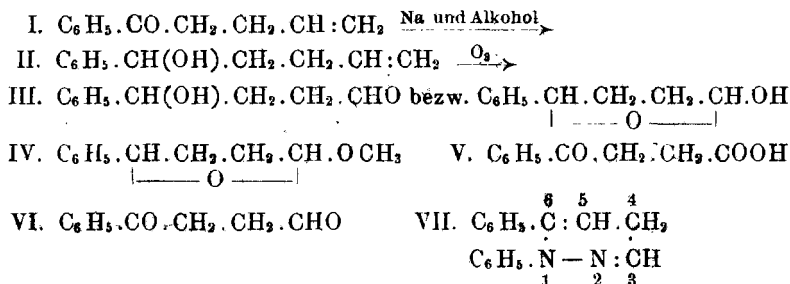


115. Burckhardt Helferich und Oskar Lecher:
 γ Oxy-aldehyde, III. ¹⁾: Über den γ -Phenyl- γ -oxy- n -butyraldehyd

(Eingegangen am 27. Januar 1921.)

Die Synthese des γ -Phenyl- γ -oxy- n -butyraldehyds wurde unternommen, um festzustellen, ob die Eigenschaften der γ -Oxy-aldehyde, wie sie an zwei Vertretern dieser Körperklasse beschrieben sind²⁾, durch Eintritt einer Phenylgruppe geändert werden.

Die Synthese gelang auf dem folgenden Weg aus dem ω -Allyl-acetophenon:



Der so dargestellte Aldehyd ist eine schwer bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 137—138° bei 4 mm. Das Destillieren bei höherem Druck, schon z. B. bei 12 mm, hält er nicht aus, sondern spaltet, ebenso wie beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur, Wasser ab und nimmt dabei Zimtgeruch an.

Er färbt fuchsin-schweiflige Säure sehr langsam, reduziert Fehlingsche Lösung in der Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur. Seine Molekularrefraktion entscheidet, wie bei den früher dargestellten γ -Oxy-aldehyden für die Cycloform. Ebenso liefert der Aldehyd mit methylalkoholischer Salzsäure ein Halb-acetal (IV.).

Bei der Oxydation des Aldehyds konnte nur die schon bekannte β -Benzoyl-propionsäure (V) isoliert werden. Durch die Nachbarschaft des Phenylrestes ist demnach das γ -Hydroxyl leichter oxydierbar geworden als im γ -Oxy-valeraldehyd, bei dem die Oxydation zur γ -Oxy-valeriansäure ohne Schwierigkeit gelang.

Zum Vergleich wurde aus ω -Allyl-acetophenon mit Ozon auch der γ -Phenyl- γ -oxo- n -butyraldehyd (VI.) dargestellt, der außerdem wegen seiner Verwandtschaft mit dem Lävulinaldehyd Interesse verdient. Er ist eine dickliche Flüssigkeit, die sich in mehreren Re-

¹⁾ 2. Mitteilung: B. 52, 1800 [1919].

²⁾ B. 52, 1123 und 1800 [1919].

aktionen scharf vom entsprechenden γ -Oxy-aldehyd unterscheidet. Er färbt fuchsin-schweifige Säure rascher als dieser, reduziert Fehling'sche Lösung schon bei Zimmertemperatur, gibt beim Schütteln mit konz. wäßrigem Ammoniak einen zähen, weißen, amorphen Niederschlag, während der γ -Oxy-aldehyd sich dabei nicht verändert. Besonders auffallend ist die außerordentlich leichte Oxydierbarkeit des Keto-aldehyds. Beim Stehen an der Luft geht er in die feste, kristallisierte β -Benzoyl-propionsäure über. Mit Phenylhydrazin liefert er, analog dem Lävulin-aldehyd¹⁾, ein Diphenyl-dihydro-pyridazin (VII)

Versuche.

Das ω -Allyl-acetophenon²⁾ (I.) wurde aus Allyl-benzoyl essigester durch Verseifen mit verd. Kalilauge (auf 40 g Ester eine Lösung von 32 g Kaliumhydroxyd in 2400 ccm Wasser und 240 ccm gew. Alkohol) dargestellt. Sdp. 135—138° bei 24 mm Druck. Sein Oxim wurde aus dem Keton mit Hydroxylamin-chlorhydrat und wäßrig alkoholischer Natronlauge als rasch erstarrendes Öl erhalten und zur Reinigung mehrfach aus 30-proz. Alkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 53—54°.

0.1442 g Sbst.: 0.3971 g CO₂, 0.0978 g H₂O — 0.0986 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₁H₁₃ON (175.17). Ber. C 75.39, H 7.48, N 8.00.

Gef. » 75.13, » 7.59, » 8.24.

Das Semicarbazon schmilzt, mehrfach aus viel 50-proz. Methylalkohol umkristallisiert, bei 156—157°.

0.1402 g Sbst.: 0.3391 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 23.05 ccm N (14°, 748 mm).

C₁₂H₁₅ON₃ (217.21) Ber. C 66.32, H 6.96, N 19.35.

Gef. » 65.98, » 7.02, » 19.27.

Phenyl- γ -butenyl carbinol (ε -Phenyl- ε -oxy- α -penten) (II.).

Zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 10 g ω -Allyl-acetophenon in 85 ccm absol. Alkohol werden möglichst rasch 5.8 g Natrium in kleinen Stücken durch den Kühler zugegeben und, nachdem alles Metall gelöst ist, die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Dabei scheidet sich eine Lösung des Carbinols in Alkohol ab. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert, der Äther zur Entfernung noch unveränderten Ketons mit Natriumbisulfid geschüttelt, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Haupt-

¹⁾ Harries, B. 31, 37 [1898]. ²⁾ Perkin, B. 16, 2132 [1883]

menge geht bei 20 mm Druck zwischen 133 und 135° (Badtemperatur 160—170°) über. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals destilliert: Sdp. 144 144.5° bei 28 mm.

0.1483 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₁₁H₁₄O (162.17). Ber. C 81.43, H 8.70.

Gef. » 81.31, » 8.84.

$n_D^{18} = 1.5220$, $d_4^{18} = 0.980$, M_D gef. 50.47, ber. 50.45 (C₁₁H₁₄O · $\frac{1}{4}$).

Das Carbinol ist eine wasserhelle, schwer bewegliche Flüssigkeit von eigentümlich aromatischem, an ätherische Öle erinnerndem Geruch und brennendem, bitter-harzigen Geschmack. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbar, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Zur Darstellung des

sauren Phthalsäure-esters des Phenyl- γ -butenyl-carbinols wurde 1 g des Alkohols in 10 g wasserfreiem Benzol am Rückflußkühler unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbade erhitzt und 0.5 g Natrium zugegeben. Dabei bildet sich unter Wasserstoff-Entwicklung eine Lösung der Natriumverbindung des Alkohols. Das überschüssige Natrium wird herausgenommen, 0.95 g Phthalsäure-anhydrid (1 Mol.) zugegeben und kurze Zeit weiter erhitzt. Es scheidet sich sehr bald das Natriumsalz der Phthalestersäure ab. Die mit Eis gekühlte Lösung wird mit Wasser versetzt, die wäßrige Schicht abgelassen, zur völligen Entfernung des Benzols einige Male ausgeäthert, mit Äther überschichtet, mit Eisstückchen versetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende Estersäure wird ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach kurzer Zeit im Vakuum-Exsiccator zu einer weißen, körnigen Krystallmasse. Ausbeute 1.6 g. Zur Reinigung wurde der Ester in wenig Alkohol von Zimmertemperatur gelöst und durch 3 Tle. Wasser wieder ausgefällt.

Analyse der dreimal umkrystallisierten Substanz:

0.1404 g Sbst.: 0.3773 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₄ (310.24). Ber. C 73.52, H 5.85.

Gef. » 73.31, » 5.91.

Die Estersäure schmilzt bei 89—90°. Sie zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren.

γ -Phenyl- γ -oxy-*n*-butyraldehyd
(Phenyl-2-oxy-5-tetrahydro-furan) (III.).

In eine Lösung von 10 g Phenyl- γ -butenyl-carbinol in 18 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung 2—4-proz. Ozon eingeleitet, bis die

Doppelbindung mit Brom in Eisessig nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Die Reduktion des Ozonids bzw. der entstandenen Peroxyde wird in ätherischer Lösung mit Zinkstaub in ganz der gleichen Weise vorgenommen, wie es früher für den γ -Oxy-valeraldehyd beschrieben ist¹⁾.

Beim Fraktionieren unter vermindertem Druck entweicht zunächst Formaldehyd, dann destilliert von 135—139° bei 4 mm Druck (Badtemperatur 200—210°) der gesuchte Aldehyd über. Zur Reinigung wurde er nochmals ebenso destilliert. Sdp. 137—138° bei 4 mm. Ausbeute 5 g.

0.1512 g Sbst.: 0.4069 g CO₂, 0.1037 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂ (164.15). Ber. C 73.13, H 7.37.

Gef. » 73.42, » 7.67.

$n_D^{18} = 1.5410$, $d_4^{18} = 1.126$, M_D gef. 45.81, ber. (C₁₀H₁₂ · $\frac{1}{3}$ O · O) 45.75.

Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig:

Lösungsmittel 31.19 g. — Substanz 0.2475 g, 0.7792 g, 1.1890 g. — Depression 0.1855°, 0.594°, 0.907°. — Mol.-Gew. 167, 164, 164; Mol.-Gew. ber. 164.15.

Der Aldehyd ist eine sehr dickflüssige Substanz von ganz schwachem Geruch. Mit konz. Schwefelsäure verharzt er sofort. Er färbt fuchsin schwellige Säure allmählich, reduziert Fehlingsche Lösung in der Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Beim Schütteln mit konz. wäßrigem Ammoniak tritt keine sichtbare Reaktion ein (Unterschied vom γ -Phenyl- γ -oxy-*n*-butyraldehyd).

Beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur verändert er sich allmählich. Es tritt schwacher, aber deutlicher Zimtgeruch ein, die Flüssigkeit trübt sich und färbt sich langsam gelb.

In Wasser ist der Aldehyd so gut wie unlöslich, mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar.

Methyl-halbacetal des γ -Phenyl- γ -oxy-*n*-butyraldehyds (Phenyl-2-methoxy-5-tetrahydro-furan) (IV.).

8 g Aldehyd werden in 60 ccm trockenem Methylalkohol, der 1% HCl enthält, 35 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann versetzt man mit 1 g festem Kaliumcarbonat und dampft im Vakuum bei 20—30° ein. Die zurückbleibende, gelb gefärbte Lösung wird mit 100 ccm Äther aufgenommen und filtriert. Den Äther dampft man aus einem Wasserbade von zuletzt 60° ab und destilliert das

¹⁾ B. 52, 1123 [1919].

Acetal unter vermindertem Druck. Badtemp. 200—210°: Sdp.₇₆ 134—136°. Ausbeute nach zweimaliger Destillation 4.5 g.

0.1600 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.1149 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂ (178.17). Ber. C 74.12, H 7.92.

Gef. » 73.98, » 8.04.

$n_D^{18} = 1.5120$, $d_4^{18} = 1.058$, M_D gef. 50.53, ber. (C₁₁H₁₄O₂· $\frac{1}{3}$) 50.48.

Das Halbacetal ist eine leichtbewegliche, aromatisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar.

Bei kurzem Kochen reduziert das Halbacetal Fehlingsche Lösung nicht, durch Erwärmen mit Mineralsäuren wird es gespalten; denn nach 4-stündigem Erhitzen einer Probe auf dem Wasserbade mit 3-n. Salzsäure ließ sich geringe Reduktion Fehlingscher Lösung nach vorsichtigem Nutralisieren mit Natriumbicarbonat feststellen.

Oxydation des γ -Phenyl- γ -oxy- n -butyraldehyds zur β -Benzoyl-propionsäure (V.).

1.5 g Aldehyd werden mit 5 g 10 proz. Natronlauge vermischt und allmählich unter Schütteln eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser zugegeben. Bis zur Entfärbung wird geschüttelt, dann noch einige Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man saugt ab, engt das Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm ein, säuert mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus und verdampft den Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat.

Der Rückstand erstarrt zu langen Krystallen, die, aus Wasser umkrystallisiert, nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit β -Benzoyl propionsäure identisch sind (s. u.).

γ -Phenyl- γ -oxo- n -butyraldehyd (VI.).

Aus dem ω -Allyl-acetophenon wird der Ketoaldehyd auf die gleiche Weise gewonnen wie oben für den Oxy-aldehyd angegeben ist. Man erhält aus 10 g Allyl-acetophenon nach zweimaliger Destillation 4.5 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₇₆ 131°.

0.1624 g Sbst.: 0.4401 g CO₂, 0.0911 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂ (162.13). Ber. C 74.04, H 6.22.

Gef. » 73.93, » 6.28.

$n_D^{18} = 1.5412$, $d_4^{18} = 1.134$, M_D gef. 44.94, ber. (C₁₀H₁₀O₂· $\frac{1}{3}$) 44.80.

Der Aldehyd färbt fuchsin schweflige Säure allmählich; er reduziert Fehlingsche Lösung langsam schon bei Zimmertemperatur (Unterschied vom γ -Phenyl- γ -oxy- n -butyraldehyd). Alkalihaltige ammoniakalische Silberlösung reduziert er bei Zimmertemperatur fast

augenblicklich. Mit 10-n. Natronlauge befeuchtet, gibt er einen weißen, bald gelblich werdenden Niederschlag. Beim Schütteln des Aldehyds mit konz. wäBrigem Ammoniak bildet sich eine zähe, weiße, amorphe Masse (Unterschied vom γ -Phenyl- γ -oxy-*n*-butyraldehyd).

Oxydation des γ -Phenyl- γ -oxo-*n*-butyraldehyds zur
 β -Benzoyl-propionsäure (V.).

Man gibt den Aldehyd in nicht zu dicker Schicht in eine Saugflasche und saugt einen langsamen, durch ein Filter von Staub befreiten Luftstrom durch die Flasche. Nach etwa 2 Tagen löst man die entstandene Krystallmasse in möglichst wenig *n*-Natronlauge, extrahiert das ungelöste Öl mit Äther und gibt es nach Verdampfen des Äthers zur weiteren Oxydation in die Flasche zurück.

Aus der alkalischen Lösung fällt man die Säure mit verd. Schwefelsäure und krystallisiert sie einmal aus kaltem Wasser um.

0.1269 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.0651 g H₂O.
C₁₀H₁₀O₃ (178.13). Ber. C 67.39, H 5.66.
Gef. » 67.35, » 5.74.

Die Säure gab ein Oxim (weiße Blättchen) vom Schmp. 130–131°. Der in der Literatur angegebene Schmp. ist 129°¹⁾. Mit Natriumamalgam wurde sie zum Lacton der γ -Phenyl- γ -oxy-*n*-buttersäure vom Schmp. 35–36° reduziert²⁾.

1.6-Diphenyl-[dihydro-1.4-pyridazin] (VII.) aus
 γ -Oxo- γ -phenyl-*n*-butyraldehyd.

1 g Oxo aldehyd wird in 5 g 50-proz. Essigsäure gelöst, eine Lösung von 0.8 g Phenylhydrazin in 5 g 50-proz. Essigsäure dazugegeben und die Mischung mit 5 g Eisessig versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben, und es fällt nach einigem Stehen ein hellbraunes Öl aus, das in Eis nach einiger Zeit erstarrt.

Der abgesaugte Niederschlag wird zur Reinigung in 16 Tln. Aceton gelöst und mit 4 Tln. Wasser wieder ausgefällt. Durch 3-maliges Umkrystallisieren erhält man fast weiße Krystalle (Prismen). Ausbeute 1.9 g rohes, 0.6 g reines Produkt.

0.1554 g Sbst.: 0.4673 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 12.3 ccm N (13°, 764 mm).

C₁₆H₁₄N₂ (234.21). Ber. C 82.01, H 6.03, N 11.96
Gef. » 82.04, » 6.12, » 12.12.

Die Substanz schmilzt bei 244–245° unter Braunfärbung; sie ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in Säuren und Alkalien, dagegen leicht löslich in Aceton. Es ließ sich von ihr auch in absol. ätherischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure kein salzsaures Salz darstellen.

¹⁾ Dollfus, B. 25, 1932 [1892]. ²⁾ v. Pechmann, B. 15, 890 [1882].