

295. Ernst Späth und Friederike Keszler: Die Konstitution des Veilchenblätter-Aldehyds.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 30. Juli 1934.)

Seit mehreren Jahren wird zur Herstellung von Parfüms außer dem Veilchenblüten-Extrakt auch der Extrakt der grünen Veilchenblätter gewonnen, der einen intensiven, an den Saft frischer Gurken erinnernden Geruch besitzt. H. v. Soden¹⁾ war der erste, der dieses Öl beschrieben und seine Verschiedenheit vom Öl der Veilchenblüten festgestellt hat. Eine nähere Untersuchung dieses Veilchenblätteröls wurde von Walbaum und Rosenthal²⁾ durchgeführt. Sie fanden, daß der Hauptbestandteil des Veilchenblätteröls ein Aldehyd von der Formel C₉H₁₄O ist, der ein charakteristisches Semicarbazon vom Schmp. 158—159° gibt. Außerdem machte ihre Untersuchung wahrscheinlich, daß die Molekel des Aldehyds aus einer unverzweigten Kette mit 2 Doppelbindungen oder einer dreifachen Bindung besteht. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnten sie nicht fällen; auch konnte nicht ermittelt werden, an welchen Stellen die ungesättigten Bindungen sich befinden. Sie vermuteten nur, daß 2 Doppelbindungen in nicht konjugierter Stellung vorhanden sind.

9.7 g des rohen Veilchenblätteröls wurden uns von der Firma A. Maschmeijer (Amsterdam) zur Verfügung gestellt, und wir möchten auch an dieser Stelle unseren besten Dank dafür aussprechen. Das Öl wurde 2-mal fraktioniert; bei der zweiten Destillation ging die Hauptmenge zwischen 87° und 100° bei 12 mm Druck über, was der Fraktion, welche Walbaum untersuchte (82—86°/6 mm), entsprechen dürfte. Diese Fraktion war ein hellgelbgrünes Öl von überaus durchdringendem Geruch, das sich am Licht leicht nachfärbte und sicherlich nicht einheitlich war, da sich beim Destillieren deutlich Schlieren bildeten. Zur Reinigung des Aldehyds haben wir das von Walbaum und Rosenthal beschriebene Semicarbazon vom Schmp. 158—159° dargestellt, an dem unsere weiteren Untersuchungen vorgenommen wurden. Die Menge des reinen Semicarbazons betrug 5.126 g, entsprechend 3.628 g Aldehyd.

Um uns zu überzeugen, daß der Aldehyd, der dieses Semicarbazon gibt, tatsächlich der Riechstoff ist, wurde ein Teil des Semicarbazons mit HCl gespalten. Es trat dabei wieder ein stark riechender Stoff auf, der mit Semicarbazid das gleiche Semicarbazon gab.

Durch die Analyse des Semicarbazons haben wir die Richtigkeit der Bruttoformel C₉H₁₄O (Walbaum) überprüft. Da sie auf einen ungesättigten Charakter des Aldehyds schließen läßt, wurde das Semicarbazon des Aldehyds katalytisch hydriert. An mehreren Vorversuchen mit Önanthol-Semicarbazon und Citral-Semicarbazon konnten wir feststellen, daß die Doppelbindungen in der aliphatischen Kette bei 20° bei Gegenwart von Pd-Tierkohle rasch aushydrirt werden, während die Semicarbazon-Doppelbindung unter diesen Bedingungen sehr langsam, in der Wärme (50°) etwas schneller, abgesättigt wird. Diese Modellversuche waren von Wichtigkeit für die Beurteilung des ungesättigten Charakters des Riechstoffes. Bei der

¹⁾ H. v. Soden, Journ. prakt. Chem. [2] 110, 273 [1925]; vergl. W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, Journ. prakt. Chem. [2] 113, 357 [1926].

²⁾ H. Walbaum u. A. Rosenthal, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 55 [1930].

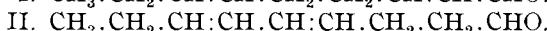
Hydrierung des Naturstoff-Semicarbazons wurden 4 H-Atome bei 20° sehr rasch aufgenommen und bei weiterer $\frac{1}{4}$ -stdg. Hydrierung keine merkliche Menge Wasserstoff mehr verbraucht. Dieser Versuch zeigte, daß im Riechstoff tatsächlich 1 dreifache Bindung oder 2 Doppelbindungen vorhanden sind, wie schon Walbaum angenommen hat. Das isolierte und gereinigte Hydrierungsprodukt erwies sich nach Schmp. und Misch-Schmp. als identisch mit *n*-Nonylaldehyd-(Pelargonaldehyd-)Semicarbazone.

Um jeden Zweifel an der Identität der beiden Semicarbazone auszuschließen, wurde aus beiden der Aldehyd zurückgewonnen und in das 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon³⁾ übergeführt. Schmp. und Misch-Schmp. dieser beiden Hydrazone waren gleich.

Über die Lage der Doppelbindungen gab uns ein Oxydations-Versuch mit Kaliumpermanganat näheren Aufschluß. Walbaum, der einen ähnlichen Versuch durchgeführt hat, konnte exakt nur Oxalsäure nachweisen und schloß nach dem Geruch auf das Vorhandensein von Essigsäure. Wir führten den Versuch in Aceton durch und konnten neben Oxalsäure durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt Bernsteinsäure identifizieren. Das Auftreten von 2 Dicarbonsäuren zeigte an, daß nicht 1 dreifache Bindung vorliegt, sondern 2 Doppelbindungen.

Die Ozonisation des Aldehyd-Semicarbazons in Chloräthyl unterrichtete uns über die Lage einer Doppelbindung. Wir haben uns vorher überzeugt, daß das verwendete Chloräthyl allein bei der Ozonisation weder Acet- oder Propionaldehyd, noch einen anderen Aldehyd in nachweisbarer Menge liefert. Bei der Zersetzung des Ozonids des Aldehyd-Semicarbazons erhielten wir ein Destillat, das beim Umsatz mit Methon Propionaldehyd-Dimethon⁴⁾ lieferte, das zur weiteren Charakterisierung in das Anhydrid⁴⁾ dieser Verbindung übergeführt wurde. Die beiden Verbindungen lieferten mit synthetischem Material keine Schmelzpunkts-Depression. Im Aldehyd ist daher die Gruppe $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}$: mit aller Sicherheit vorhanden.

Die bisher beschriebenen Abbauprodukte: Bernsteinsäure, Oxalsäure und Propionaldehyd, zeigten im Verein mit den Tatsachen, daß bei der katalytischen Hydrierung Pelargonaldehyd-Semicarbazone auftrat, und daß 2 Doppelbindungen vorliegen, daß dem Riechstoff entweder die Formel I oder II zukommen muß. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Mög-



lichkeiten ließ sich auf folgende Weise erbringen: Wir haben das Semicarbazone des Aldehyds nur solange hydriert, bis 2 H-Atome verbraucht wurden, also nur eine Doppelbindung abgesättigt war. Hierbei mußte natürlich ein Gemisch von Stoffen entstehen und zwar: das Ausgangsmaterial, Pelargonaldehyd-Semicarbazone und Semicarbazone von 2 Aldehyden mit einer Doppelbindung. Unter diesen einfach-ungesättigten Aldehyd-Semicarbazonen mußte bei Gültigkeit der Formel I das Semicarbazone des Aldehyds $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ auftreten, falls die Formel II zutraf, das Semicarbazone des Aldehyds $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ nachweisbar sein. Im ersten Fall mußte bei der Oxydation

³⁾ O. L. Brady u. G. V. Elsmie, Analyst **51**, 77 [1926]; C. **1926**, I 2610.

⁴⁾ D. Vorländer u. Mitarb., Ztschr. analyt. Chem. **77**, 241 [1929].

des Gemisches *n*-Heptylsäure (Önanthsäure) entstehen, während im zweiten Falle *n*-Valeriansäure zu erwarten war. Bei der Durchführung der Oxydation des partiell hydrierten Aldehyd-Semicarbazons in Aceton erhielten wir ein Säure-Gemisch, aus dem wir durch Vakuum-Destillation die Hauptmenge der Säuren C₅ bis C₇ abtrennten und in Form der Phenylhydrazide charakterisierten. Durch mühsame Trennung ließ sich eine Verbindung abscheiden, die nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch war mit *n*-Heptylsäure-Phenylhydrazid, dagegen mit dem anderen möglichen Phenylhydrazid, dem *n*-Valeriansäure-Phenylhydrazid, eine deutliche Schmelzpunkts-Depression ergab.

Somit erscheint also die Formel I als die Konstitution des Veilchenblätter-Aldehyds festgelegt, der sich als Nonadien-(2.6)-al-(I) erweist. Wir werden versuchen, durch eine Synthese die ermittelte Formel zu stützen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß der Veilchenblätter-Aldehyd in naher konstitutioneller Beziehung zu dem von Curtius und Franzen⁵⁾ aus den Blättern der Hainbuche und anderer Pflanzen isolierten Blätteraldehyd, dem Hexen-(2)-al-(I), steht. Man müßte nur das Ende der Kette dieses Aldehyds mit Propionaldehyd kondensiert denken, um den Veilchenblätter-Aldehyd zu erhalten. Es wäre möglich, daß die Pflanze diese Reaktion durchführen kann. Ob jedoch uns mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden diese Art der Synthese gelingen wird, müssen erst Versuche ergeben.

Beschreibung der Versuche.

Veilchenblätter-Aldehyd.

4.7 g Veilchenblätter-Extrakt (A. Maschmeijer, Amsterdam) wurden bei 15 mm Druck destilliert und dabei alles übergetrieben, was bei einer Bad-Temperatur von 100° überging. Zur Reinigung wurde neuerdings aus dem Metallbade destilliert und hierbei die Fraktion isoliert, die bei 12 mm und 87–100° sott. Ausbeute an der Hauptfraktion 3.43 g.

3.43 g des Naturstoffes wurden in Methylalkohol gelöst und mit 20% Überschuß von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat (beides in möglichst wenig Wasser gelöst) versetzt. Nach einigem Schütteln fielen weiße, glänzende Blättchen aus, die aus Methylalkohol-Wasser umgelöst wurden. Schmp. des Semicarbazons 158–159°. Ausbeute 2.126 g.

3.873 mg Sbst.: 8.755 mg CO₂, 3.150 mg H₂O (Pregl).

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. C 61.49, H 8.78. Gef. C 61.65, H 9.10.

Ferner wurden 5 g des rohen Veilchenblätter-Extraktes ohne vorherige Destillation in das Semicarbazin übergeführt und hierbei 3 g dieser Verbindung erhalten.

Die methylalkohol. Mutterlauge des Semicarbazons wurde bei 10 mm eingedampft, mit Wasser versetzt und destilliert. Dabei ging ein Öl über, das mit wenig Äther aufgenommen und im Röhrchen bei 10 mm und 45–110° (Luftbad) destilliert wurde. Dieser Anteil ist offenbar zur Semicarbazin-Bildung nicht befähigt.

0.05 g Naturstoff-Semicarbazin wurden in 250 ccm 4-proz. HCl suspendiert und mit Wasserdampf destilliert. Unter teilweiser Zersetzung ging ein Öl über, das mit Semicarbazid ein Semicarbazin lieferte, welches roh

⁵⁾ Th. Curtius u. H. Franzen, A. 390, 89 [1912], 404, 93 [1914].

bei $153-155^{\circ}$ schmolz und in der Mischprobe mit dem reinen Riechstoff Semicarbazon keine Depression ergab.

Hydrierungs-Versuche.

0.5 g Önanthaldehyd-Semicarbazon nahmen in 6 Stdn. in methylalkohol. Lösung mit Pd-Tierkohle bei 20° keinen Wasserstoff auf. Beim Versetzen mit Wasser fiel unverändertes Önanthaldehyd-Semicarbazon aus, das durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

0.5 g Önanthaldehyd-Semicarbazon nahmen in 3 Stdn. in methylalkohol. Lösung mit Pd-Tierkohle bei 50° die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt schmolz bei $73-74^{\circ}$, war also von Önanthaldehyd-Semicarbazon sicher verschieden.

0.5 g Citral-Semicarbazon wurden in Methylalkohol gelöst und mit Pd-Tierkohle bei 20° hydriert. Nach Aufnahme der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge wurde während 15 Min. kein Wasserstoff mehr verbraucht. Beim Versetzen mit Wasser fiel ein Niederschlag aus, der nach 1-maligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei $85-87^{\circ}$ schmolz. Der Schmp. des reinen *d, l*-Tetrahydro-citral-Semicarbazons⁶⁾ liegt nach v. Braun und Kaiser bei $92-93^{\circ}$.

0.250 g Semicarbazon des Veilchenblätter-Aldehyds wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0.07 g aushydrierter Pd-Tierkohle bei 26° hydriert. Aufgenommen wurden bei 753 mm Druck 61 ccm, ber. waren für 2 Doppelbindungen 63 ccm. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle aus Methylalkohol-Wasser umgelöst. Schmp. $95-96^{\circ}$. Mischprobe mit synthet. Pelargonialdehyd-Semicarbazon $95-96^{\circ}$.

Zur Sicherung der Identität wurden 0.05 g des hydrierten Veilchenblätter-Aldehyd-Semicarbazons in 250 ccm 4-proz. HCl suspendiert und überdestilliert. Das Destillat, in dem deutlich Ölropfchen zu sehen waren, wurde durch Zufügen von konz. HCl 2-*n*. salzsauer gemacht und zu einer Lösung von 0.15 g 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 2-*n*. HCl gegossen. Das hellgelbe 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon³⁾ schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser bei $102-103^{\circ}$ und gab mit dem 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon des synthet. *n*-Nonylaldehyds keine Depression.

Oxydation des Semicarbazons des Naturstoffes.

0.1 g Semicarbazon wurden in 15 ccm trocknem, gegen Kaliumpermanganat beständigem Aceton gelöst und bei $15-20^{\circ}$ unter fortwährendem Rühren mit festem Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen versetzt. Nach Aufnahme der 8 O-Atomen entsprechenden Menge wurde vom Braunstein abfiltriert, dieser mit verd. heißer KOH ausgelaugt und das Filtrat im Vakuum vom Aceton befreit. Dann wurde mit HCl angesäuert, ammoniakalisch gemacht, die Oxalsäure mit CaCl_2 -Lösung gefällt und das Filtrat salzsauer extrahiert. Der Äther-Rückstand ging bei 0.02 mm und $120-140^{\circ}$ (Luftbad) über. Schmp. nach dem Umlösen aus Äther: $186-187^{\circ}$; im Gemisch mit Bernsteinsäure trat keine Depression auf. Der Calciumoxalat-Niederschlag wurde in heißer verd. HCl gelöst, mit Äther extrahiert und der sublimierte Äther-Rückstand 1 Stde. mit 0.15 g Anilin im Metallbade auf 170° erhitzt. Nach dem Sublimieren im Hochvakuum schmolz das Produkt bei 250° und gab mit synthet. Oxalsäure-dianilid keine Depression.

⁶⁾ J. v. Braun u. W. Kaiser, B. 56, 2268 [1923].

Ozonisation.

0.2 g Semicarbazone des Naturstoffes wurden in 50 g Äthylchlorid soweit als möglich gelöst und 30 Min. mit 7-proz. Ozon bei einer Stromgeschwindigkeit von 15 l pro Stde. behandelt. Die Lösung wurde durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Nach beendigter Ozonisation wurde das Lösungsmittel bei 15–20° eingedunstet und der Rückstand in 200 ccm Wasser eingetragen, in dem sich 0.2 g Zinkstaub und Spuren von Silbernitrat und Hydrochinon⁷⁾ befanden. Dann wurde in eine wäßrige konz. Methon-Lösung überdestilliert, die ausgeschiedenen Krystalle nach 3-tägigem Stehen abgesaugt und der Niederschlag bei 0.02 mm und 120–130° sublimiert. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther schmolz die Dimethon-Verbindung des Propionaldehyds bei 148° und gab mit synthet. Propional-dimethon keine Depression. Zur Umwandlung in das Anhydrid wurden 0.05 g der Dimethon-Verbindung mit 1 ccm Essigsäure-anhydrid 6 Std. im Wasserbade erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand bei 0.015 mm und 130–140° destilliert. Der Schmp. lag nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 137–138°; mit synthet. Propional-dimethon-anhydrid war keine Depression zu beobachten.

Partielle Hydrierung und Oxydation.

0.6 g Semicarbazone des Veilchenblätter-Aldehyds wurden in Methylalkohol gelöst und mit etwa 0.04 g Pd-Tierkohle bei 21° und 748 mm Druck hydriert, bis die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff (75 ccm) aufgenommen worden war. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert und der Methylalkohol im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 ccm trockenem, gegen Kaliumpermanganat beständigem Aceton gelöst und unter fortwährendem Rühren nach und nach mit soviel festem Kaliumpermanganat versetzt, als 4 O-Atomen entsprach. Der Braunstein wurde nach beendigter Oxydation abfiltriert und mit heißer, verd. KOH ausgelaugt. Nachdem das Filtrat im Vakuum vom Aceton befreit worden war, fiel eine bedeutende Menge des Ausgangsmaterials aus, die abfiltriert wurde. Um noch etwa vorhandene indifferente Stoffe abzutrennen, wurde alkalisch ausgeäthert und einige ccm der alkalisch-wäßrigen Lösung überdestilliert. Dann wurde die Lösung salzsauer destilliert und das Destillat einige Std. mit Äther extrahiert. Hierauf destillierten wir den Äther-Rückstand und isolierten jene Fraktion, die bei 10 mm zwischen 100–130° überging. Ausbeute an dieser Fraktion: 0.062 g. Die gesamte Menge wurde im evakuierten Röhrchen mit 0.12 g Phenyl-hydrazin 12 Std. auf 100° erhitzt. Nachher wurde überschüssiges Phenyl-hydrazin abdestilliert; der Rückstand ging bei 0.015 mm und 140–160° über. Das Phenyl-hydrazid-Gemisch wurde mehrmals destilliert und aus Äther-Petroläther, zum Schluß aus Methylalkohol-Wasser, umgelöst. Aus dieser letzten Mutterlauge fiel nach einigem Stehen eine beträchtliche Menge weißer Krystalle aus, die nach neuerlicher Destillation bei 98–99.5° schmolzen. Der Misch-Schmp. mit *n*-Heptylsäure-Phenyl-hydrazid lag bei 99–101°, mit *n*-Valeriansäure-Phenyl-hydrazid bei 90–93°.

Schließlich haben wir noch das Pelargonsäure-Phenyl-hydrazid dargestellt, das bei 104–105° schmolz; es gab mit synthet. *n*-Heptylsäure-Phenyl-hydrazid deutliche Schmelzpunkts-Depression.

⁷⁾ F. C. Whitmore u. J. M. Church, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3710 [1932].