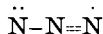


53. Julius v. Braun und Walter Rudolph: Amid- und Imidchloride nicht-aromatischer Säuren, VIII. Mitteil.¹⁾: Darstellung α , β -ungesättigter Aldehyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

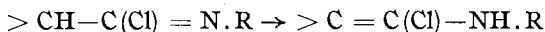
(Eingegangen am 8. Januar 1934.)

Imidchloride Ar.C(Cl):N.R , die sich von aromatischen Säuren ableiten und gegenüber den analogen Abkömmlingen nicht-aromatischer Säuren durch Beständigkeit charakterisiert sind, lassen dank dieser Beständigkeit eine Reihe weiterer Umformungen (z. B. zu Amidinen, Ar.C(:N.R).NR_2 , Imido-xanthiden, $\text{Ar.C(:N.R).S.CS.OR'}$, Tetrazolen: $\text{Ar.C(:N.R).N}_3 \rightarrow \text{Ar.C} \cdots \text{N.R}$ usw.) zu; sie lassen sich auch mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ über die

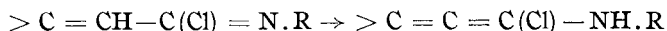


Schiffschen Basen Ar.C(:N.R).H , wie Sonn und Müller²⁾ gefunden haben, in Aldehyde Ar.CHO überführen.

Die leicht veränderlichen Imidchloride aliphatischer Säuren eignen sich, wie von Sonn und Müller kurz angegeben worden ist, und wie auch wir uns an einigen Beispielen überzeugen konnten, für diese reduktive Umformung ebenso wenig, wie für Umformungen anderer Art: sie sind dazu deshalb so wenig geeignet, weil sie einem schnellen Selbstzersetzungs-Prozeß unterliegen. Dieser Prozeß beginnt, wie vor einiger Zeit exakt bewiesen werden konnte³⁾, mit einer Wasserstoff-Verschiebung innerhalb des Moleküls:



und führt im weiteren Verlauf zu Kondensationen mit Hilfe der neu gebildeten Gruppe NH mit ihrem leicht beweglichen Wasserstoff. Man kann daraus schließen, daß alle die Umstände, die eine solche Wasserstoff-Verschiebung unmöglich machen oder sie erschweren werden, auch im Sinne der Stabilisierung eines Imidchlorids wirken und es u. a. auch der Umformung in einen Aldehyd zugänglich machen werden. Zu solchen „stabilisierenden“ strukturellen Bedingungen dürfte vor allem die unmittelbar der Imidchloridgruppe benachbarte Doppelbindung gehören, denn hier müßte die H-Verschiebung:



zwei kumulierte Doppelbindungen erzeugen, die im allgemeinen wenig bildungsfreudig sind. Einen Hinweis darauf, daß unsere Auffassung zutreffend sein kann, fanden wir bei der Durchmusterung der Versuche von Sonn und Müller: sie stellten fest, daß ebenso wie Benzanilid-imidchlorid sich in Benzaldehyd, und Derivate des Benzanilid-imidchlorids in substituierte Benzaldehyde verwandeln lassen, das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Zimtanalid bei der Reduktion Zimtaldehyd liefert; es war uns klar, daß nicht die in vielem an aromatische Aldehyde erinnernde Natur des Zimtaldehyds hier offenbar das gleiche Verhalten bedingte, sondern die relativ große Stabilität des mit PCl_5 gebildeten ungesättigten Imidchlorids $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH:CH.C(Cl):N.C}_6\text{H}_5$.

Wir entschlossen uns daraufhin, rein aliphatische α , β -ungesättigte Säuren auf ihre Überführbarkeit in die zugehörigen Aldehyde

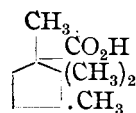
¹⁾ VI. Mitteil.: B. **63**, 3191 [1930]; VII. Mitteil.: A. Heymons, B. **65**, 320 [1932].

²⁾ B. **52**, 1927 [1919].

³⁾ J. v. Braun, F. Jostes u. A. Heymons, B. **60**, 92 [1927].

über die Imidchloride zu prüfen, und zwar verlockte uns dazu nicht allein der Wunsch, unsere Auffassung experimentell bestätigt zu sehen, sondern auch ein präparativer Gesichtspunkt: sind doch die aliphatischen α,β -ungesättigten Aldehyde heute noch ganz besonders schwer, z. T. gar nicht, zugänglich, und sie bieten ein besonderes Interesse für auf geruchs-chemischem Gebiet liegende Fragen.

Unsere ersten Versuche brachten uns allerdings eine Enttäuschung: weder die von der α -Hexensäure, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, noch die von der α -Nonensäure, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ableitbaren Imidchloride lieferten uns mit dem Dimrothschen Reagens greifbare Mengen von Aldehyden. Als wir aber feststellten, daß eine Veränderung der Imidchloride im Sinne einer Zersetzung in nachweisbarem Umfang hier nicht stattfindet (nach der Hydrolyse konnten die den Imidchloriden entsprechenden Amide zurück-isoliert werden), als wir weiterhin am Beispiel der



I.

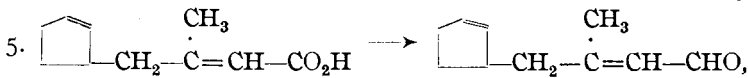
Campholsäure (I) fanden, daß auch Imidchloride $\text{R}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}$, bei denen jede der Reduktion störende Selbstzersetzung ausgeschlossen ist, der Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ widerstehen, wurde uns klar, daß lediglich die Reduktionskraft des Dimrothschen Reagens zu schwach ist, um einen Erfolg herbeizuführen, und daß man das Problem durch die Wahl eines stärkeren Reduktionsmittels wohl würde lösen können. Von diesem Gesichtspunkte aus griffen wir zu dem in der organischen Chemie noch fast ganz unberücksichtigt gebliebenem Chrom(II)-chlorid, und damit gelang es uns in der Tat, wenn auch erst nach einer längeren Reihe von Vorversuchen, an das Ziel zu kommen. Daß die leicht herstellbaren, blauen, wäßrigen CrCl_2 -Lösungen bei der Empfindlichkeit der Imidchloride gegen Wasser nicht in Frage kommen würden, war zu erwarten und ließ sich bestätigen; ungeeignet erwies sich auch auf trockenem Wege hergestelltes, in einem neutralen Lösungsmittel (in Gegenwart von gasförmigem HCl) suspendiertes CrCl_2 : das Material ist offenbar zu kompakt und besitzt eine zu geringe wirksame Oberfläche; der gleiche Übelstand der äußerst geringen Wirksamkeit haftet dem Chrom(II)-chlorid an, das man durch Suspendieren des krystallwasser-haltigen Chrom(II)-acetats in Äther, Digerieren mit HCl -haltigem Äther, Absitzenlassen des weißen Niederschlages und wiederholtes Auswaschen mit Äther bekommt. Lösen konnten wir die Aufgabe erst, als wir zu dem durch Digerieren von Chrom(II)-acetat mit ätherischer HCl erzeugten CrCl_2 -Niederschlag, ohne die Essigsäure und etwas Wasser enthaltende ätherische Flüssigkeit zu entfernen, sofort in Äther oder Benzol gelöstes Imidchlorid zusetzten. Die Umsetzung in der Richtung auf den Aldehyd erfolgt hier schnell; sie ist keine quantitative, denn die im Äther enthaltene Feuchtigkeit hydrolysiert einen Teil des Imidchlorids, bevor es der Reduktion anheimgefallen ist, so daß die Ausbeuten an Aldehyd 50 % nicht übersteigen und meist darunter bleiben; im Prinzip kann aber die Frage der Reduktion als gelöst gelten, und es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, die Bedingungen vielleicht noch zu verbessern. Das wird vielleicht allerdings auf große Schwierigkeiten stoßen, wenn für das Zustandekommen der Reduktion etwas Wasser zugegen sein muß, dank dem Umstand, daß sich primär vielleicht eine wasserhaltige komplexe Verbindung aus dem Imidchlorid, CrCl_2 und HCl bildet, die dann weiter unter CrCl_3 -Abspaltung zerfällt. Auf die Bildung einer solchen

komplexen Verbindung, an der der Stickstoff des Imidchlorid-Moleküls mitbeteiligt sein muß, weisen einige im Versuchs-Teil mitgeteilte Beobachtungen hin, und dafür spricht auch die Tatsache, daß die den Imidchloriden formal analog gebauten Säure-chloride von CrCl_2 nicht angegriffen werden.

Imidchloride aromatischer Säuren, und ebenso der Zimtsäure, die schon von SnCl_2 reduziert werden, werden natürlich von CrCl_2 auch glatt reduziert; aliphatische Imidchloride ohne benachbarte Doppelbindung (wir untersuchten die Campholsäure und die bei sehr vorsichtigem Arbeiten der Beobachtung zugängliche Hydro-zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$) dagegen nicht; in der Reduzierbarkeit machen sich also konstitutive Einflüsse geltend, die sich theoretisch noch nicht voll übersehen lassen, und deren Deutung erst nach gründlicher Klärung des Reaktionsverlaufs möglich sein wird. Die Frage ist deshalb auch von größerem Interesse, weil sich ein sehr merkwürdiger Gegensatz im Verhalten der Nitrile und der Imidchloride zeigte: gesättigte aliphatische Nitrile werden nach Stephen⁴⁾ mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ in Doppelsalze von Aldiminen ($\text{R}\cdot\text{CH}:\text{NH}$, HCl)₂, SnCl_4 ⁵⁾ verwandelt, ungesättigte Nitrile bleiben, wie wir am Beispiel des α -Nonensäurenitrils, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CN}$, feststellen konnten, von SnCl_2 unangegriffen und sind auch gegen CrCl_2 widerstandsfähig; die Verhältnisse kehren sich also den Imidchloriden gegenüber direkt um.

Ein kleiner Teil der Imidchloride $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{Cl}):\text{N}\cdot\text{R}'$ unterliegt natürlich während der CrCl_2 -Reduktion einer auf einer primären H-Verschiebung beruhenden Selbstveränderung; man kann, wie früher⁶⁾ gezeigt wurde, diese H-Verschiebung dadurch etwas eindämmen, daß man als R' einen *o*-substituierten Phenylrest wählt, und in der Tat hat sich herausgestellt, daß es zweckmäßig ist, die Imidchloride der zu den Aldehyden zu reduzierenden α,β -ungesättigten Säuren mit Hilfe der Säure-*o*-toluidide darzustellen: die Ausbeuten an Aldehyden wachsen um einige Prozente.

Die mit Hilfe der neuen Reduktions-Methode neu dargestellte und im folgenden beschriebene Reihe α,β -ungesättigter Aldehyde 1–6:

- 1) $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$,
- 2) $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$,
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(:\text{CH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(:\text{CH}_2)\cdot\text{CHO}$,
- 4) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CHO}$,
5. 
- 6) $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$,

umfaßt verhältnismäßig einfacher und verhältnismäßig komplizierter zusammengesetzte Glieder. Das einfachste (1) ist das von Curtius und Franzen⁷⁾ in grünen Blättern aufgefundene Hexen-(2)-al-(1), das sich

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1874 [1925].

⁵⁾ Eine primäre Bildung von Imidchloriden $\text{R}\cdot\text{C}(\text{Cl}):\text{NH}$ ist nach kürzlich von Hantzsch, B. **64**, 667 [1931], gemachten Feststellungen kaum anzunehmen.

⁶⁾ J. v. Braun u. H. Silbermann, B. **63**, 498 [1930].

⁷⁾ A. **390**, 89 [1912], **404**, 101 [1914].

nach unserem Verfahren ziemlich leicht bereiten läßt. Unschwer zugänglich ist auch das Nonen-(2)-al-(1) (2), das nach Curtius und Franzen vielleicht auch in grünen Blättern vorkommt, bis jetzt aber daraus noch nicht gefaßt worden ist. Es zeichnet sich gegenüber dem gesättigten Nonylaldehyd durch eine angenehmere, weniger fettige Geruchs-Nuance aus. Ein Isomeres des Zimtaldehyds stellt der Atropaaldehyd (3) dar, der im Geruch nicht an diesen erinnert, sondern mehr nach Rosen, wie Phenyl-acetaldehyd, riecht. Interessant in geruchlicher Beziehung sind namentlich das 3,7-Dimethyl-octen-(2)-al-(1) (4), das 3-Methyl-4-cyclopentenyl-buten-(2)-al-(1) (5) und das 5,9-Dimethyl-dekatrien-(2,4,8)-al-(1) (6): das erste, welches mit dem Citronellal, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, isomer ist, zeigt im Geruch eine ausgesprochene Analogie mit dem Citral $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \cdot \text{CHO}$, so daß dessen citronen-ähnliche Nuance offenbar weit mehr durch die der Aldehydgruppe benachbarte als durch die entferntere Doppelbindung bedingt ist; weniger ähnlich dem Citral ist der die gleiche Zahl von C-Atomen enthaltende und zwei in der gleichen Entfernung von der Aldehydgruppe befindliche Doppelbindungen tragende cyclopenten-haltige Aldehyd 5, dessen Geruchs-Nuance nur etwas citronen-ähnlich, wenig blumig ist, und als wenig angenehm bezeichnet werden kann; geht man aber vom Citral zu dem dreifach ungesättigten Aldehyd 6 der Zwölf-Kohlenstoff-Reihe über, so erlebt man die angenehmste Überraschung: die Verbindung, die sich leider bisher als besonders schwer zugänglich erwiesen hat, besitzt einen ungemein kräftigen, festhaftenden und lieblichen Geruch mit ausgesprochenem Maiglöckchen-Charakter, so daß ihre Synthese eine Reihe von Ausblicken auf dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen Zusammensetzung, Konstitution und Geruch eröffnet.

Wir möchten zum Schluß bemerken, daß die Aldehyde 4, 5 und 6 sterisch — wie ihre Derivate zeigen — nicht einheitlich sind, sondern Gemische von *cis*- und *trans*-Isomeren darstellen, die bei 4 und 5 durch die zu CHO benachbarte, bei 6 durch die nächstfolgende Doppelbindung bedingt sind; bei 4 und 5 rührt das daher, daß die zu ihrer Darstellung dienenden α , β -ungesättigten, β -methylierten Säuren, wie R. Kuhn und Hoffer kürzlich gezeigt haben⁸⁾, sich auf dem von uns eingeschlagenen Wege in raumisomeren *cis-trans*-Formen bilden können, bei 6, weil zum Ausgangspunkt seiner Gewinnung das aus zwei Raum-Isomeren bestehende Citral dient⁹⁾. Bei 1 und 2 tritt infolge Abwesenheit der β -ständigen Methylgruppe diese Isomerie nicht auf.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Hugo Kröper und Walter Pinkernelle).

Auf die in der Einleitung erwähnten erfolglosen Reduktionsversuche, die wir mit auf trockenem Wege bereitetem Cr(II)-chlorid und ätherischer HCl, mit in Äther gefälltem und gut ausgewaschenem CrCl₂, ferner mit Chrom(II)-acetat in Eisessig, endlich durch Anwendung von Lösungsmitteln wie Dioxan und Formamid in großer Mannig-

⁸⁾ B. 65, 651 [1932].

⁹⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß die aus gewöhnlichem Citral durch Oxydation oder aus Methyl-heptenon nach der Methode von Reformatzky darstellbare Geraniumsäure auch ein *cis-trans*-Isomeren-Gemisch darstellen dürfte. Die Frage ist unseres Wissens noch nie geprüft worden.

faltigkeit ausgeführt haben, wollen wir hier nicht näher eingehen und nur das sehr einfache Reduktionsverfahren schildern, das sich bis jetzt als das beste erwiesen hat.

Frisch dargestelltes Chrom(II)-acetat (das Doppelte der theoretischen Menge) wird mit Methanol, dann mit Äther gewaschen, die hellrote Krystallmasse 1 Stde. im mit CO₂ gefüllten, dann evakuierten Exsiccator aufbewahrt, in 2-n. bis 3-n. ätherischer HCl-Lösung, die das Doppelte der auf das Acetat berechneten Menge HCl enthält, suspendiert und in einem Rundkolben, durch den CO₂ durchgeleitet wird, turbiniert; es bildet sich dabei sehr bald ein feiner, fast farbloser Niederschlag von CrCl₂, und auch die Flüssigkeit bleibt farblos. Durch einen vorher schon befestigten Tropftrichter läßt man unter weiterem Turbinieren bei Raum-Temperatur das in Äther oder Benzol gelöste Chlorid zufließen, wobei — falls Reduktion erfolgt — das Chrom(II)-chlorid sich bald anfängt zu verfärben und nach einiger Zeit mißfarben (schokoladenbraun) wird; bei weiterem Rühren löst sich meist die Masse zu einer roten Flüssigkeit, die dann das neue komplexe Chrom(III)-Salz enthält. Nach etwa 1½ Stdn. läßt man durch den Tropftrichter verd. H₂SO₄ zufließen und treibt aus der grünen, sauren Flüssigkeit den etwa gebildeten Aldehyd mitsamt dem Äther bzw. Benzol ab. Im Rückstand bleibt durch Hydrolyse regeneriertes Säure-anilid (bzw. -o-toluidid).

Versuche mit Benzoessäure-, Zimtsäure-, Hydro-zimtsäure- und Campholsäure-Derivaten.

Benzanilid-imidchlorid und Cinnamenylanilid-imidchlorid ließen sich unter den geschilderten Bedingungen völlig glatt mit über 80% Ausbeute in Benzaldehyd bzw. Zimtaldehyd überführen; Benzoylchlorid dagegen blieb völlig unangegriffen und konnte als Benzoessäure zurückgewonnen werden. Dasselbe gilt für das Hydro-zimtsäure-chlorid. Versetzt man das Anilid oder das o-Toluidid der Hydro-zimtsäure (Schmp. des letzteren 123°; ber. N 5.86, gef. N 5.78) mit PCl₅ und wenig Benzol, so findet schon in der Kälte Auflösung des PCl₅ unter Ausstoßung von HCl-Dämpfen statt. Beim schnellen Arbeiten mit kleinen Mengen kann man, nachdem wenige Augenblicke noch auf 50° erwärmt worden ist, durch sofortiges schnelles Absaugen des Benzols und Phosphoroxychlorids im Vakuum in der Kälte, die Imidchloride in Form langsam krystallisierender, in Äther ohne Rückstand sich lösender Öle unzersetzt fassen: wir wiesen ihre Natur nach durch Hydrolyse zu den Amidinen und bei der Phenylverbindung durch Umsetzung mit Anilin (2.5 Mole) zum Amidin C₆H₅.CH₂.CH₂.C(:N.C₆H₅).NH.C₆H₅ (Schmp. 212°). Bei der CrCl₂-Reduktion konnte zwar schwacher Hydro-zimtaldehyd-Geruch des Wasserdampf-Destillats festgestellt, der Aldehyd selber aber in nachweisbarer Menge nicht gefaßt werden. Ebenso resistent bei der Reduktion erwies sich das Campholsäure-chlorid, das aus dem bei 88° schmelzenden Äthylamid mit PCl₅ resultierende N-Äthyl-imidchlorid, das unter 12 mm unzersetzt bei 125° siedet¹⁰⁾, und das von Rupe und Zänger¹¹⁾ nicht rein isolierte Phenylimidchlorid, das unter 10 mm bei 163° auch unzersetzt als farblose, dicke Flüssigkeit destilliert.

¹⁰⁾ vergl. J. v. Braun u. A. Heymons, B. 62, 409 [1929].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta 3, 272 [1920].

Hexen-(2)-al-(1).

Das Chlorid der aus Butyraldehyd und Malonsäure leicht zugänglichen α -Hexensäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}^{12)}$, liefert mit Anilin das völlig einheitliche Anilid vom Schmp. 109° (Goldberg und Linstead¹²⁾, mit *o*-Toluidin das ebenso einheitliche *o*-Toluidid (Schmp. 125° ; ber. N 6.89, gef. N 6.86). Aus dem ersteren entsteht mit PCl_5 bei kurzem Erwärmen in wenig Benzol das flüssige Phenyl-imidchlorid, das in der Kälte haltbar ist, sich aber beim Destillieren, selbst im Hochvakuum, weitgehend zersetzt, aus letzterem das viel beständigere *o*-Tolyl-imidchlorid, das unter 0.07 mm, nur einen geringen zersetzten Rückstand hinterlassend, als hellgelbe, stechend riechende Flüssigkeit bei 120° destilliert.

0.1577 g Sbst.: 0.1024 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NCl}$. Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 16.06.

Bei der Reduktion des Toly-imidchlorids in ätherischer Lösung und vorsichtigem Abäthern des angenehm nach zerquetschtem Laub riechenden Destillats läßt sich nicht vermeiden, daß sich etwas α -Hexenaldehyd mit dem Äther verflüchtigt. Das Zurückbleibende siedet, einen zähen, dunklen Rückstand hinterlassend, unter 12 mm, entsprechend den Angaben von Curtius und Franzen (l. c.), bei 45° , bei nochmaligem Auswaschen mit Soda und Rektifizieren im H_2 -Strom bei 43° . Die Ausbeute an analysenreinem Produkt beträgt 50 % d. Th., die physikalischen Daten ($d_4^{20} = 0.8491$, $n_D^{18} = 1.4462$) zeigen Übereinstimmung mit dem Natur-Aldehyd. Für das *p*-Nitrophenyl-hydrason fanden wir einen etwas höheren Schmp. (137°) als ihn Curtius und Franzen angeben, für das Semicarbazon die fast gleiche Schmelztemperatur (173°), wie sie kürzlich von Delaby und Allègre¹³⁾ für ihr auf viel umständlicherem Wege aus Acrolein, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$, über die Zwischenstufen: $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ gewonnenes Präparat angegeben worden ist¹⁴⁾.

0.0342 g Sbst.: 0.0681 g CO_2 , 0.0258 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. C 54.19, H 8.39. Gef. C 54.30, H 8.44.

Bei Anwendung des Umsetzungsproduktes des Hexensäure-anilids mit PCl_5 ist die Ausbeute an Aldehyd etwas geringer, und sie sinkt auf weniger als 10 %, wenn man mit ausgewaschenem CrCl_2 die Reduktion vornimmt. Wir möchten daran erinnern, daß er sich nach Curtius und Franzen aus Hainbuchen-Blättern, die davon am meisten enthalten, in einer Menge von nur etwa 0.5 g aus 10 kg Blattmaterial erfassen läßt.

Nonen-(2)-al-(1).

Das Chlorid der aus Önanthol und Malonsäure leicht zugänglichen α -Nonensäure, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (erhalten mit 3 Mol. SOCl_2 ; Sdp._{0.4} $70-72^\circ$) liefert mit Anilin das unter 1 mm bei $182-184^\circ$ als hellgelbes Öl siedende Anilid, das schnell erstarrt und einheitlich bei $50-51^\circ$ schmilzt.

3.325 mg Sbst.: 0.1813 ccm N (21.5° , 762 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.34.

¹²⁾ vergl. Goldberg u. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2343.

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1467 [1931].

¹⁴⁾ Dieser an sich elegante, auch für andere α,β -ungesättigte Aldehyde von Delaby u. Allègre angegebene Weg dürfte an Bequemlichkeit hinter dem von uns beschriebenen weit zurückstehen.

Es wurde mit PCl_5 in Benzol erst in der Kälte, dann kurze Zeit bei 60° umgesetzt, Benzol und Phosphoroxychlorid im Vakuum bei Raum-Temperatur abgesaugt, das ölige Imidchlorid in Äther gelöst und reduziert. Der mit Soda und H_2SO_4 gewaschene ätherische Auszug des Wasserdampf-Destillats hinterließ beim Abäthern ein angenehm riechendes, schwach gefärbtes Öl, das leicht an Bisulfit ging und mit einer über 50 % d. Th. betragenden Ausbeute farblose Blättchen einer Bisulfit-Verbindung lieferte. Der daraus regenerierte α -Nonenaldehyd siedete unter 12 mm bei 92° .

0.0317 g Subst.: 0.0891 g CO_2 , 0.0327 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 77.14, H 11.42. Gef. C 76.69, H 11.54.

Er zeigte bei der optischen Prüfung die konjugierte Lage der C: C- und C: O-Doppelbindung an:

$d_4^{21} = 0.8439$, $n_D^{15} = 1.4542$. Mol.-Refrakt. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}''$ 43.30, gef. 44.94.

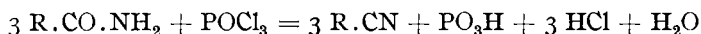
Das sich leicht bildende, gut krystallisierende *p*-Nitrophenylhydrazon schmilzt bei 109° ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 15.50. Gef. N 15.30), das Semicarbazon roh bei 160° , nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 163° .

4.013 mg Subst.: 8.940 mg CO_2 , 3.455 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. Ber. C 60.91, H 9.65. Gef. C 60.76, H 9.44.

Der Geruch des Aldehyds ist, wie in der Einleitung bemerkt, angenehmer und weniger fettig als der des Nonylaldehyds.

Um zu sehen, ob man den ungesättigten Aldehyd nach der Methode von Stephen (l. c.) erhalten kann, waren wir genötigt, aus dem Amid der Nonensäure das Nitril zu bereiten. Dies bietet, wie bei vielen ungesättigten Säuren, Schwierigkeiten, wenn man P_2O_5 oder PCl_5 als wasser-entziehende Mittel verwendet, läßt sich aber glatt durchführen, wenn man Phosphoroxychlorid in einer $\frac{1}{3}$ Mol. betragenden Menge benutzt. Die Überlegungen, die uns zur Ausarbeitung dieser präparativ ungemein vorteilhaften, nach der Totalgleichung:



verlaufenden Umsetzung geführt haben, werden wir demnächst in einem anderen Zusammenhang mitteilen und uns zunächst hier auf die Beschreibung der Umsetzung beschränken. Man suspendiert das Nonensäure-amid (Schmp. 126°) in etwas Benzol, setzt POCl_3 zu, wobei geringe Erwärmung, HCl-Entwicklung und Bildung einer klaren Flüssigkeit erfolgt, erwärmt kurze Zeit auf 60° , dampft das Benzol im Vakuum ab und unterwirft das zurückbleibende, dicke, bräunliche Öl einer langsamen Destillation im Hochvakuum, wobei unter Schäumen und Zurücklassung von Metaphosphorsäure um 80° in nahezu der berechneten Menge das fast farblose Nitril übergeht. Beim Rektifizieren destilliert es unter 12 mm bei $100-102^\circ$ in 85 % Ausbeute rein über.

0.0309 g Subst.: 2.81 ccm N (21° , 760 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. N 10.23. Gef. N 10.56.

Beim Arbeiten nach Stephen konnte, wie schon bemerkt, das vom Aldehyd ganz freie Nitril in nahezu quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden; auch beim Arbeiten mit CrCl_2 in HCl-haltigem Äther trat keine Färbung des CrCl_2 ein, das Nitril blieb auch völlig unangegriffen.

Atropaaldehyd.

Zur Darstellung des Atropasäure-chlorids kann man entweder von der Atropasäure ausgehen, sie mit 2 Molen SOCl_2 übergießen, 5 Stdn. bei Raum-Temperatur stehen lassen, wobei klare Lösung erfolgt, $\frac{1}{2}$ Stde. auf 40° erwärmen und das mit 75 % gebildete Säure-chlorid im Hochvakuum von unveränderter Säure abdestillieren (Sdp._{0.35} $87-88^\circ$), oder schneller nach Wolffenstein und Mamlock¹⁵⁾ direkt Tropasäure mit SOCl_2 in ihr Chlorid verwandeln und dieses durch Destillation in Atropasäure-chlorid überführen: die Ausbeute bleibt hier aber bei 40 %. Das mit Anilin quantitativ entstehende Anilid der Atropasäure ist einheitlich und schmilzt bei 134° .

3.768 mg Sbst.: 0.207 ccm (24° , 762 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.33.

Mit PCl_5 vermischt, verflüssigt es sich rasch; destilliert man, nachdem noch kurz auf 50° erwärmt worden ist, so färbt sich die fast farblose Flüssigkeit rot; es treten Anzeichen einer Zersetzung ein, und nur knapp die Hälfte geht, einen dunklen Rückstand hinterlassend, unter 0.3 mm um 165° über: das Destillat erweist sich aber an Chlor reicher als das erwartete Phenyl-imidchlorid; alle Erscheinungen weisen darauf hin, daß bei etwas höherer Temperatur ein Übergang von $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(:\text{CH}_2).\text{C}(\text{Cl}): \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ unter HCl -Addition in das in der Wärme unbeständige Imidchlorid $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{Cl}).\text{C}(\text{Cl}): \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ stattfindet. Wir haben infolgedessen, nachdem wir festgestellt hatten, daß das ganz in der Kälte hergestellte Imidchlorid das Ausgangs-Anilid regeneriert, also rein ist, es in dieser Form (nach der Entfernung von POCl_3 im Vakuum) verwendet.

Man erhält sowohl mit SnCl_2 als mit CrCl_2 den Atropaaldehyd; während aber im ersten Fall die Ausbeute nur wenig mehr als 5 % beträgt, erreicht sie im zweiten Fall 25–30 %. Wir haben die Versuche nur mit wenig Material durchführen können, und es mag sein, daß sie bei der Wiederholung mit größeren Mengen günstiger ausfallen werden.

Der im Geruch an den Phenyl-acetaldehyd erinnernde Atropaaldehyd siedet unter 12 mm bei 96° , besitzt die Dichte 1.0406 (also nahe dem isomeren Zimtaldehyd) und wurde in Form seines roh bei $143-145^\circ$, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 148° schmelzenden Semicarbazons analysiert.

4.215 mg Sbst.: 9.720 mg CO_2 , 2.305 mg H_2O . — 3.060 mg Sbst.: 0.5831 ccm N (24° , 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber. C 63.50, H 5.82, N 22.20. Gef. C 62.91, H 6.12, N 21.93.

5.6-Dihydro-citral.

Das 3.7-Dimethyl-octen-(2)-al-(1), für das wir den einfacheren, in der Überschrift benutzten Namen vorschlagen möchten, und das sich bei partieller Hydrierung des Citrals bekanntlich nicht bildet, da ausschließlich die der Aldehydgruppe benachbarte Doppelbindung als erste Wasserstoff aufnimmt, konnten wir mit Hilfe der dem Aldehyd entsprechenden Dihydrogeraniumsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ erhalten, deren Aufbau nach bekannten Methoden leicht vor sich ging.

¹⁵⁾ B. 41, 723 [1908].

Behandelt man das durch Hydrierung von natürlichem Methyl-heptenon gut zugängliche Isoamyl-aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, mit Zink und Brom-essigester, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung den Oxy-ester $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit fast 80 % Ausbeute. Sdp.₁₁ 131°.

0.0304 g Sbst.: 0.0740 g CO₂, 0.0296 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₃. Ber. C 66.61, H 11.19. Gef. C 66.39, H 10.90.

Die ihm entsprechende, durch KOH-Verseifung mit gleichfalls 80 % zu fassende Oxy-säure siedet als sehr zähflüssiges Öl bei 172°/11 mm.

0.0319 g Sbst.: 0.0742 g CO₂, 0.0306 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₃. Ber. C 63.77, H 10.71. Gef. C 63.44, H 10.73.

Sie geht beim 6-stdg. Erhitzen zum Sieden mit 3 Molen Essigsäureanhydrid und 0.5 Molen Na-Acetat fast quantitativ in die unter 11 mm bei 145–147° siedende Dihydro-geraniumsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, über.

0.0305 g Sbst.: 0.0790 g CO₂, 0.0284 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.64, H 10.43.

Ihr mit SOCl₂ durch 3/4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnenes Chlorid siedet, einen kleinen Rückstand hinterlassend, unter 0.15 mm bei 90° und liefert Amide von uneinheitlichem Charakter: das *o*-Toluidid siedet unter 0.1 mm bei 165–166°, erstarrt beim Reiben und schmilzt von 60–74°, das Anilid geht unter 0.3 mm bei 190–192° über, krystallisiert langsam und schmilzt dann zwischen 36° und 54° (Ber. N 5.71. Gef. N 6.06). — Mit 1 Mol. PCl₅ in Benzol liefert es das äther-lösliche Imidchlorid.

Die CrCl₂-Reduktion des Phenyl-imidchlorids ergab als mit Wasserdampf flüchtiges Produkt ein farbloses Öl von sehr angenehmem, an Citral erinnerndem Geruch, welches, kaum einen Rückstand hinterlassend, unter 12 mm bei 96–98° destillierte, die Dichte 0.8664 bei 19° besaß und eine Mol.-Refraktion zeigte, die auf die zu C:O benachbarte Doppelbindung hinwies:

$n_D^{20} = 1.4660$. Mol.-Refrakt. ber. für C₁₀H₁₈O'' 47.93, gef. 49.23.

Das Semicarbazon schmilzt nicht ganz scharf, entsprechend der sterischen Uneinheitlichkeit der Säure, bei 141–145°.

3.723 mg Sbst.: 8.550 mg CO₂, 3.270 mg H₂O. — 3.793 mg Sbst.: 0.653 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₁H₂₁ON₃. Ber. C 62.55, H 9.94, N 19.91. Gef. C 62.64, H 9.83, N 19.80.

Dieselbe Unschärfe des Schmelzpunktes zeigt das *p*-Nitrophenyl-hydraxon, das zunächst als Öl ausfällt und beim Reiben schnell zu einem orangefelben Krystallpulver wird. Schmp. 102–107°, nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist 104–109°

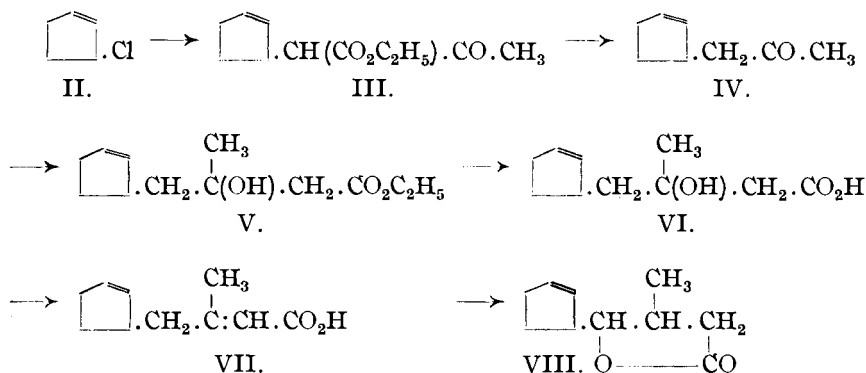
3.730 mg Sbst.: 0.472 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₆H₂₃O₂N₃. Ber. N 14.54. Gef. N 14.60.

3-Methyl-4-cyclopentenyl-buten-(2)-al-(I).

Auch die zur Darstellung dieses Aldehyds dienende ungesättigte Säure (VII) konnte durch Anwendung bekannter Methoden ohne besondere Mühe synthetisiert werden. Sie entspricht in manchen Einzelheiten ihres molekularen Aufbaues der Geraniumsäure, unterscheidet sich aber von dieser durch die Gegenwart des Ringes, was eine bemerkenswerte Verschiedenheit im

Verhalten bedingt. Der zu ihrer Gewinnung von uns benutzte Weg wird durch die Formeln II bis VII wiedergegeben:



Aus Cyclopentadien durch Sättigen seiner etwa 30-proz. Toluol-Lösung mit HCl gewonnenes Chlor-cyclopenten (II) wurde bei 0° mit etwas mehr als 1 Mol. Natracetessigester in alkohol. Lösung versetzt, über Nacht in der Kälte stehen gelassen und dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde der Ester III als schwach gelblich gefärbtes Öl von schwachem Geruch und dem Sdp.₁₆ 130° gewonnen. Ausbeute 65 %.

0.0318 g Sbst.: 0.0780 g CO₂, 0.0236 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₃. Ber. C 67.35, H 8.16. Gef. C 66.92, H 8.30.

Nach 15-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge 10-proz. wäßriger Kalilauge geht der Ester mit fast 90 % Ausbeute in das Cyclopentenyl-aceton (IV), eine unter 12 mm bei 67° siedende, stark und angenehm riechende Flüssigkeit, über.

0.0307 g Sbst.: 0.0863 g CO₂, 0.0269 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 77.42, H 9.67. Gef. C 77.20, H 9.80.

Das Semicarbazou des Ketons schmilzt bei 150°. Das durch 12-stdg. Stehen in der Kälte mit alkohol. freiem Hydroxylamin quantitativ sich bildende Oxim ist flüssig und siedet unter 0.15 mm bei 86–87°.

0.0302 g Sbst.: 2.60 ccm N (19°, 760 mm).

C₈H₁₃ON. Ber. N 10.07. Gef. N 10.06.

Mit Zink und Brom-essigester setzt sich das Keton in Benzol-Lösung sehr schnell um; nach Aufarbeitung der Reaktionsmasse erhält man den Oxy-ester V mit 75 % Ausbeute als gelbliches, schwach aber angenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₉ 151°.

0.0365 g Sbst.: 0.0913 g CO₂, 0.0307 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₃. Ber. C 67.92, H 9.43. Gef. C 68.27, H 9.41.

Die durch längeres Kochen mit wäßrig-alkohol. Alkali resultierende Oxy-säure VI spaltet beim Destillieren im Wasserstrahl-Vakuum etwas Wasser ab, im Hochvakuum (0.6 mm) geht sie ganz unzersetzt bei 170° als dickes Öl über.

0.0378 g Sbst.: 0.0902 g CO₂, 0.0337 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.22, H 9.98. Gef. C 65.07, H 9.91.

Zur Abspaltung von Wasser wurde die Säure mit Essigsäure-anhydrid (3 Mol.) und trockenem Na-Acetat (0.5 Mol) 5 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei sich in ganz kleiner Menge das Keton IV zurückbildet. Die als Hauptprodukt mit 83 % Ausbeute zu fassende β -Methyl- γ -cyclopentenyl-crotonsäure (VII), die, wie sich aus nachfolgend mitgeteilten Beobachtungen ergibt, sterisch nicht ganz einheitlich ist, ist flüssig und siedet unter 13 mm bei 160–161°; $d_4^{18.5} = 1.0336$, $n_D^{15} = 1.5082$.

0.0321 g Sbst.: 0.0852 g CO₂, 0.0247 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43. Gef. C 72.41, H 8.55.

Ihr mit SOCl₂ durch Stehen erst in der Kälte, dann kurz bei 50° erhältliches Chlorid siedet unter 0.5 mm bei 82–85°. Es setzt sich mit Alkohol um zu dem unter 13 mm bei 123° siedenden Äthylester, mit ätherischem Ammoniak zu dem Amid, das zunächst als dickes Öl resultiert, nach dem Überdestillieren im Hochvakuum, wobei es unter 0.1 mm bei 157° unzersetzt übergeht, schnell erstarrt, aber unscharf (34–41°) schmilzt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim zuerst dickölgigen Anilid: es siedet unzersetzt und analysen-rein unter 0.35 mm bei 193–195°:

0.0333 g Sbst.: 1.68 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₆H₁₉ON. Ber. N 5.81. Gef. N 5.86.

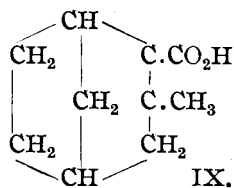
und erstarrt nach dem Überdestillieren langsam und unvollständig zu einer Krystallmasse, die nach Abpressen auf Ton unscharf bei 72–75° schmilzt. Mit Pd + H₂ in Aceton nimmt die Säure erwartungsgemäß 4 H auf: das Tetrahydroprodukt ($d_4^{20} = 0.9740$) siedet bei 150°/13 mm.

0.0341 g Sbst.: 0.0880 g CO₂, 0.0322 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.67. Gef. C 70.38, H 10.57.

Die Analogie im Bau, die zwischen der Methyl-cyclopentenyl-crotonsäure und der Geraniumsäure — insbesondere die Lage der CH₃-Gruppe und der beiden Doppelbindungen — vorhanden ist, ließ es nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß die Cyclisierung der Geraniumsäure mit H₂SO₄ sich auf VII würde übertragen lassen: sie hätte hier zur bicyclischen Säure IX führen müssen. Das ist aber nicht der Fall. Beim Stehen mit 70-proz.

H₂SO₄, die die Bildung der Cyclo-geraniumsäure herbeiführt, bleibt die Methyl-cyclopentenyl-crotonsäure, wie an Sdp., Dichte, Lichtbrechung und Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff erkannt wurde, ganz unverändert; wird konz. H₂SO₄ (10-fache Menge) benutzt, so führt 24-stdg. Stehen in der Kälte zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die nach Eingießen in Eiswasser, neben Verharzungsprodukten, mit etwas mehr als 50 % Ausbeute ein leicht in Äther gehendes, schwach gefärbtes Öl liefert. Dieses siedet nicht allzu verschieden von der Ausgangs-Säure, erstarrt aber leicht in Eis, schmilzt bei 34–36°, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 39°, ist mit der Säure isomer:



0.0374 g Sbst.: 0.0991 g CO₂, 0.0282 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.24, H 8.49. Gef. C 72.26, H 8.44.

aber in Soda unlöslich; es enthält nur eine Doppelbindung, denn es nimmt mit Pd + H₂ in Aceton-Lösung genau 2 H auf und geht in ein gleichfalls in Soda unlösliches, flüssiges Dihydroprodukt vom Sdp.₁₃ 144° über.

0.0297 g Sbst.: 0.0773 g CO₂, 0.0262 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.37, H 9.53. Gef. C 70.98, H 9.87.

In warmer Natronlauge löst es sich auf und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Dies alles weist darauf hin, daß es ein Lacton (VIII) ist, gebildet durch Verschiebung der Doppelbindung in VII aus der α , β - in die β , γ -Stellung unter dem Einfluß der H_2SO_4 und sich anschließenden Lacton-Ringschluß.

Wird das Anilid der Methyl-cyclopentenyl-crotonsäure in Benzol mit PCl_5 erst bei etwa 20° , zum Schluß kurze Zeit bei 50° , in Reaktion gebracht, und das Benzol und POCl_3 im Vakuum abgesaugt, so hinterbleibt das gebildete Phenyl-imidchlorid fast unzersetzt¹⁶; es regeneriert mit H_2O das Anilid und löst sich fast klar in Äther. Mit CrCl_2 erhält man ein N-freies, mit Wasserdampf flüchtiges Öl von einem etwas an Citral erinnernden, aber unangenehmeren Geruch, das zunächst an Bisulfit gebunden wurde (Ausbeute an Bisulfit-Verbindung etwa 60%). Durch Freimachen und Fraktionieren wurde der Methyl-cyclopentenyl-aldehyd selber (Ausbeute 30%) als farblose, bei $108-110^\circ/12$ mm siedende Flüssigkeit erhalten, die sich bei der Analyse noch als ein klein wenig verunreinigt erwies.

Das analysenreine Semicarbazon:

0.0302 g Sbst.: 0.0705 g CO_2 , 0.0222 g H_2O . — 0.0316 g Sbst.: 5.5 ccm N (17° , 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 63.77, H 8.21, N 20.29. Gef. C 63.67, H 8.23, N 20.32, schmilzt roh bei $126-131^\circ$; nach dem Umkrystallisieren aus Essigester steigt der Schmp., bleibt aber unscharf ($139-145^\circ$). Auch das *p*-Nitrophenyl-hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren ein rotes Krystallpulver darstellt, schmilzt nicht ganz scharf um 140° .

4.429 mg Sbst.: 0.578 ccm N (18° , 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.98.

Der Geruch des Aldehyds verliert auch nach dem Destillieren seine im Vergleich zum Citral unangenehme Nuance nicht. Wir möchten bemerken, daß es uns nicht möglich war, den Aldehyd auf dem oft gangbaren, auch von der Geraniensäure zum Citral führenden Wege, durch Trocken-Destillation von methyl-cyclopentenyl-crotonsäurem Calcium mit Calciumformiat, zu fassen: es tritt tiefgreifende Zersetzung ein.

Citryliden-acetaldehyd.

Das 5.9-Dimethyl-dekatrien-(2.4.8)-al-(1), welches eindeutig und kürzer als Citryliden-acetaldehyd bezeichnet werden kann, bietet, vermutlich wegen der Häufung der Doppelbindungen in seinem Molekül, bei der Isolierung Schwierigkeiten, die wir noch nicht überwunden haben, so daß die im folgenden beschriebenen Versuche noch vervollständigt werden müssen. Aus Citral und Malonsäure-monoäthylester läßt sich nach Verley¹⁶) mit 66% Ausbeute der Äthylester der Citryliden-essigsäure erhalten, der bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischem Kali die bei $158-162^\circ/0.1$ mm siedende Citryliden-essigsäure liefert¹⁷). Die Isolierung des reinen Säure-chlorids gelingt nicht in größeren Mengen in analysen-reinem Zustande, da beim Destillieren Zersetzungs-Erscheinungen auftreten. Zur

¹⁶) Bull. Soc. chim. Paris [3] **21**, 416.

¹⁷) Für ihre Synthese ist der über die sog. „Citryliden-malonsäure“ führende Weg nicht gangbar, da diese „Säure“ sich kürzlich als ein Dilacton entpuppt hat (vergl. Kuhn u. Hoffer, B. **65**, 1243 [1932]).

Darstellung des Anilids wurde daher die Säure mit 1.5 Molen SOCl_2 einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, kurz auf 30° erwärmt, das SOCl_2 bei 0.1 mm abgesaugt und der Rückstand mit Anilin umgesetzt. Das Anilid destilliert unter 0.1 mm nach einem kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines dunklen Rückstandes bei 210° als dickes, hellgelbes, zu einer unscharf schmelzenden Krystallmasse erstarrendes Öl. Ausbeute 50 %.

0.1127 g Sbst.: 5.3 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.38.

Mit PCl_5 in Benzol erhält man aus dem Anilid, ähnlich wie auf S. 280 beschrieben, das dickölige, in Äther restlos lösliche Phenyl-imidchlorid, und wenn man dieses mit CrCl_2 reduziert, mit H_2SO_4 ansäuert und mit Wasserdampf destilliert, in einer nur wenige Prozente betragenden Ausbeute ein farbloses, stark und äußerst angenehm nach Maiglöckchen riechendes Öl. Die geringe Ausbeute hängt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mit der geringen Reduzierbarkeit des Imidchlorids, sondern mit der Zersetzlichkeit des Aldehyds zusammen, denn der Rückstand der Wasserdampf-Destillation, ein etwas zähes, braunes Öl, stellt nicht, oder höchstens nur zum Teil, das Anilid der Citryliden-essigsäure dar (sein N-Gehalt ist sehr gering).

Für die genaue Festlegung des Siedepunktes des Aldehyds reichte die Menge fürs erste nicht aus. Er wurde charakterisiert durch das Semicarbazon, das sich leicht bildet und ein Isomeren-Gemisch darstellt. Durch Umkrystallisieren aus 70-proz. Holzgeist erhielten wir einen schwerer löslichen Teil, der um 125° anfang zu sintern und um 150° geschmolzen war.

0.0392 g Sbst.: 0.0950 g CO_2 , 0.0305 g H_2O . — 3.914 mg Sbst.: 0.591 ccm N (18° , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Ber. C 66.38, H 8.94, N 17.85. Gef. C 66.11, H 8.71, N 17.71.

Aus der Mutterlauge wurde mit Wasser ein leichter löslicher Teil ausgespritzt, dessen Schmp. unscharf bei $93-102^\circ$ lag.

4.596 mg Sbst.: 0.602 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Ber. N 17.85. Gef. N 17.58.

54. Julius v. Braun und Theodor Plate: Polymerisation ungesättigter Mercaptane.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1933.)

Vor einiger Zeit machten J. v. Braun und E. Hahn¹⁾ die Feststellung, daß das von A. W. Hofmann und Cahours beschriebene, aus Allyljodid und KSH gewonnene, als Allylmercaptan beschriebene Produkt gar kein Allylmercaptan darstellt, daß dieses sich vielmehr nur nach dem v. Braunschen Dithiourethan-Verfahren²⁾ rein gewinnen läßt; sie stellten weiterhin fest, daß sich dieses ungesättigte Mercaptan, im Gegensatz zu den bisher bekannten gesättigten Mercaptanen, leicht unter Polymerisation verändert; dem Allylmercaptan ähnlich verhält sich auch das Cinnamylmercaptan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$, und, wie einige Jahre später Gilman und Hewlett feststellten, das Furfurylmercaptan³⁾. Vor der Inangriff-

¹⁾ B. **59**, 1202 [1926].

²⁾ B. **35**, 3368 [1902], **42**, 4568 [1909].

³⁾ C. **1931**, I 2341.