

## RUDOLF GREWE und WULF VON BONIN

## Pentadienal aus Pyridin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 25. Juli 1960)

Die in der Überschrift genannte Umwandlung gelingt in drei Stufen mit einer Ausbeute von 80% über alles, wenn man das Pyridin in das „Königsche Salz“ überführt, dieses mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert und schließlich mit verd. Phosphorsäure unter siedendem Äther spaltet. Ähnliche Umsetzungen mit dem „Zincke-Aldehyd“ werden beschrieben; mit Malonsäure nach KNOEVENAGEL liefert der Aldehyd die  $\Delta^{2,4,6}$ -Octatriensäure.

Die beiden, heute noch wichtigsten Methoden zur Aufspaltung des Pyridinringes wurden um die Jahrhundertwende gleichzeitig entdeckt. W. KÖNIG<sup>1)</sup> beschreibt unter dem Titel „Über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen“ die Umsetzung des Pyridins mit Bromcyan und Methylanilin, die in einer Stufe fast quantitativ das tiefrote Salz I liefert. TH. ZINCKE<sup>2)</sup> behandelt das Pyridin in zwei Schritten mit Dinitrochlorbenzol und Methylanilin und erhält die gleiche rote Verbindung. Er erkennt als erster, daß eine Öffnung des Pyridin-Ringes eingetreten ist und erteilt dem „Königschen Salz“ die richtige Formel. In weiteren Untersuchungen stellt ZINCKE<sup>3)</sup> fest, daß man I durch vorsichtige Alkalibehandlung in II überführen kann. Seit dieser Zeit ist der „Zincke-Aldehyd“ eine aus Pyridin rasch, bequem und billig herstellbare Substanz. Am besten spaltet man das Pyridin, nach König, mit Bromcyan; die anschließende alkalische Hydrolyse zum Zincke-Aldehyd läßt sich präparativ noch ein wenig verbessern (s. Versuchsteil).

Bisher ist der Zincke-Aldehyd mehrfach zu Kondensationsreaktionen herangezogen worden<sup>4)</sup>. Wir haben uns für den gleichen Aldehyd interessiert wegen seiner Verwandtschaft zum Pentadienal, für das wir eine bequeme Darstellungsweise suchten<sup>5)</sup>. Dieses „vinyloge Acrolein“ wurde erstmalig 1946 von G. G. WOODS und H. SANDERS<sup>6)</sup> beschrieben. Die Synthese geht aus vom Dihydropyran und liefert in 4 Stufen eine Ausbeute von etwa 25% d. Th. Ein neueres Verfahren, ausgehend vom Methoxybutenin, ist präparativ wesentlich einfacher, liefert aber auch nur eine 25-proz. Ausbeute<sup>7)</sup>. Wir haben deshalb versucht, durch partielle Reduktion des Zincke-Aldehyds zum entsprechenden Alkohol und aus diesem durch Hydrolyse zum Pentadienal zu gelangen.

1) J. prakt. Chem. **69**, 105 [1904].

2) TH. ZINCKE und W. WÜRKER, Liebigs Ann. Chem. **338**, 121 [1904].

3) TH. ZINCKE und W. WÜRKER, Liebigs Ann. Chem. **338**, 127 [1904].

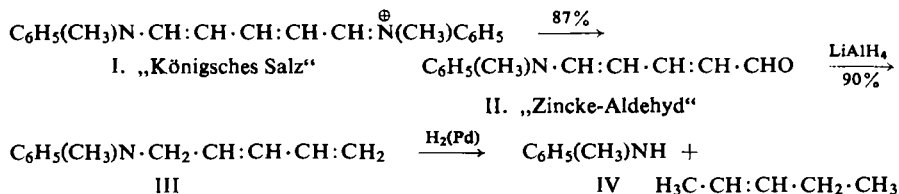
4) K. HAFNER, Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 [1957].

5) Die ungradzahligen, durchgehend konjugiert ungesättigten Aldehyde mit endständiger Doppelbindung sind schwer zugänglich im Vergleich zu ihren gradzahligen Homologen, die am Ende eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe tragen.

6) J. Amer. chem. Soc. **68**, 2484 [1946]; **69**, 2926 [1947].

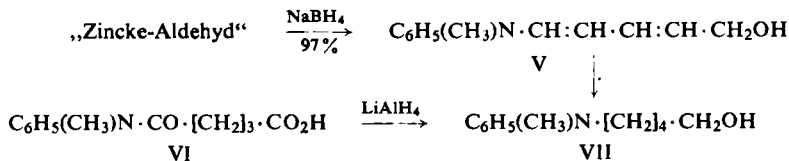
7) E. L. PIPPEN und M. NONALZA, J. org. Chemistry **23**, 1580 [1958].

Bei der Behandlung des Zincke-Aldehyds mit  $\text{LiAlH}_4$  unter den üblichen Bedingungen in siedendem Äther tritt eine anomale Reduktion ein. Man erhält in vorzüglicher Ausbeute eine ungesättigte flüssige Base von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ , die ein gut kristallisierendes Pikrat vom Schmp.  $111^\circ$  liefert. Die Reduktion hat somit eine vollständige Eliminierung des Sauerstoffes aus dem Zincke-Aldehyd bewirkt, während beide Doppelbindungen noch vorhanden sein müssen. Der Aldehyd verhält sich also unter den angegebenen Bedingungen wie eine vinyloge *N*-Formylverbindung. Wir erteilen der neuen Base die Formel III, weil sie gegenüber Säuren stabil ist und somit kein Enamin sein kann.



Bei der katalytischen Hydrierung von III in Methanol mit Pd-Katalysator werden ungefähr 2 Moll.  $\text{H}_2$  aufgenommen. Bei langsamer Hydrierung mit einem Katalysator geringerer Aktivität ist das Hauptprodukt der Reaktion erwartungsgemäß *N*-Methyl-*N*-*n*-pentyl-anilin. Mit gutem Katalysator und rascher Hydrierung tritt zum großen Teil Hydrogenolyse ein und man isoliert bis zu 50% *N*-Methyl-anilin, das durch Acetylierung leicht vom tertiären Amin, hauptsächlich *N*-Methyl-*N*-*n*-pentyl-anilin, abgetrennt werden kann. Daneben entsteht ein leicht flüchtiger, ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Typ des Pentens. Dieser bildet mit Methanol ein azeotropes Gemisch; er wird als Dibromid charakterisiert, wobei man eine Ausbeute bis zu 40% d. Th. erzielen kann. Wenn man das Dibromid mit Silberacetat behandelt, anschließend umestert und dann mit Perjodsäure spaltet, erhält man Propionaldehyd und Acetaldehyd, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazone chromatographisch getrennt und identifiziert werden. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff muß also Penten-(2) (IV) sein. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der III in „Allylstellung“ eine Hydrogenolyse erleidet, die rascher verläuft als die weitere Hydrierung des Spaltstückes IV zu Pentan.

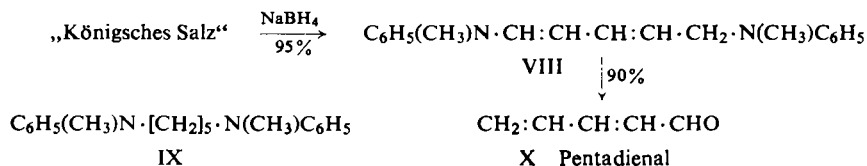
Die anomale Reduktion des Zincke-Aldehyds läßt sich vermeiden, wenn man  $\text{NaBH}_4$  verwendet oder mit  $\text{LiAlH}_4$  unterhalb von  $0^\circ$  arbeitet. Es wird dann unter Erhaltung des Systems der Doppelbindungen lediglich die Aldehydgruppe zur primären Alkoholgruppe reduziert. Durch den Wegfall der stabilisierenden Carbonylfunktion ist das entstehende Enamin V im Gegensatz zum Zincke-Aldehyd außer-



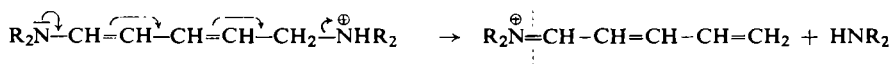
ordentlich zersetzlich. Es bilden sich zwar zunächst farblose Kristalle vom Schmp.  $56^\circ$ , die sich jedoch rasch verfärben, wobei der Schmp. sinkt und schließlich unlösliche Harze entstehen.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formel V mit endständiger primärer Alkoholgruppe wird dadurch erbracht, daß man die frisch hergestellte Verbindung katalytisch bei Gegenwart von Platin hydriert. Diesmal tritt keine Hydrogenolyse ein. Es werden 2 Moll.  $H_2$  aufgenommen und es entsteht in guter Ausbeute eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{19}NO$ . Das Vorliegen einer Hydroxylgruppe im Hydrierungsprodukt wird durch Bildung eines charakteristischen, tiefroten<sup>8)</sup> Dinitrobenzoats nachgewiesen. Die Richtigkeit der Formel VII ergibt sich durch eine unabhängige Synthese. Man kondensiert Methylanilin mit Glutarsäure-anhydrid zur Verbindung VI, welche anschließend mit  $LiAlH_4$  reduziert wird. Der in fast quantitativer Ausbeute entstehende Aminoalkohol ist mit VII identisch.

In gleicher Weise wie den Zincke-Aldehyd kann man auch das „Königsche Salz“ mit  $NaBH_4$  reduzieren. Wenn man in verd. Äthanol bei  $0^\circ$  arbeitet, erhält man das erwartete Reaktionsprodukt VIII in nahezu quantitativer Ausbeute. Die neue Base, eine farblose, wasserunlösliche Substanz, ist als doppelt ungesättigtes, stark basisches Enamin erheblich luft- und lichtempfindlich. Das frisch dargestellte Produkt läßt sich zwar aus Äther in Nadeln vom Schmp.  $106^\circ$  kristallin erhalten, verharzt aber an der Luft schnell unter Verfärbung. Formel VIII wird gestützt durch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung, welche mit Platin als Katalysator unter Aufnahme von 2 Moll.  $H_2$  zum Cadaverin-Abkömmling IX führt. Auch in diesem Falle wird keine Hydrogenolyse beobachtet.



Durch saure Hydrolyse der doppelt ungesättigten Base VIII wird glatt *Pentadienal* gebildet. Diese Reaktion ist leicht zu verstehen, da die hydrolytische Abspaltung der beiden basischen Reste mit einer Verschiebung der Doppelbindungen gekoppelt sein muß, etwa nach dem Schema



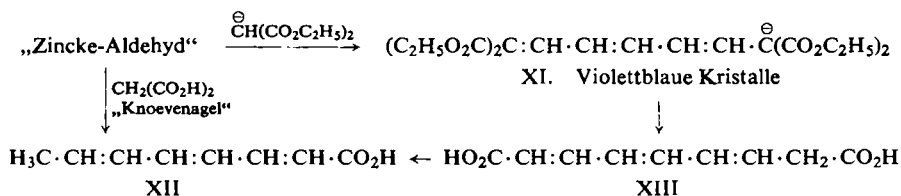
Um gute Ausbeuten zu erzielen, muß man bestimmte Versuchsbedingungen einhalten; vor allem muß man dafür sorgen, daß der gebildete Aldehyd sofort entfernt wird. Am besten läßt man die frisch gewonnene, ätherische Lösung der Ausgangsbasis VIII direkt in heiße, verdünnte Phosphorsäure eintropfen und leitet gleichzeitig durch das Reaktionsgemisch einen kräftigen Wasserdampfstrom. Das in der stark gekühlten Vorlage sich sammelnde Destillat wird mit Kochsalz versetzt und die wäßrige Schicht abgetrennt, worauf man eine reine ätherische Pentadienal-Lösung erhält, aus der sich der Aldehyd X in der üblichen Weise durch vorsichtige Destillation isolieren läßt. Da jedoch das reine Pentadienal auch bei Hydrochinonzusatz nicht gut haltbar ist, verwendet man für weitere Umsetzungen, wenn möglich, direkt die

<sup>8)</sup> Zur Färbung solcher Nitrobenzoate s. T. REICHSTEIN, *Helv. chim. Acta* **9**, 799 [1926].

Ätherlösung, deren Aldehydgehalt leicht mit Dinitrophenylhydrazin-Reagenz bestimmbar ist. Die Ausbeute liegt bei 90% d. Th.

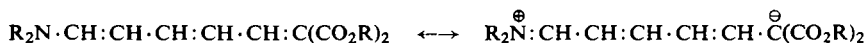
Damit ist das Pentadienal eine aus Pyridin in 3 Schritten leicht zugängliche Verbindung geworden. Zu seiner Darstellung kann man auch über den Zincke-Aldehyd gehen und dessen Reaktionsprodukt V hydrolytisch zerlegen, der Weg ist aber weiter und die letzte Stufe liefert eine nur 75-proz. Ausbeute.

Weitere orientierende Versuche wurden angestellt mit dem Ziele, die Kohlenstoffkette des Zincke-Aldehyds (II) zu verlängern. Bereits die Umsetzung von II mit Malonsäure in der Hitze unter den Bedingungen der „Knoevenagel-Reaktion“ führt zum Ziel. Es entsteht unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung in befriedigender Ausbeute (56%) eine sublimierbare Säure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 187°, die bei der katalytischen Hydrierung 3 Moll. H<sub>2</sub> aufnimmt und Caprylsäure liefert. Die ungesättigte Säure ist mit der bekannten Δ<sup>2.4.6</sup>-Octatriensäure (XII)<sup>9)</sup> identisch.



Zur Erklärung der Knoevenagel-Reaktion muß man annehmen, daß der Zinckealdehyd an beiden Enden mit Malonsäure reagiert und anschließend unter doppelter CO<sub>2</sub>-Abspaltung primär die Dicarbonsäure XIII entsteht. Dieses Zwischenprodukt XIII ist unter den Bedingungen der Reaktion nicht faßbar; es erleidet eine nochmalige Decarboxylierung und liefert schließlich unser Reaktionsprodukt XII.

Die Heptatriendicarbonsäure XIII ist bereits bekannt<sup>10)</sup>; ihre mögliche Decarboxylierung wurde jedoch bisher nicht untersucht. Da das in der Literatur beschriebene Herstellungsverfahren relativ umständlich ist, haben wir einen anderen Weg zur Synthese von XIII eingeschlagen. Wir kondensieren den Zincke-Aldehyd mit Malonester bei Anwesenheit von Natriumäthylat und erhalten das Farbsalz XI in tief violettblauen beständigen Kristallen vom Schmp. 234°. Tieffarbige Cyan-Verbindungen mit gleichem Chromophor sind die von M. STRELL und Mitarbb.<sup>11)</sup> kürzlich beschriebenen „Cyanomethine“, von denen sich unser Farbsalz XI nur dadurch unterscheidet, daß alle Cyangruppen durch Carbäthoxy-Gruppen ersetzt sind. Die Bildung von XI erklären wir mit der Annahme der folgenden Zwischenstufe:



Die vorsichtige alkalische Verseifung von XI liefert unter Decarboxylierung in über 90-proz. Ausbeute die Heptatriendicarbonsäure XIII, welche anschließend unter den Bedingungen der Knoevenagel-Reaktion (Erhitzen der Pyridin-Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin) nochmals CO<sub>2</sub> abspaltet und erwartungsgemäß XII liefert.

<sup>9)</sup> R. KUHN und M. HOFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2164 [1930].

<sup>10)</sup> C. GRUNDMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1148 [1937].

<sup>11)</sup> M. STRELL, W. B. BROWNBUCK, W. F. FÜHLER und O. HABER, Liebigs Ann. Chem. 587, 177 [1954].

Damit ist auch die Knoevenagel-Reaktion, die, vom Zincke-Aldehyd II ausgehend, direkt zu XII führt, hinreichend erklärt.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die uns zuteil gewordene Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Zincke-Aldehyd (II)*: Die Lösung von 20 g *Königschem Salz* in 100 ccm Methanol wird zu einer Lösung von 2.6 g NaOH in 15 ccm Wasser und 35 ccm Methanol gegeben. Die Mischung darf sich nicht über 35° erwärmen. Jetzt wird mit soviel Wasser versetzt, daß die Lösung gerade klar bleibt. Nach 1stdg. Stehenlassen bei 30° versetzt man das Reaktionsgemisch in einem Scheidetrichter mit 500 ccm gesätt. Kochsalzlösung und extrahiert mit 200 ccm eines Benzol/Äther-Gemisches 1:1. Die organische Phase wird mit NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vorsichtig unter Rühren mit Petroläther versetzt. Indem man auf diese Weise das Reaktionsprodukt direkt ausfällt, erspart man sich das Abdampfen des Lösungsmittels und des hochsiedenden *N*-Methyl-anilins, sowie das neuerliche Umkristallisieren. Es ist aber darauf zu achten, daß bereits das erste ausfallende Produkt zur Kristallisation kommt, erst dann werden weitere 500 ccm Petroläther langsam zugegeben, wobei der Zincke-Aldehyd voluminös in hellgelben Nadeln ausfällt. Man kühlt mehrere Std. mit Eis/Kochsalz, filtriert ab, wäscht mit Petroläther und trocknet i. Vak. bei 40°. Man erhält 9.2 g (87% d. Th.) *Zincke-Aldehyd* vom Schmp. 78° (Lit.<sup>4</sup>): 78°), der für die weitere Verarbeitung genügend rein ist.

[ $\Delta^{2,4}$ -*Pentadienyl*]-*phenyl-methylamin (III)*: Der Suspension von 1.5 g LiAlH<sub>4</sub> in 100 ccm siedendem Äther läßt man im Laufe von etwa 30 Min. unter Rühren 4.9 g *Zincke-Aldehyd*, gelöst in 100 ccm Benzol, zutropfen. Um die Siedetemperatur der Reaktionsmischung zu erhöhen, wird der Äther während des Abdestillierens durch Benzol ersetzt. Man läßt noch 30 Min. unter Rückfluß sieden und zersetzt dann das überschüss. LiAlH<sub>4</sub> mit Wasser. Die Benzol-Lösung wird abgetrennt, eingedampft und das zurückbleibende Öl bei  $6 \cdot 10^{-2}$  Torr und 95° Badtemperatur aus einer kleinen Retorte destilliert. Man erhält 4.2 g (92% d. Th.) eines farblosen Öls,  $n_D^{20}$  1.5830.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.09 Gef. C 83.30 H 8.49 N 8.08

*Pikrat*: Schmp. 111° (aus Äthanol).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (402.4) Ber. C 53.73 H 4.51 N 13.93 Gef. C 53.93 H 4.40 N 13.95

*Hydrogenolyse*<sup>12</sup>: 4.5 g III werden in 100 ccm Methanol mit Pd/Kohle hydriert. Bei 20°/757 Torr werden 1.28 l H<sub>2</sub> (2.0 Moll.) in glatter Reaktion aufgenommen. Die weitere Wasserstoffaufnahme verläuft nur noch zögernd. Die Hydrierung wird jetzt unterbrochen, man säuert mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und destilliert das flüchtige Olefin zusammen mit einem Teil des Lösungsmittels (etwa 20 ccm) in eine stark gekühlte, mit Chloroform beschickte Vorlage ab.

Die saure Lösung enthält *N*-Methyl-anilin, das man in der üblichen Weise als Acetylverbindung vom Schmp. 100° isoliert. Außerdem enthält sie wechselnde Mengen eines nicht acetylierbaren, tertiären Amins vom Sdp.<sup>12</sup> 170°. Es handelt sich im wesentlichen um *N*-Methyl-*N*-*n*-pentyl-anilin, dessen Pikrat bei 98° schmilzt (aus Äthanol).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (406.4) Ber. C 53.20 H 5.46 N 13.79 Gef. C 53.20 H 5.36 N 13.64

Die Lösung des flüchtigen Olefins wird zunächst mit CaCl<sub>2</sub> behandelt, dann mit Brom in geringem Überschuß versetzt, abgedampft und der Rückstand destilliert. Das Dibromid

<sup>12</sup>) Nach Versuchen von U. HANSEN, Diplom-Arb. Univ. Kiel 1960.

siedet bei 59—61°/14 Torr;  $n_D^{20}$  1.5081. Für ein Gemisch diastereomerer 2.3-Dibrom-pentane gibt die Lit.<sup>13)</sup> Sdp.<sub>12</sub> 60—61°;  $n_D^{20}$  1.5096 an. Die Ausbeute schwankt; bei dem hier beschriebenen Versuch betrug sie 35% d. Th. Anschließend wird das Dibromid auf die übliche Weise durch Kochen mit Silberacetat in Eisessig und durch Umesterung mit Methanol/HCl in das entsprechende Glykol übergeführt und dieses mit Perjodsäure gespalten. Man überführt die Spaltstücke in die 2.4-Dinitrophenylhydrazone, die man in Benzol-Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) chromatographiert. Dabei erscheint zuerst das *Propionaldehyd-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 150° (Misch-Schmp.) und danach das *Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 159—160° (Misch-Schmp.).

5-[*N*-Methyl-anilino]- $\Delta^2$ .4-pentadienol (V): a) Die Lösung von 1.9 g *Zincke-Aldehyd* in 30 ccm Äthanol wird mit 0.7 g NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach etwa 3 Stdn. ist die Lösung farblos. Man dampft bei möglichst niedriger Temperatur i. Vak. ein, versetzt den Rückstand mit gesätt. Kochsalzlösung und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherphase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben. 1.87 g (97% d. Th.), Schmp. 56° (aus Petroläther). Die Substanz ist sehr unbeständig und verwandelt sich rasch in ein unlösliches Harz.

b) Die Suspension von 0.5 g *Zincke-Aldehyd* in 40 ccm Äther läßt man unter Rühren einer Suspension von 0.3 g LiAlH<sub>4</sub> in 30 ccm Äther zutropfen. Es tritt fast augenblicklich Entfärbung der Aldehydlösung ein. Man läßt die Temperatur jetzt auf 0° ansteigen und zersetzt das überschüss. LiAlH<sub>4</sub> durch Zugabe von wenig Wasser. Die abgetrennte Ätherlösung wird wie unter a) aufgearbeitet und liefert 0.49 g V.

5-[*N*-Methyl-anilino]-pentanol (VII): a) 1.49 g der frisch hergestellten *Verbindung V* werden mit 50 g Platinkatalysator in 20 ccm Methanol bis zur Sättigung hydriert, wobei 381 ccm H<sub>2</sub> (2 Moll.) aufgenommen werden. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und bei 8·10<sup>-2</sup> Torr und 145° aus einer kleinen Retorte destilliert. Man erhält 1.07 g (70% d. Th.) eines viskosen Öls,  $n_D^{20}$  1.5504.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO (193.3) Ber. C 74.57 H 9.91 N 7.25 Gef. C 74.21 H 9.64 N 7.32

*Dinitrobenzoat*: Rote Nadeln, Schmp. 105° (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (387.4) Ber. C 58.91 H 5.46 N 10.85 Gef. C 58.90 H 5.51 N 10.79

b) Aus äquimolaren Mengen *Glutarsäure-anhydrid* und *Methylanilin* wird durch Kochen in Benzol das *Halbmethylanilid VI* vom Schmp. 93—95° in 90-proz. Ausbeute gewonnen. 0.74 g VI werden in 40 ccm Äther gelöst und unter Kühlung zu einer kräftig gerührten Suspension von 0.5 g LiAlH<sub>4</sub> in Benzol gegeben. Man kocht 30 Min., destilliert den Äther ab, während man ihn durch Benzol ersetzt, und kocht nochmals 30 Min. Jetzt wird das überschüss. LiAlH<sub>4</sub> mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Benzol-Lösung eingedampft und das zurückbleibende Öl bei 8·10<sup>-2</sup> Torr und 145° Badtemperatur destilliert. Ausb. 0.61 g (95% d. Th.). Das Nitrobenzoat schmilzt bei 105° und ist mit dem nach a) dargestellten Präparat identisch.

1.5-Bis-[*N*-methyl-anilino]-pentadien-(1.3) (VIII): Die Lösung von 3 g NaBH<sub>4</sub> in 50 ccm 50-proz. Äthanol wird unter intensivem Rühren bei -10° im Verlaufe von 30 Min. mit einer Lösung von 15 g *Königschem Salz* in 80 ccm Äthanol versetzt. Unter Entfärbung fällt ein Teil des Reaktionsproduktes in Flocken aus. Man versetzt anschließend mit 500 ccm Eiswasser, saugt schnell ab, wäscht gründlich mit kaltem Wasser und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Hochvak. Das so erhaltene Material ist farblos, aber lichtempfindlich und polymerisiert sich beim Aufbewahren unter Verfärbung. Ausb. 11.5 g (95% d. Th.) zersetzliche Nadeln vom Schmp. 106° (aus Äther).

<sup>13)</sup> H. VAN RISSIGHEM, C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. **158**, 1696 [1914]; C. **1914** II, 204.

*1.5-Bis-[N-methyl-anilino]-pentan (IX)*: Die Lösung von 1.2 g VIII in 10 ccm Reinstbenzol und 3 ccm Methanol nimmt mit 100 mg Platinkatalysator ziemlich langsam 2 Moll. Wasserstoff auf. Die entstandene Base wird bei 0.23 Torr und 240° Badtemperatur destilliert. Man erhält ein farbloses, viskoses Öl;  $n_D^{20}$  1.5899.

$C_{19}H_{26}N_2$  (282.4) Ber. C 80.80 H 9.28 N 9.92 Gef. C 80.87 H 9.24 N 10.02

*Pentadienal (X)*: In einem Dreihalskolben, der mit Dampfeleitungsrohr, Tropftrichter sowie einem gut wirkenden, absteigenden Kühler mit angeschlossener, tiefgekühlter Vorlage versehen ist, befindet sich eine Lösung von 5 g krist. Orthophosphorsäure in 10 ccm Wasser. Man läßt eine Lösung von 453 mg VIII in 40 ccm Äther aus einem Tropftrichter im Verlaufe von 8 Min. in den Kolben fließen, während man einen kräftigen Wasserdampfstrom hindurchleitet. Etwa eine Minute, nachdem alles eingetrofft ist, wird der Dampf abgestellt, die Vorlage abgenommen, das darin gebildete Eis nach Zusatz einer Spur Hydrochinon aufgetaut, mit NaCl gesättigt und die Ätherlösung abgetrennt.

Zur Bestimmung des Pentadienals wird die oben erhaltene Ätherlösung unter guter Kühlung mit 0.6 g Dinitrophenylhydrazin in 20 ccm sirup.  $H_3PO_4$  versetzt. Es fällt ein rotes, kristallines Produkt aus. Nach 3 Stdn. wird mit Wasser verdünnt, der Äther abgedampft, das Dinitrophenylhydrazon in 100 ccm Benzol gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und über eine  $Al_2O_3$ -Säule gegeben. Hierbei geht das Dinitrophenylhydrazon als erste leicht bewegliche Zone orangefarben durch die Säule, während die Verunreinigungen zurückgehalten werden. Man dampft das Lösungsmittel ab und erhält das Pentadienal-dinitrophenylhydrazon in dunkelroten Nadeln bzw. Rhomben vom Schmp. 188° entspr. einer Pentadienalausbeute von 90% d. Th. (388 mg).

$C_{11}H_{10}N_4O_4$  (262.2) Ber. C 50.38 H 3.84 N 21.37 Gef. C 50.33 H 4.17 N 21.42

Zur Isolierung des reinen Pentadienals wird die Ätherlösung bei  $-10^\circ$  i. Vak. eingedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit bei etwa 30° fraktioniert. Der scharf riechende, zunächst farblose Aldehyd ( $n_D^{20}$  1.5157) verfärbt sich jedoch bald und beginnt sich zu polymerisieren. In Lösung ist seine Beständigkeit bei Hydrochinonzusatz erheblich größer.

Die Darstellung des Pentadienals aus V erfolgt auf dem gleichen Wege, infolge stärkerer Verharzung wird hier nur eine Ausbeute von maximal 77%, bezogen auf V, erreicht.

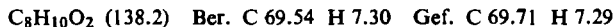
*Farbsalz XI*: 0.9 g Natrium in 10 ccm absol. Äthanol werden mit einer Lösung von 9.6 g Malonester und 5.6 g Zincke-Aldehyd in 25 ccm Äthanol vereinigt. Die Mischung färbt sich rot. Nach 10stdg. Aufbewahren im Eisschrank kristallisieren stahlblaue Nadeln aus. Man saugt ab, wäscht mit Benzol und erhält nach dem Trocknen im Exsikkator 3.6 g Substanz vom Schmp. 234°. Durch Fällen der Mutterlauge mit Petroläther lassen sich weitere 2.4 g eines amorphen Produktes isolieren. Zur Analyse wird aus Äthanol umkristallisiert.

$NaC_{19}H_{25}O_8$  (404.4) Ber. C 56.42 H 6.23 Na 5.69 Gef. C 52.61 H 6.39 Na 5.66

*$\Delta^{2,4,6}$ -Octatriensäure (XII)*: a) Eine Lösung von 8 g Zincke-Aldehyd und 8 g Malonsäure in 50 ccm Pyridin wird mit 5 g Piperidin versetzt. Man erwärmt zunächst auf 80°, bis sich die Lösung etwas aufhellt und die anfangs kräftige  $CO_2$ -Entwicklung nachläßt. Dann setzt man nochmals 4 g Malonsäure zu und hält die Lösung 5 Stdn. bei 70°. Nun wird i. Vak. auf dem Dampfbad alles Flüchtige abdestilliert und der Rückstand in 2n NaOH gelöst. Man setzt 300 ccm Wasser zu, kocht 1 Min. mit Aktivkohle, säuert an und versetzt mit etwas  $FeCl_3$ -Lösung. Unter gutem Rühren wird wieder alkalisch gemacht, erwärmt, filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen. Beim Ansäuern des hellgelben Filtrats fällt die Carbonsäure in fast farblosen Flocken aus. Man sublimiert nach möglichst schnellem und schonendem Trocknen i. Vak. Bei  $6 \cdot 10^{-2}$  Torr und 100° sublimieren 3.3 g (56% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 187°.

b) 40 g *Königsches Salz* werden mit 40 g *Malonsäure* in 160 ccm Pyridin auf 80° erwärmt. Wenn die CO<sub>2</sub>-Entwicklung nachzulassen beginnt, werden nochmals 10 g *Malonsäure* zugesetzt. Nach 5 Stdn. wird wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 7 g (45% d. Th.).

c) Die Lösung von 0.8 g *XIII* in Pyridin wird mit 1 Tropfen Piperidin über Nacht unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei gelbliche Flocken ausfallen. Man saugt ab, trocknet und sublimiert i. Hochvak. Ausb. 0.25 g (41% d. Th.).



*Heptatriendicarbonsäure (XIII)*: Die Lösung von 2.02 g *XI* in Äthanol wird auf dem Dampfbad mit 20-proz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach 30 Min. hat sich eine klare Lösung gebildet. Jetzt wird mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert. Sofort setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein, die Lösung wird hellgelb und trübt sich. Man schüttelt mit CHCl<sub>3</sub> aus, wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt *XIII* als schwach gelbe krist. Masse. Farblose Nadeln (aus Wasser/Äthanol) vom Schmp. 195° (Lit.<sup>10</sup>): 199°, korr.). Ausb. 0.86 g (92% d. Th.).

## ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

### β,γ-Ungesättigte Ketone, I

### Über die Anlagerung von Fluoren an Flavon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Juli 1960)

Die Einwirkung von Fluorenyl-(9)-natrium (oder von Fluoren und Natriumäthylat) auf Flavon führt zum *o*-Hydroxy-ω-phenyl-ω-fluorenyliden-propio-phenon (IV).

Fluoren setzt sich mit Chalkon (I) bei Gegenwart von Natriumäthylat zur Verbindung III um<sup>1)</sup>. Da Flavon (II) eine formale Ähnlichkeit mit Chalkon hat, sollte man erwarten, daß II mit Fluoren unter gleichen Bedingungen das Chromanon-Derivat VI bildet. Wir fanden jedoch, daß *o*-Hydroxy-ω-phenyl-ω-fluorenyliden-propio-phenon (IV), ein beständiges, β,γ-ungesättigtes Keton, entsteht. IV bildet sich auch, wie wir fanden, aus Flavon und Fluorenyl-(9)-natrium (1,4-Addition)<sup>2)</sup>.

*Konstitutionsbeweis und Reaktionen des „Adduktes“*: Das Additionsprodukt von Fluoren an Flavon (IV), im folgenden als „Addukt“ bezeichnet, gibt ein IR-Spektrum<sup>2a)</sup> mit einer kräftigen Carbonylbande bei 1632/cm; im Bereich der Frequen-

<sup>1)</sup> R. S. TAYLOR und R. CONNOR, J. org. Chemistry 6, 696 [1941].

<sup>2)</sup> Die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Flavon verläuft jedoch als 1,2-Addition, also unter Anlagerung der Grignard-Verbindung an die Carbonylgruppe; vgl. u. a. R. ROBINSON und M. R. TURNER, J. chem. Soc. [London] 113, 874 [1918].

<sup>2a)</sup> Angaben über IR-Spektren beziehen sich auf Substanzen im kristallisierten Zustand (KBr-Preßling). Das Spektrum des *o*-Hydroxy-ω-phenyl-ω-fluorenyliden-propio-phenons (IV) wurde der DMS-Kartei übergeben.