

Peter-Helmut Bonnet und Ferdinand Bohlmann

Polyacetylenverbindungen, 198¹⁾

Umsetzung von Acetylenaldehyden mit Cyanid-Ionen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 8. Februar 1971)

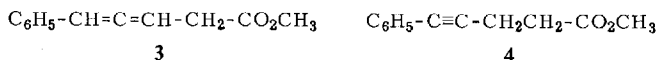
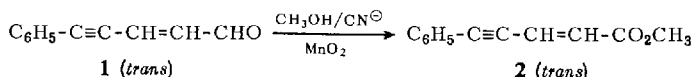
Acetylenaldehyde reagieren mit Cyanid-Ionen in Methanol unter intramolekularer Disproportionierung zu verschiedenen Estern gleicher Kettenlänge.

Polyacetylenic Compounds, 198¹⁾

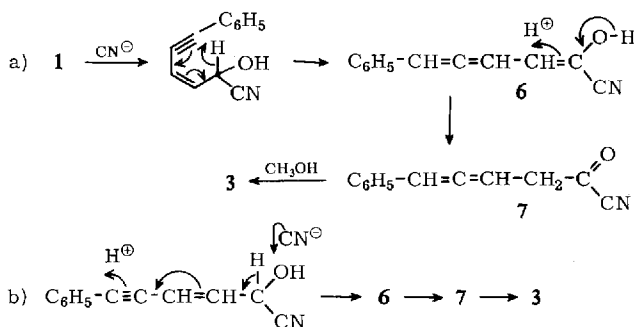
Reaction of Acetylenic Aldehydes with Cyanide Ions

Acetylenic aldehydes react with cyanide ions in methanol with intramolecular disproportionation to different esters of the same chain length.

Wie wir bereits in einer Notiz mitgeteilt haben²⁾, erhält man bei dem Versuch, den Aldehyd **1** nach Corey und Mitarbb.³⁾ in den Ester **2** umzuwandeln, auch die Ester **3–5**:



3–5 sind die einzigen Reaktionsprodukte, wenn man ohne MnO₂ arbeitet; man erhält sie im Verhältnis 8:3:2. Für die Bildung von **3** sind zwei Mechanismen denkbar:

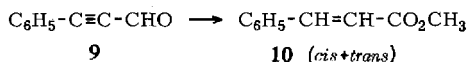
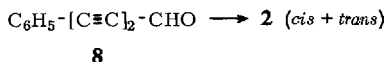
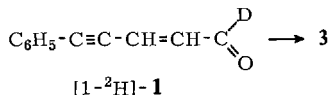


¹⁾ 197. Mittell.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 104, 1375 (1971).

²⁾ P.-H. Bonnet und F. Bohlmann, Tetrahedron Letters [London] 1970, 5183.

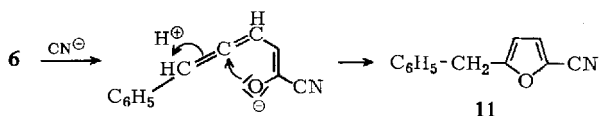
³⁾ E. Corey, N. W. Gilman und B. E. Ganem, J. Amer. chem. Soc. 90, 5616 (1968).

4 und 5 wären nachträgliche Isomerisierungsprodukte, die unter dem Einfluß der als Protonenakzeptor fungierenden Cyanid-Ionen entstehen könnten. Zur Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten haben wir [1-²H]-1 dargestellt und mit Cyanid-Ionen umgesetzt. Man erhält so den ²H-freien Allenester 3. Weiterhin haben wir den Aldehyd 8 mit Cyanid-Ionen umgesetzt, wobei ein 1:1-Gemisch der *cis-trans*-Isomeren von 2 entsteht. Auch Phenylpropargylaldehyd (9) gibt analog ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-Zimtsäureester (10):

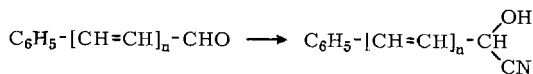


Damit dürfte der Mechanismus a) auszuschließen sein. Setzt man 1 mit NaCN/CH₃CO₂D in CH₃OD um, so erhält man den Ester 3, der in 2- und 5-Position Deuterium enthält. Damit dürfte der Mechanismus b) weitgehend gesichert sein.

Die Umsetzung von 1 mit einem großen Überschuß an Cyanid-Ionen liefert neben 3–5 als weiteres Reaktionsprodukt das Furanderivat 11⁴⁾, dessen Bildung wie folgt gedeutet werden kann:



Um die Grenzen dieser Reaktion festzulegen, haben wir auch Zimtaldehyd (12) und 5-Phenyl-pentadien-(2*t*.4*t*)-al (13) eingesetzt. Man erhält hier jedoch nur die Cyanhydrine 14 und 15.

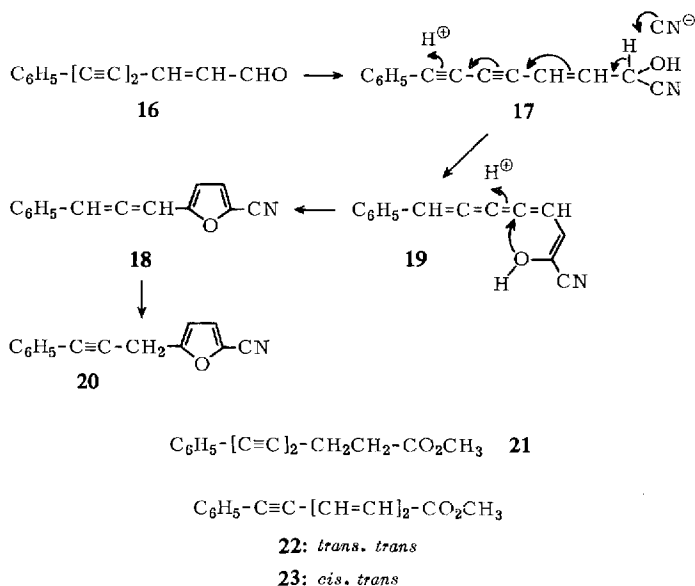


	n	
12	1 (<i>trans</i>)	14
13	2 (<i>trans</i> . <i>trans</i>)	15

Für eine Disproportionierung ist offenbar die Elektronenakzeptor-Wirkung einer Acetylenbindung unerläßlich.

Wir haben schließlich noch untersucht, wie sich Diin-en-aldehyde vom Typ 16 bei der Umsetzung mit Cyanid-Ionen verhalten, da hier Kumulene zu erwarten wären. Trotz Variation der Bedingungen erhält man jedoch stets neben den Estern 21–23 die Furanderivate 18 und 20, die analog 11 entstehen dürften.

⁴⁾ A. L. Mndzhoyan, E. A. Markaryan, L. P. Solomina und A. E. Kalaidzhyan, Jsv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Khim. Nauki 17, 89 (1964), C. A. 61, 3053 g (1964).



Die Bildung von **18** und **20** zeigt, daß tatsächlich primär Kumulen-Zwischenstufen gebildet werden, die jedoch zu reaktionsfähig sind, um isolierbar zu sein.

Dem *ERP-Sondervermögen*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR9, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 mit dem Varian A60 (TMS als innerer Standard, τ -Werte; J in Hz) und die Massenspektren mit dem CH7 aufgenommen. Für die Gaschromatographie benutzte man den 5750 der Firma Hewlett Packard (Glas-säulen, Trifluorpropylmethylsilikon auf Chromosorb G). Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man SiO_2 HF 254. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt. Die angegebenen Siedepunkte sind die Temperaturen des Luftbades. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der spektralen Daten identifiziert.

*Umsetzung von 5-Phenyl-penten-(2*tr*)-in-(4)-al (1) mit Cyanid-Ionen:* 250 mg **1**⁵⁾ in 15 ccm CH_3OH versetzte man mit 150 mg NaCN sowie 0.12 ccm *Eisessig* und rührte 1 Stde. bei 20°. Nach Eingießen in Natriumhydrogencarbonat-Lösung nahm man in Äther auf und trennte die Reaktionsprodukte durch mehrfache DC (Äther/Petroläther (1:4)). Man erhielt 150 mg **3**, **4** und **5**⁶⁾ im Verhältnis 8:3:2 (gaschromatographisch ermittelt).

Die analoge Umsetzung mit 400 mg NaCN ergab 100 mg **3–5** und 50 mg **11**⁴⁾ (abgetrennt durch DC mit CCl_4 /Benzol (4:1) als am wenigsten polare Zone), farbloses Öl.

UV: λ_{max} 247.5 m μ . (ϵ 15200).

NMR: C_6H_5 — m 2.75 (5); — CH_2 — s (br) 6.02 (2); Furan-H d 3.10 (1) ($J = 4$) und dd 3.97 (1) ($J = 4 + 0.8$).

M^+ 183.068 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}$ 183.068).

⁵⁾ T. L. Jacobs, D. Dankner und A. R. Dankner, J. Amer. chem. Soc. **80**, 864 (1958).

⁶⁾ H. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **513**, 219 (1934).

5-Phenyl-pentadien-(3.4)-säure-methylester (3): Farbloses Öl, Sdp._{0.001} 95°.

UV: λ_{\max} 250 m μ (ϵ 14500).

IR: Allen 1960; $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 1755/cm.

NMR: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{m}$ τ 2.75 (5), dt 3.87 (1) ($J = 6 + 3$); $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ dt 4.30 (1) ($J = 7 + 6$), dd 6.92 (2) ($J = 7 + 3$), s 6.36 (3).

MS: M^+ 188.083 (31%) (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 188.084); $-\text{CO}$ 160 (62); $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 129 (100); $-\text{HCO}_2\text{CH}_3$ 128 (99).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.92 H 6.24

5-Phenyl-pentin-(4)-säure-methylester (4): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 250, 240 m μ (ϵ 17300, 17000).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 1750/cm.

NMR: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{m}$ 2.78 (5); $=\text{C}-\text{CII}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ m 7.40 (4), s 6.33 (3).

M^+ 188.083 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 188.084).

5-Phenyl-2.5-dideutero-pentadien-(3.4)-säure-methylester ([2.5-²H₂]-3): 350 mg **1** in 10 ccm CH_3OD wurden wie oben mit 250 mg NaCN und 0.25 ccm $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 200 mg Estergemisch, das durch DC (s. o.) getrennt wurde. Die am wenigsten polare Zone enthielt [2.5-²H₂]-3, farbloses Öl, Sdp._{0.001} 95°.

UV: λ_{\max} 250 m μ (ϵ 14500).

IR: Allen 1950; $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 1750/cm.

NMR: $=\text{CH}-\underset{\text{D}}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ dm 4.33 (1) ($J = 7$), dm 6.92 (1) ($J = 7$), s 6.33 (3).

MS: M^+ 190 (19%); $-\text{CO}$ 162 (46); $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 131 (100); $-\text{HCO}_2\text{CH}_3$ 130 (96); $-\text{DCO}_2\text{CH}_3$ 129 (56).

5-Phenyl-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester (2)

a) 250 mg **1** in 15 ccm CH_3OH versetzte man mit 5 g MnO_2 , 50 mg NaCN und 0.05 ccm *Eisessig*. Nach 1 stdg. Rühren bei 20° wurde wie oben aufgearbeitet. Ausb. 68% **2**⁷⁾.

b) 150 mg *5-Phenyl-pentadiin-(2.4)-al*⁸⁾ (**8**) in 15 ccm *Methanol* rührte man 1 Stde. mit 100 mg NaCN und 0.1 ccm *Eisessig*. Man erhielt in 45proz. Ausb. ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-**2**.

Umsetzung von Phenylpropargylaldehyd (9) mit Cyanid-Ionen: 300 mg **9** ergaben, wie oben mit NaCN /*Eisessig* in CH_3OH umgesetzt, 50% 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-Zimtsäure-methylester (**10**).

Darstellung und Umsetzung von [1-²H]-1 mit Cyanid-Ionen: 0.5 g **1** reduzierte man in CH_3OH mit 130 mg *Natriumbordeuterid*. Man erhielt 450 mg *5-Phenyl-1-deutero-penten-(2)-in-(4)-ol-(1)*, das in 20 ccm Äther 30 Min. mit 4 g MnO_2 gerührt wurde. Nach Kristallisation aus Äther/Petroläther erhielt man in 80proz. Ausb. [1-²H]-**1**, das wie oben mit *Cyanid-Ionen* umgesetzt nur die *deuteriumfreien Ester 3-5* ergab.

Umsetzung von 5-Phenyl-pentadien-(2.4)-al (13): 300 mg **13**⁹⁾ wurden wie oben in CH_3OH mit NaCN /*Eisessig* umgesetzt. Nach 12stdg. Rühren erhielt man 43% des *Cyanhydrins (15)*, hellgelbe Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 87°.

⁷⁾ R. H. Wiley und C. Staples, J. org. Chemistry **28**, 3411 (1963).

⁸⁾ A. Gorgues und E. Levas, C. R. Acad. Sci., Paris Sep. C **266**, 41 (1968), C. A. **68**, 86969 m (1968).

⁹⁾ E. Clapperton und W. S. Mac Gregor, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2501 (1950).

UV: λ_{\max} 285 m μ (ϵ 34000).

IR: —OH 3400 (breit); —[CH=CH]₂— 3030, 1620, 990/cm.

C₁₂H₁₁NO (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.72 H 6.13 N 7.60

Analog erhielt man aus *Zimtaldehyd* (**12**) nur das *Cyanhydrin* (**14**).

Umsetzung von 7-Phenyl-hepten-(2t)-diin-(4.6)-al (16) mit Cyanid-Ionen: 270 mg 7-Phenyl-hepten-(2t)-diin-(4.6)-ol-(1)¹⁰ oxydierte man in 30 ccm Äther mit 10 g MnO₂ 45 Min. bei 20°. Den erhaltenen *Aldehyd* **16**¹¹ löste man in 30 ccm CH₃OH und rührte 1 Stde. bei 20° mit 60 mg NaCN und 0.07 ccm *Eisessig*. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an SiO₂. Mit Äther/Petroläther (1:4) eluierte man ein Gemisch von **18** und **20**—**23**, das durch mehrfache DC (CCl₄/Benzol 2:1) getrennt wurde. Man erhielt 30 mg **21**, 20 mg **22** und **23** sowie 100 mg **18** und **20** (im Verhältnis 2:3). Beim Versuch, **18** und **20** gaschromatographisch zu trennen, erhielt man nur **20** zurück.

2-[3-Phenyl-propadien-(1.2)-yl]-5-cyan-furan (18): Nicht rein erhaltenes gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 280, 248.5, (243), (238 m μ).

IR: —CN 2235; Allen 1945/cm.

NMR: C₆H₅—CH=C=CH— m 2.70 (5), d 3.52 (1) ($J = 6.5$), dd 3.45 (1) ($J = 6.5 + 0.8$); Furan-H d (br) 3.78 (1) ($J = 3.5$), d 3.03 (1) ($J = 3.5$).

MS: M⁺ 207 (100); — CHO 178 (52); 178 — CN 152 (76).

2-[3-Phenyl-propin-(2)-yl]-5-cyan-furan (20): Gelbliche Kristalle (Petroläther), Schmp. 33.5°.

UV: λ_{\max} 248.5 m μ (ϵ 30500).

IR: —C \equiv N und —C \equiv C— 2235/cm.

NMR: C₆H₅— m 2.73 (5); —CH₂—(C₄H₂O)—CN s (br) 6.19 (2), dt 3.72 (1) ($J = 3.5 + 0.8$), d 3.05 (1) ($J = 3.5$).

MS: M⁺ 207 (100); — CHO 178 (55); 178 — CN 152 (75).

C₁₄H₉NO (207.2) Ber. C 81.13 H 4.38 N 6.76 Gef. C 81.25 H 4.54 N 6.88

7-Phenyl-heptadiin-(4.6)-säure-methylester (21): Farbloses Öl, Sdp._{0.01} 125°.

UV: λ_{\max} 286, 270, 255, 242, 220 m μ (ϵ 21000, 27500, 17000, 7000, 46000).

IR: —C \equiv C— 2200; CO₂R 1750/cm.

NMR: m 2.65 (5), m 7.41 (4), s 6.33 (3).

C₁₄H₁₂O₂ (212.2) Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 79.11 H 5.16

4-cis- (23) und 4-trans-7-Phenyl-heptadien-(2t.4)-in-(6)-säure-methylester (22): Nicht getrenntes Öl.

UV: λ_{\max} 336, 318, (302), 240 m μ .

IR: —C \equiv C— 2000; —[CH=CH]₂— 3040, 1625, 995; —CO₂R 1730/cm.

NMR: \equiv C—[CH=CH]₂—CO₂CH₃ dd 4.08 ($J = 11 + 1$) und d 4.10 ($J = 15$) (1), t 3.51 ($J = 11$) und dd 3.29 ($J = 15 + 11$) (1), ddd 2.24 ($J = 15, 11 + 1$) und m 2.60 (1), d 4.03 ($J = 15$) (1), s 6.27 und 6.30 (3).

C₁₄H₁₂O₂ (212.2) Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 79.02 H 5.21

¹⁰ J. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **8**, 1741 (1954).

¹¹ F. Bohlmann, S. Koehn und E. Waldau, Chem. Ber. **99**, 3201 (1966).