

Über eine Aldehydaustauschreaktion unter Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen

VON GÜNTHER DREFAHL und HERBERT ROGASCH

Inhaltsübersicht

Quartäre Stilbazoliumderivate zeigen bei Einwirkung geeigneter Aldehyde unter Zusatz von Piperidin eine Reaktion unter Spaltung der Äthylenbindung und Aldehydaustausch.

Die α - und γ -Methylverbindungen des Pyridins und des Chinolins zeigen gegenüber aromatischen Aldehyden eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit. Unter Einwirkung von Acetanhydrid oder auch wasserfreiem Zinkchlorid erhält man über eine Carbinolzwischenstufe und anschließende Wasserabspaltung Stilbazol bzw. seine Derivate. Oft sind jedoch erhöhte Temperaturen und eine längere Reaktionszeit die Voraussetzung für erträgliche Ausbeuten.

Setzt man die quartären Salze der oben angeführten Basen ein, so wird eine starke Erhöhung der Reaktionsfähigkeit festgestellt. Die Verbindungen lassen sich in Methanol oder Äthanol als Lösungsmittel, dem eine geringe Menge Piperidin oder auch Piperidin-acetat zugesetzt wird, mit aromatischen Aldehyden leicht in sehr guten Ausbeuten umsetzen.

Bei unseren Versuchen sollte die Möglichkeit geprüft werden, die Methylgruppe des [4'-Methyl-styryl]-pyridin- oder -chinolin-methojodids (I) zur Reaktion zu bringen, um festzustellen, ob sich der Einfluß des quartären Stickstoffs auch noch über die Äthylenbrücke und den aromatischen Ring fortsetzt und sich dadurch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der CH_3 -Gruppe ergibt.

Da der 4-Hydroxy-benzaldehyd eingesetzt wurde, hätte bei der Umsetzung mit 4-[4'-Methyl-styryl]-chinolin-methojodid eine Verbindung vom Typ (II) entstehen müssen.

Die Produkte schienen uns zunächst mit den gesuchten Verbindungen identisch zu sein und durch ihre Eigenschaften die erwartete Reaktion zu bestätigen.

¹⁾ XXXVI. Mitteil.: G. DREFAHL, H. LÜCKERT u. W. KÖHLER, J. prakt. Chem. [4] vorstehend.

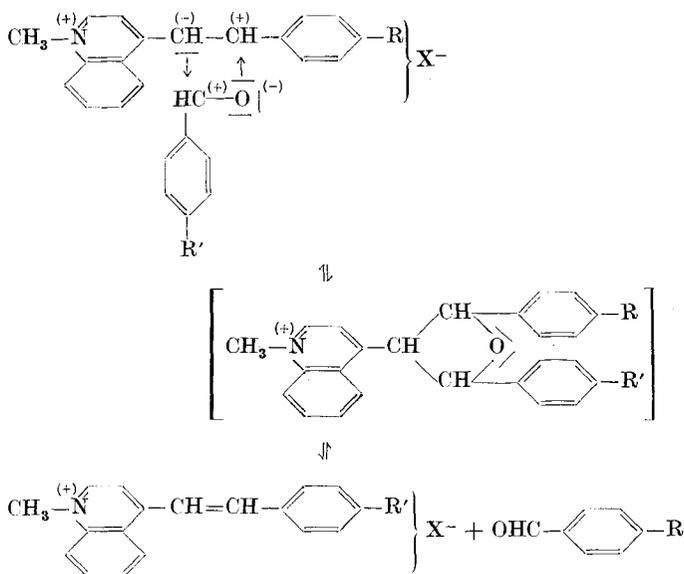
Typ (III) und außerdem p-Tolylaldehyd, der mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch isoliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde.

Weitere Beispiele zeigten, daß der 4-Hydroxy-benzaldehyd gegen den 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) oder auch der p-Tolylaldehyd gegen den 4-Methyl-naphthaldehyd-(1) sowie gegen den 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) austauschbar waren. Auch eine Verbindung mit zwei Äthylenbrücken, hergestellt aus Stilben-4-aldehyd und Lepidin-methojodid, ließ sich auf diese Weise umsetzen (B).

In diesem Fall reagierte die dem Heteroring nächstehende Doppelbindung, so daß hierbei wieder eine Verbindung mit nur einer Äthylenbrücke entstand.

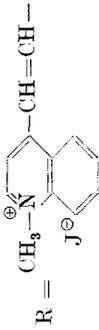
Ein derartiger Aldehydaustausch läßt sich dann am besten durchführen, wenn die entstehende Verbindung schwerlöslicher ist als das Ausgangsprodukt.

Eine Spaltung des quartären α -Stilbazols in Benzaldehyd und N-Methyl- α -methylen-dihydropyridin durch Einwirkung von 20proz. wäßriger Alkalilauge beschreiben schon E. KOENIGS, K. KÖHLER und K. BLINDOW⁴). Abweichend von dem hierbei üblichen über eine Aldol-Zwischenstufe verlaufenden Reaktionsmechanismus, halten wir für diese unter Zusatz von Piperidin bzw. Piperidinacetat in Alkohol ablaufende Reaktion den Mechanismus einer „four-center-reaction“ für wahrschein-



⁴) E. KOENIGS, K. KÖHLER u. K. BLINDOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 940 (1925).

Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen



Stilbazoliumsalz a)	Aldehyd b)	Reaktionsprodukt c)	Ausb. % d. Th.	Nachweis für c)	Ansatz und Reaktionszeit
	4-Hydroxy-naphth-aldehyd-(1)		50	Schmp. u. Misch-Schmp. *) 249–250° 243–244° (korr.) (Lit. 3))	a) 0,5 g 5 cm³ Äthanol b) 0,25 g 1 cm³ Piperidin 10 Minuten
	4-Hydroxy-naphth-aldehyd-(1)		40	Schmp. u. Misch-Schmp. *) 249–250°	a) 1 g 8 cm³ Äthanol b) 0,9 g 2 cm³ Piperidin 30 Minuten
	p-Hydroxy-benz-aldehyd		55	Schmp. u. Misch-Schmp. 250–252°	a) 1 g 8 cm³ Äthanol b) 1 g 1,5 cm³ Piperidin 40 Minuten
	4-Methyl-naphth-aldehyd-(1)		45	Schmp. u. Misch-Schmp. 268°	a) 1,4 g 20 cm³ Äthanol b) 1,2 g 0,8 cm³ Piperidin 0,5 cm³ Eisessig 5 Stunden
	p-Dimethylamino-benzaldehyd		44	Schmp. u. Misch-Schmp. 288°	a) 1,2 g 10 cm³ Äthanol b) 0,8 g 2 cm³ Piperidin 15 Minuten
	4-Hydroxy-naphth-aldehyd-(1)		88	Schmp. u. Misch-Schmp. *) 249–250°	a) 1 g 15 cm³ Äthanol b) 0,5 g 1 cm³ Piperidin 2 Stunden

*) Schmp. des Betains.

Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen (Fortsetzung)

Stilbazoliumsalz a)	Aldehyd b)	Reaktionsprodukt c)	Ausb. % d. Th.	Nachweis für c)	Ansatz und Reaktionszeit
	4-Hydroxy-naphth-aldehyd-(1)		73	Schmp. u. Misch.-Schmp.*) 249–250°	a) 1 g 20 cm ³ Äthanol b) 1 g 2 cm ³ Piperidin 2 Stunden
	p-Hydroxy-benz-aldehyd		61	Schmp. u. Misch.-Schmp. 250–252°	a) 0,5 g 5 cm ³ Äthanol b) 0,5 g 2 cm ³ Piperidin 20 Minuten
	4-Hydroxy-naphth-aldehyd-(1)		30	Schmp. u. Misch.-Schmp.*) 249–250°	a) 0,5 g 7 cm ³ Äthanol b) 0,4 g 2 cm ³ Piperidin 30 Minuten
Stilbazoliumsalz a)	Aldehyd b)	Reaktionsprodukt c)	Ausb. % d. Th.	Nachweis für c)	Ansatz und Reaktionszeit
	4-Hydr-oxynaphth-aldehyd-(1)		43	Schmp. u. Misch-Schmp.*) 249–250°	a) 0,5 g 20 cm ³ Äthanol b) 0,25 g 4 cm ³ Piperidin 1 1/2 Stunden
	p-Hydr-oxylbenz-aldehyd		66	ber. Br 22,44 gef. Br 22,28 Schmp. 270–271°	a) 1,7 g 10 cm ³ Amylalkohol b) 0,9 g 0,2 cm ³ Piperidin 10 Minuten
	4-Hydr-oxynaphth-aldehyd-(1)		40	Schmp. u. Misch-Schmp. 230–231°	a) 1 g 4 cm ³ Alkohol b) 0,5 g 0,5 cm ³ Piperidin 30 Minuten

*) Schmp. des Betains.

lich. Aus der dabei formulierten 4-Ring-Zwischenstufe kann im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion durch Abspaltung eines Aldehyds das neue Styryl-chinoliniumsalz entstehen.

Beschreibung der Versuche

(Erläuterung zur Tabelle)

Die Ausgangsverbindungen a) werden in Alkohol gelöst und der Aldehyd b) zugefügt. Zuletzt gibt man die angegebene Menge Piperidin oder Eisessig/Piperidin zu und bringt die Mischung zum Sieden. Hierbei nimmt das Reaktionsgemisch eine intensive, dunkle Farbe an. Nach einiger Zeit scheidet sich entweder die Verbindung c) als Betain ab, oder aber man setzt nach Ablauf der Reaktionszeit so viel Salzsäure zu, bis die dunkle Farbe verschwunden ist. Beim Erkalten kristallisiert dann das Farbsalz c) aus. Dann wird aus Äthanol oder Methanol umkristallisiert.

Die erhaltenen, schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen c) wurden anschließend durch Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften identifiziert.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1960.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682, ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 206/60