Stdn. unter Stickstoff zu schwachem Sieden erhitzt und bei 20 Torr fraktioniert, wobei 47 g (35% d. Th.) reiner 2.4-Diphenyl-crotonaldehyd (II) erhalten wurden, der bei 39° schmolz (Misch-Schmp. mit dem Diphenyl-crotonaldehyd, II) und der das gleiche Semicarbazon vom Schmp. 170° (Misch-Schmp.) gab.

C) Alkalische Polymerisation: In die Lösung von 60 g Phenylacetaldehyd in 100 ccm Alkohol wurde 2n alkohol. Kalilauge bis zur Gelbfärbung eingetropft, wobei starke Wärmeentwicklung eintrat. Nach 2 täg. Stehenlassen unter Luftabschluß hatten sich farblose Kristalle a (25%) ausgeschieden, während aus deren Filtrat durch Wasser ein gelbes schweres Öl b (75%) ausgefällt wurde, das trocken ein sprödes Harz bildete.

a) 5-Oxy-2.4.6-triphenyl-hexen-(2)-al (III): Die Kristalle kommen aus Alkohol in farblosen, langen, in Alkohol und Äther ziemlich schwer löslichen Spießen vom

Schmp. 196° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, bei Zugabe von Wasser verschwindender Farbe.

$C_{24}H_{22}O_2$ (342.4) Ber. C 84.18 H 6.49 Gef. C 84.39 H 6.48

Mol.-Gew. Gef. 354.7 (nach Rast in Camphenilol), 338.5 (aus Carbonyl-Titration nach Stillmann u. Ried), 332.4 (aus akt. Wasserstoff nach Zerewitinoff)

Das Oxim schmolz bei 186°.

$C_{24}H_{23}O_2N$ (357.4) Ber. C 80.64 H 6.48 Gef. C 81.02 H 6.00

b) 3.5.7-Trioxo-2.4.6.8-tetraphenyl-octanal (IV): Das Harz aus der alkohol. Mutterlauge der Kristalle erweichte bei 50–60° und war in organ. Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{32}H_{32}O_4$ (480.6) Gef. Mol.-Gew. 509.8 (kryoskop. in Benzol), 481.4 (aus Carbonyl-Titration nach Stillmann u. Ried)

Gef. Äquiv.-Gew. 152.4 (aus akt. Wasserstoff nach Zerewitinoff)

c) Stereoisomerer 2.4-Diphenyl-crotonaldehyd: 15 g des unter b) beschriebenen Harzes wurden genau so wie oben unter a) beim Harz der spontanen Polymerisation geschildert, mit 60 ccm 88-proz. Ameisensäure behandelt und aufgearbeitet. Durch fraktionierte Destillation wurde ein tiefgelbes Öl vom Sdp.₁₃ 208–210° erhalten, das sofort zu farblosen, tafelfartigen Kristallen erstarrte, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 94° schmolzen und sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, beim Verdünnen mit Wasser verschwindender Farbe lösten.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.46 H 6.35 Gef. C 86.65 H 6.18 Mol.-Gew. 204.7 (aus Carbonyl-Titration nach Stillmann und Ried)

Das Semicarbazon kristallisierte in langen, schmalen Spießeln, die bei 198° schmolzen.

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. C 73.09 H 6.14 N 15.04 Gef. C 72.97 H 6.01 N 15.35

169. Hans Zimmer und Klaus Lübke: Notiz über das Triphenylzinncyanid

[Lehrstuhl für allgemeine und technische Chemie
der Technischen Universität Berlin, Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans]

(Eingegangen am 14. Mai 1952)

Die Herstellung des Triphenylzinncyanids, das sich sehr leicht unter Blausäure-Abspaltung zersetzt, gelingt durch Umsetzung von Triphenylzinnhydroxyd mit wasserfreier Blausäure. Eine Verseifung der Cyangruppe zur Carboxygruppe ist nicht möglich; diese Verbindung ist daher zur Einführung einer funktionellen Gruppe in zinnorganische Verbindungen ungeeignet.

Einige kürzlich in der Literatur erschienene Mitteilungen über Cyanide aus der Reihe der Blei¹⁾, Silicium- und Germaniumorganoverbindungen²⁾ veranlassen uns, bereits jetzt aus unseren noch im Gange befindlichen Arbeiten über Zinnorganoverbindungen das Triphenylzinncyanid zu beschreiben. Diese Verbindung ist, soweit uns bekannt, der erste Vertreter von Triarylmethylcyaniden.

Die zur Herstellung der Triphenylzinnhalogenide angewandten Methoden³⁾ versagten bei der Synthese des Cyanids. So gelang es nicht, das Triphenylzinncyanid durch Schüttern einer ätherischen Lösung von Triphenylzinnhydroxyd mit wäßriger Blausäure herzustellen. Es entstanden hierbei nur triphenylzinnhydroxydhaltige Gemische mit wech-

¹⁾ G. Calingaert, F. K. Dykstra u. H. Shapiro, C. 1946, 2037.

²⁾ H. H. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. 73, 5439 [1951].

³⁾ E. Krause u. A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin 1937.