

1560. K.-E. Schulte und M. Goes

Alkinalle durch Sommelet-Reaktion*)

Mitteilung aus der Technologischen Abteilung
des Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 30. Juni 1956)

Von den Aldehyden mit einer Acetylenbindung im Molekül sind bisher vorwiegend solche mit der Dreifachbindung in 2,3- oder 3,4-Stellung beschrieben worden. So stellte *L. Claisen*¹⁾ das Propinal aus dem 2,3-Dibrompropionalacetal durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Alkali und anschließender Hydrolyse des entstehenden Propinalacetals dar. Auf gleichem Wege wurde das Butin-(2)-al-(1) zugänglich²⁾, das zur gleichen Zeit von *P.-L. Viguier*³⁾ beschrieben wurde.

2-Alkin-1-ale sind aber auch noch auf anderem Wege dargestellt worden. So gewannen *Ch. Moureu* und *R. Selange*⁴⁾ aus Phenylacetylnatrium und Ameisensäureäthylester das Phenylpropinal, eine Reaktion, die von *E. Charon* und *E. Dugoujou*⁵⁾ ebenfalls untersucht wurde und sich auch mit der entsprechenden Lithiumverbindung durchführen läßt⁶⁾. Bessere Ausbeuten an Alkinalen werden erhalten, wenn an Stelle der Alkaliverbindungen die Grignardverbindungen verwendet werden, die mit Orthoameisensäureester zu den zugehörigen Acetalen führen⁷⁾.

Auch die Oxydation der Alkinole⁸⁾ wurde zur Darstellung der Alkinalle verwendet, eine Reaktion, die insbesondere am Propargylalkohol untersucht wurde und hier bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen mit guten Ausbeuten verläuft. Als Oxydationsmittel dienen vorwiegend Chromsäure⁹⁾; es ist aber auch Kaliumdichromat¹⁰⁾ und Mangandioxyd¹¹⁾ in Vorschlag gebracht worden. Die elektro-

*) Teil der Dissertation von *M. Goes*, Berlin Freie Universität 1956.

¹⁾ *L. Claisen*, Chem. Ber. 29, 2933 (1896); 1021 (1898); 36, 3664 (1903).

²⁾ *L. Claisen*, Chem. Ber. 44, 1161 (1911).

³⁾ *P.-L. Viguier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1490 (1911); Ann. Chim. 8, 28, 433 (1913).

⁴⁾ *Ch. Moureu* und *R. Delange*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 133, 106 (1901); Bull. Soc. chim. France 27, 374 (1902).

⁵⁾ *E. Charon* und *E. Dugoujou*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 125 (1903).

⁶⁾ *D. Nightingale* und *F. T. Wadsworth*, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1181 (1947).

⁷⁾ *M. Jolsich*, J. russ. physik.-chem. Ges. 34, 242 (1902); *Ch. Moureu* und *R. Delange*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 138, 1341 (1904); *L. Koutcheroff*, J. russ. physik.-chem. Ges. 38, 1176 (1906); *H. L. Goebel* und *H. H. Wenske*, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2301 (1937); *F. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4040 (1952).

⁸⁾ *K. Bowden*, *J. Heilbronn*, *E. R. Jones* und *B. C. Weedon*, J. Chem. Soc. (London) 1946, 39; *F. Wille* und *L. Saffer*, Liebigs Ann. Chem. 568, 34 (1950).

⁹⁾ *J. Heilbronn*, *E. R. Jones* und *Marc Julia*, J. Chem. Soc. (London) 1949, 1432; *V. Wolf*, Chem. Ber. 86, 735 (1953).

¹⁰⁾ *Maemoto Gouichi*, Japan, 6195 (1951); ref. C. A. 47, 9997a (1953).

¹¹⁾ *I. G. Farben*, DRPat. 76416.

lytische Oxydation des Propinols, die von *V. Wolf*¹²⁾ untersucht wurde, führt überwiegend zur Propiolsäure.

Über die Synthese von 3-Alkin-1-olen wurde von *Th. Herbertz*¹³⁾ berichtet. Durch Addition von 1 Mol Methylalkohol an Diacetylen ist das 1-Methoxy-buten-(1)-in(3) zugänglich, welches sich mit verdünnter Schwefelsäure zum Butin-(3)-al-(1) hydrolysieren läßt. Durch Kettenverlängerung über die endständige Acetylenbindung sind die höheren Homologen ebenfalls darstellbar.

Nach *M. Sommelet*¹⁴⁾ zerfallen die quartären Salze, die sich aus Hexamethylen-tetramin (kurz: „Hexamin“) und einem primären Halogenid bilden, beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung in einem den organischen Rest entsprechenden Aldehyd und außerdem in Formaldehyd, Ammoniak und Methylierungsprodukte. Diese „Sommelet-Reaktion“, die als Redox-Reaktion abläuft^{14), 15)}, fand vorwiegend zur Synthese aromatischer Aldehyde Anwendung, da bei der Zersetzung der Alkylhexaminiumhalogenide die Aldehyde sich nicht isolieren ließen; es wurden höhermolekulare Kondensationsprodukte erhalten.

Nach *F. Mayer* und *A. Sieglitz*¹⁶⁾ läßt sich die Sommelet-Reaktion nicht nur in Wasser, sondern auch in 50%igem Alkohol durchführen. *C. L. Hewett*¹⁷⁾ verwendet sogar Eisessig, in dem die Reaktion wesentlich schneller verlaufen soll. *S. J. Angyal* und Mitarbeiter¹⁸⁾ benutzten 50%ige Essigsäure, in die eine wässrige Lösung bzw. Suspension des Salzes getropft wird; der entstehende Aldehyd wird durch gleichzeitige Wasserdampfdestillation abgetrennt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Spaltung ebenfalls rascher als in Wasser; die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wird weitgehend verhindert, so daß auch die Darstellung aliphatischer Aldehyde mit Hilfe der Sommelet-Reaktion möglich wurde. Die Ausbeuten bei der Spaltung von Alkylhexaminiumhalogeniden sind nicht immer befriedigend, doch ließ sich z. B. der Trimethylacetaldehyd in 80%iger Ausbeute darstellen. Ebenfalls mit schlechter Ausbeute verläuft die Spaltung der Hexaminiumsalze sek. Halogenide, die zu Ketonen führt¹⁹⁾.

Werden die Alkylhexaminiumhalogenide²⁰⁾ in wässriger Lösung bzw. Suspension tropfenweise zu 50%iger Essigsäure gegeben, so lassen sich durch Wasserdampfdestillation die Alkinale isolieren; allerdings in schlechter Ausbeute (etwa 20%). Der Versuch, den Propargylaldehyd auf diesem Wege — auch in der von *S. J. Angyal*¹⁸⁾ für kurzkettige Aldehyde abgeänderten Arbeitsweise — aus dem

¹²⁾ *V. Wolf*, Chem. Ber. 87, 668 (1954).

¹³⁾ *Th. Herbertz*, Chem. Ber. 85, 475 (1952).

¹⁴⁾ *M. Sommelet*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 157, 852 (1913); Bull. Soc. chim. France 4, 31, 108 (1913); *M. Sommelet*, DRPat. 268786; ref. Friedländer 11, 197.

¹⁵⁾ *S. J. Angyal* und *R. C. Rassack*, J. Chem. Soc. (London) 1949, 2700

¹⁶⁾ *F. Mayer* und *A. Sieglitz*, Chem. Ber. 55, 1859 (1922).

¹⁷⁾ *C. L. Hewett*, J. Chem. Soc. (London) 1940, 297.

¹⁸⁾ *S. J. Angyal*, *P. J. Morris*, *J. R. Tetaz* und *J. G. Wilson*, J. Chem. Soc. (London) 1950, 2141; *S. J. Angyal*, *D. R. Penman* und *G. P. Warwick*, J. Chem. Soc. (London) 1953, 1737.

¹⁹⁾ *J. Graymore* und *D. R. Davies*, J. Chem. Soc. (London) 1949, 292; *M. J. Bowman*, *B. J. Joffe*, *W. W. Rinne* und *J. C. Wilkes*, Trans. Kentucky Acad. Sci. 13, 78 (1950).

²⁰⁾ Über die Darstellung der Alkylhexaminiumhalogenide wurde in der vorstehenden Mitteilung berichtet.

Propargylhexaminiumbromid zu erhalten, führte zu einem Polymerisat. Das Octin-(3)-yl-(1)-hexaminiumjodid ergab ebenfalls nicht das gesuchte Octin-(3)-al-(1), sondern nur Verharzungsprodukte.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte mit dem durch Sommelet-Reaktion erhaltenen Heptin-(2)-al-(1) keine Schmelzpunktdepression.

In der Tabelle 5 sind die dargestellten Alkinalde zusammengestellt.

Tabelle 5

Siedepunkte der Alkinalde und Schmelzpunkte der zugehörigen 2,4-Dinitrophenylhydrazone

Alkinal	Siedepunkt	Ausbeute	Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons
Heptin-(2)-al-(1)	62 ₁₈ °	22%	74°
Nonin-(4)-al-(1)	81 ₁₂ °	21%	123—125°
Decin-(5)-al-(1)	95 ₁₂ °	17%	72°

Beschreibung der Versuche*)

Die Aldehyde wurden zur Identifizierung in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt. Die Derivate wurden hergestellt durch Zugabe des frisch destillierten Aldehyds zu einer salzsauren Lösung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins²¹⁾.

Versuch zur Darstellung des Propargylaldehyds:

Eine wässrige Lösung von 107 g (0,4 Mol) Propargylhexaminiumbromid wird zu 50%iger Essigsäure getropft, die sich in einem mit Kolonne und Destillieraufsatz versehenen, von Stickstoff durchströmten und auf einem Wasserbad von annähernd 100° C stehenden Rundkolben befindet. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Wasserbad durch ein auf 130° C erhitztes Ölbad ersetzt. Im Reaktionsgefäß setzt sich im Moment der Zugabe ein braunes Öl ab.

In dem Destillat ließ sich kein Propargylaldehyd nachweisen. Lediglich das Vorhandensein von Formaldehyd wurde festgestellt. Letzteres ließ sich in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon überführen. Fp. 162° C (unkorr.), dessen C-H-N-Bestimmung diese Annahme bestätigte.

$C_7H_6N_4O_4$ (210)	Ber.: 40,00 C	2,85 H	26,67 N
	Gef.: 40,17 „	2,84 „	27,58 „

Heptin-(2)-al-(1): Eine Lösung von 31,5 g (0,1 Mol) Heptin-(2)-yl-(1)-hexaminiumbromid in 100 ml Wasser wird bei gleichzeitiger Wasserdampfdestillation zu 75 ml 50%iger Essigsäure getropft. Das Destillat wird ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird nach dem Waschen mit Sodalösung und Salzsäure über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab 2,5 g (22% d. Th.) Heptin-(2)al-(1), $K_{P_{18}}$ 62°, Fp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 74° (unkorr.).

$C_{13}H_{14}N_4O_4$ (290,26)	Ber.: 53,78 C	4,82 H	19,3 N
	Gef.: 53,47 „	4,99 „	19,02 „

*) Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

²¹⁾ O. L. Brady und G. V. Elsmie, Z. analyt. Chem. 71, 211 (1927).

Die Darstellung über das 1,1-Diäthoxy-heptin-(2)

Zu einer siedenden Lösung von 0,5 Mol Hexin-(1)-yl-(1)-magnesiumbromid in 250 ml Äther wird ein Gemisch von 80 g (0,54 Mol) Orthoameisensäureäthylester und 35 ml Äther unter ständigem Rühren getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Entfernung der Hauptmenge des Äthers werden 50 ml Benzol in das Reaktionsgefäß gegeben und ohne Rühren 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird der teilweise erstarrte Kolbeninhalt mit einer Lösung von 95 g Ammoniumchlorid in 375 ml Wasser zersetzt. Die organische Phase wird in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab neben 14 g zurückgewonnenem Orthoameisensäureäthylester 54 g (59%) 1,1-Diäthoxy-heptin-(2), Kp_{10} 96°.

Zu 200 ml einer wässrigen 10%igen Oxalsäurelösung werden 37 g (0,2 Mol) 1,1-Diäthoxy-heptin-(2) gegeben. Unter Rühren wird dieses Gemisch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird der Kolbeninhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat wird der organische Anteil mit Äther extrahiert.

Es wurden 17,5 g (80%) Heptin-(2)-al-(1), Kp_{25} 74°, Fp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 74° (unkorr.), isoliert.

Versuch zur Darstellung von Octin-(3)-al-(1):

Eine wässrige Aufschwemmung von 28 g (0,074 Mol) Octin-(3)-yl-(1)-hexaminiumjodid wird zu 60 ml 50%iger Essigsäure bei gleichzeitiger Wasserdampfdestillation getropft. Im Reaktionskolben setzt sich momentan ein dunkelbraunes Öl ab.

Die wie beim Heptin-(2)-al-(1) durchgeführte Aufarbeitung des Destillats führte zu keinem Erfolg.

Nonin-(4)-al-(1): Eine wässrige Aufschwemmung von 23 g (etwa 0,059 Mol) Nonin-(4)-yl-(1)-hexaminiumjodid wird über einen Tropftrichter zu 50 ml 50%iger Essigsäure bei gleichzeitiger Wasserdampfdestillation getropft. Die Aufarbeitung des Destillats erfolgt wie beim Heptin-(2)-al-(1).

Die Destillation ergab 1,7 g (21% d. Th.) Nonin-(4)-al-(1), Kp_{12} 81°, Fp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 123—125° (unkorr.).

$C_{15}H_{18}N_4O_4$ (318,32)	Ber.: 56,6 C	5,66 H	17,62 N
	Gef.: 56,76 „	5,75 „	17,77 „

Decin-(5)-al-(1): Eine Aufschwemmung von 30 g (etwa 0,074 Mol) Decin-(5)-yl-(1)-hexaminiumjodid in Wasser wird bei gleichzeitiger Wasserdampfdestillation zu 60 ml 50%iger Essigsäure getropft.

Die wie beim Heptin-(2)-al-(1) durchgeführte Aufarbeitung des Destillats ergab 1,9 g (17% d. Th.) Decin-(5)-al(1), Kp_{12} 95°, Fp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 72° (unkorr.).

$C_{16}H_{20}N_4O_4$ (332,35)	Ber.: 57,8 C	6,03 H	16,88 N
	Gef.: 57,98 „	6,06 „	17,22 „