

WILHELM TREIBS und RALF HELBIG

## Synthesen mit Dicarbonsäuren, XXVI<sup>1)</sup>

## Dialdehyde aus Dibrom-dicarbonsäuren nach Curtius<sup>2)</sup>

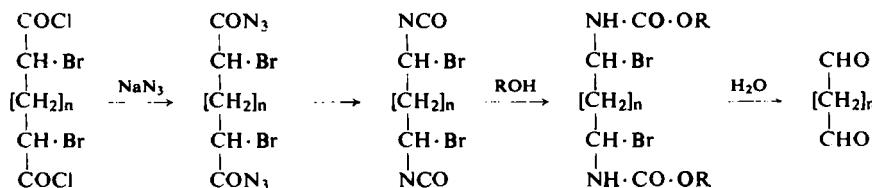
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig  
(Eingegangen am 13. März 1959)

$\alpha, \alpha'$ -Alkandaldehyde wurden durch Abbau von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäuren nach CURTIUS erhalten. Aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-korksäure bzw.  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-azelainsäure entstanden unter geeigneten Bedingungen 1-Formyl-cyclopenten-(1) bzw. -cyclohexen-(1).

Für Alkandialdehyde als äußerst reaktionsfähige bifunktionelle Verbindungen finden sich in der Literatur zwar viele Darstellungsverfahren, von denen jedoch nur wenige für präparative Gewinnung, insbesondere längerkettiger Vertreter, geeignet sind. Wir untersuchten daher ihre Gewinnungsmöglichkeit durch Abbau der leicht zugänglichen  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäuren nach CURTIUS.

W. M. RODIONOW und Mitarbeiter<sup>3)</sup> stellten zwar Aldehyde durch Hofmannschen Abbau von  $\alpha$ -Brom-fettsäuren dar, wobei die Ausbeute mit wachsender Kettenlänge erheblich abnahm, erhielten durch das gleiche Verfahren jedoch aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäure keinen Succindialdehyd. J. v. BRAUN<sup>4)</sup> beschrieb die Gewinnung von Önanthaldehyd, 4-Phenylbutyraldehyd, M. S. NEWMAN<sup>5)</sup> von n-Capronaldehyd und n-Pentadecanal in ziemlich guten Ausbeuten aus den entsprechenden  $\alpha$ -Brom-fettsäuren.

Der CURTIUSsche Abbau der  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom dicarbonsäuren zu den hochempfindlichen Dialdehyden setzte sehr milde Reaktionsbedingungen voraus, um Sekundärreaktionen zu vermeiden. Wir nahmen ihn über die Reaktionsfolge  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-alkandicarbonsäure-dichlorid, -diazid, -diisocyanat, -diurethan *ohne Isolierung dieser Zwischenstufen* vor.



Die *Diazide* wurden aus den  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäure-dichloriden nach H. RATZ<sup>6)</sup> mittels wässriger Natriumazidlösung, jedoch unter Verwendung von Dimethylanilin-hydrochlorid statt Dimethylanilin als Katalysator hergestellt, da die freie Base aus den

<sup>11</sup>) XXV. Mitteil.: H. WALTHER und G. ZIMMERMANN, Chem. Ber. 91, 630 [1958].

<sup>2)</sup> R. HELBIG, *Dissertat.* Univ. Leipzig 1958.

<sup>3)</sup> Shurnal Obschitschei Chimii (J. allg. Chem.) 23, 1842 [1953].

4) Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 218 [1934].

<sup>6)</sup> DYNAMIT AG., Troisdorf. Dtsch. Bundes-Pat. 845 507; C. 1953, 445.

••• DYNAMIT AG., HÜLSGOTT, Dtsch. Bundes-Pat. 845 507, v. 1955, 44.

$\alpha$ -Brom-carbonsäurechloriden Bromwasserstoff abspaltete. Die Zersetzung ihrer Benzol-Lösung durch Erwärmung führte, wohl infolge Polymerisation der Diisocyanate, zu Harzen. Wir fügten daher Methanol hinzu, um die Diisocyanate als Diurethane zu stabilisieren, wobei 45–65% d. Th. an Stickstoff entbunden wurden. Die Diurethane, die trotz vieler Bemühungen infolge partieller Bromwasserstoffabspaltung nicht rein erhalten werden konnten, wurden durch Einwirkung von Wasser in die Dialdehyde übergeführt.

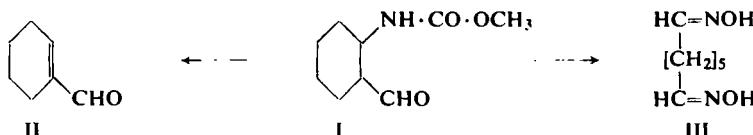
Zunächst zersetzen wir als Modellsubstanz  *$\alpha$ -Brom-adipinsäure- $\alpha'$ -methylester- $\alpha$ -azid* unter Zusatz einer wäßrig-methanolischen salzauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin, wodurch der *4-Formyl-buttersäure-methylester* als 2,4-Dinitrophenylhydrazone stabilisiert wurde (65% d. Th.).

Auf die gleiche Art entstanden aus den *Diaziden der  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure, -pimelinsäure und -sebacinsäure* die Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone des *Succindialdehyds* (9% d. Th.), des *Glutardialdehyds* (15% d. Th.) und des *Korkdialdehyds* (43% d. Th.), nicht aber die des Adipin- und Pimelindialdehyds.

Die Isolierung der freien Dialdehyde wurde durch ihre Neigung zur Polymerisation und Autoxydation sehr erschwert. Glutardialdehyd wurde bei der Verseifung der Methanol-Lösung des  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-pimelinsäure-diurethans mit Wasser vollständig polymer erhalten, konnte aber durch vorsichtige Destillation depolymerisiert werden. Korkdialdehyd wurde am besten durch Wasserdampfdestillation der verseiften Lösung des  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure-diurethans dargestellt.

Die Schmelzpunkte der Derivate der Dialdehyde lagen zum Teil erheblich höher als in der Literatur angegeben.

Während die Zersetzung des  *$\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-azelainsäure-diazids* nach dem gleichen Verfahren mißlang, wurde bei Gegenwart von Calciumcarbonat eine weiße Substanz erhalten, die fuchsin schweflige Säure rötete, Fehlingsche Lösung reduzierte und durch verdünnte Säuren leicht in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Methanol und 1-Formyl-cyclohexen-(1) (II) zerlegt wurde. Diese Verseifungsprodukte und die Mikroanalyse sprechen für *N-[2-Formyl-cyclohexyl-(1)]-methylurethan* (I). Beim Versetzen von I mit Hydroxylamin-hydrochlorid entstand unter Ringsprengung *Pimelindialdehyd-dioxim* (III).



Bei der gleichen Behandlung vom  *$\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-korksäure-diazid* wurde *N-[2-Formyl-cyclopentyl-(1)]-methylurethan* erhalten, das sich analog in 1-Formyl-cyclopenten-(1) bzw. in *Adipindialdehyd-dioxim* überführen ließ.

Diese spontanen Cyclisierungen sind aus der großen Bildungstendenz des Fünf- und Sechsringes zu erklären und konnten bei anderen  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäure-diaziden nicht verwirklicht werden.

Der beschriebene Abbau ist für die präparative Gewinnung des Korkdialdehyds und wohl auch höherer Paraffindialdehyde aus den entsprechenden Alkandicarbon-

säuren geeignet und dürfte die einfachste Darstellungsmethode des 1-Formyl-cyclohexens-(1) sein.

Den LEUNA-WERKEN, in deren Laboratorien die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt wurden, danken wir für großzügige Unterstützung. Die Analysen wurden in der Analytischen Abteilung der Leuna-Werke nach dem Halbmikroverfahren ausgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Durchführung des Curtiusschen Abbaus

A. 1. *a,a'-Dibrom-alkandicarbonsäure-dichloride*: Zur siedenden Lösung des aus 0.4 Mol *Alkandicarbonsäure* und 140 ccm reinem Thionylchlorid dargestellten Dichlorids wurden unter Belichtung 0.88 Mol Brom gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und der restliche Bromwasserstoff mit trockener Luft ausgeblasen.

2. *a-Brom-adipinsäure-a'-methylester-a-chlorid* wurde analog aus dem *Adipinsäure-monomethylester* erhalten.

B. 1. *a,a'-Dibrom-alkandicarbonsäure-diazid*: Zur Lösung des rohen *a,a'-Dibrom-dicarbonsäure-dichlorids* in 600 ccm Benzol wurden unter Rühren bei +3° 16 ccm einer konz. Dimethylanilin-hydrochlorid-Lösung und danach eine filtrierte Lösung von 80 g 65-proz. technischen *Natriumazid* (0.8 Mol) in 240 ccm Wasser so zugegeben, daß +5° nicht überschritten wurden, wobei etwas Stickstoffwasserstoffsäure frei wurde (Abzug!). Die abgetrennte Benzolphase wurde mit Wasser, 5-proz. Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Die Lösung ist im Eisschrank einige Stunden haltbar.

2. *a-Brom-adipinsäure-a'-methylester-a-azid* wurde analog aus *a-Brom-adipinsäure-a'-methylester-a-chlorid* erhalten.

C. 1. *Zersetzung der Azide*: Die Lösung des Diazids wurde mit 400 ccm Methanol unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Einsetzen der Reaktion wurde die Heizung entfernt, evtl. gekühlt und gegen Ende der Reaktion erneut 15 Min. zum Sieden erhitzt. Der entwickelte Stickstoff wurde in einem Azotometer aufgefangen (45–65 % d. Th.).

2. *4-Formyl-buttersäure-methylester*: Die Lösung des *a-Brom-adipinsäure-a'-methylester-a-azids* aus 32 g Adipinsäure-monomethylester wurde mit 240 ccm Methanol erwärmt (65 % d. Th. Stickstoff), mit 400 ccm Wasser 10 Min. geschüttelt, säurefrei gewaschen und getrocknet. Nach zweimaliger Destillation des Lösungsmittelrückstands i. Vak. siedete der Esteraldehyd bei 62–65°/1 Torr;  $n_D^{21}$  1.4255. Ausb. 9.5–11.5 g.

2.4-Dinitrophenylhydrazone: a) Durch Schütteln des Esteraldehyds mit einer wäßrigen methanolischen Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid.

b) Durch 1stdg. Kochen der aus 8 g Adipinsäure-monomethylester hergestellten Lösung des *a-Brom-adipinsäure-a'-monomethylester-a-azids* mit einer Lösung von 10 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm konz. Salzsäure, 100 ccm Wasser und 200 ccm Methanol.

Aus Äthanol gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 107–108°.

$C_{12}H_{14}N_4O_6$  (310.3) Ber. N 18.06 Gef. N 17.94

*Semicarbazone*: Schmp. 158–159° (aus Äthanol).

*Succindialdehyd-bis-2.4-dinitrophenylhydrazone*: Durch Zutropfen der Lösung des *a,a'-Dibrom-adipinsäure-diazids* aus 14 g Adipinsäure zur siedenden Lösung von 20 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 150 ccm konz. Salzsäure und 750 ccm Methanol. Ausscheidung von 4.4 g unreinem 2.4-Dinitrophenylhydrazone als gelbbraunes Pulver, das nicht weiter verarbeitet wurde.

**Glutardialdehyd:** Die Lösung des *a,a'-Dibromdiazids* aus 80 g *Pimelinsäure* wurde wie unter C. I. mit 500 ccm Methanol zersetzt und danach mit 300 ccm Wasser 10 Min. geschüttelt. Der Lösungsmittelrückstand der abgetrennten getrockneten Benzolphase wurde aus einem Metallbad i. Vak. unter Stickstoff zweimal destilliert, wobei 6.4 g *Glutardialdehyd* bei 60–61°/1 Torr ( $n_D^{20}$  1.4758) übergingen.

**Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon:** Durch Zutropfen der Lösung des *a,a'-Dibrom-pimelinsäure-diazids* aus 16 g *Pimelinsäure* zur siedenden Lösung von 20 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 150 ccm konz. Salzsäure und 750 ccm Methanol. Nach Äthanolextraktion im Soxhlet gelbes, unlösliches Kristallpulver vom Schmp. 186–187°.

$C_{17}H_{16}N_8O_8$  (460.4) Ber. N 24.34 Gef. N 24.24

**Korkdialdehyd:** Die Lösung des *a,a'-Dibrom-sebacinsäure-diazids* aus 40 g *Sebacinsäure* wurde wie unter C. I. in 200 ccm Methanol zersetzt, mit 40 g gefälltem Calciumcarbonat und nach Filtrieren mit 300 ccm Wasser 5 Min. geschüttelt. Nach restlosem Entfernen des Benzols bei 40–50° i. Vak. wurde der *Korkdialdehyd* mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ammoniumsulfat gesättigt und viermal mit Äther extrahiert. Sdp.<sub>3</sub> 96–98°,  $n_D^{20}$  1.4439. Ausb. 3.4 g.

**Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon:** Schmp. 167–169° (aus Äthanol).

**Dioxim:** Aus dem Wasserdampfdestillat mit Hydroxylamin-hydrochlorid. Kristalle aus Alkohol, Schmp. 155–156°.

$C_8H_{16}N_2O_2$  (172.2) Ber. N 16.27 O 18.58 Gef. N 16.16 O 18.66

**N-[2-Formyl-cyclohexyl-(1)]-methylurethan (I):** Die aus 38 g *Azelainsäure* hergestellte Lösung des *a,a'-Dibrom-azelainsäure-diazids* wurde, wie oben beschrieben, mit 200 ccm Methanol in Gegenwart von 40 g gefälltem Calciumcarbonat zersetzt. Die heiße Lösung wurde filtriert. Über Nacht kristallisierten 20–22 g *I* aus. Aus Benzol Schmp. 106–107°.

$C_9H_9NO_3$  (149.2) Ber. C 58.36 H 8.16 N 7.56 O 25.91  
Gef. C 58.44 H 8.51 N 8.21 O 25.89

**1-Formyl-cyclohexen-(1) (II):** 20 g *I* wurden mit 80 ccm 5-proz. Schwefelsäure 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. *I* wurde mit Wasserdampf überdestilliert und in Äther aufgenommen. Sdp. 178–181°, Sdp.<sub>11</sub> 63°;  $n_D^{21}$  1.4917. Ausb. 5.2 g.

**Oxim:** Aus dem Wasserdampfdestillat mit Hydroxylamin-hydrochlorid. Aus Methanol/Wasser (1:1) Blättchen, aus Petroläther Prismen vom Schmp. 98–99° (Misch-Schmp.).

$C_7H_{11}NO$  (125.2) Ber. N 11.19 Gef. N 10.92

**Semicarbazon:** Durch Schütteln von *II* mit einer wäbr. Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid. Aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 212–214° (Zers.).

**2,4-Dinitrophenylhydrazon:** Durch Schütteln von *II* mit einer wäßrig-methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid. Aus Alkohol rote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 205–206°.

$C_{13}H_{14}N_4O_4$  (290.3) Ber. N 19.30 Gef. N 19.20

**Pimelindialdehyd dioxim (III):** 20 g *I*, gelöst in heißem Wasser, wurden mit 20 g Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt. Über Nacht kristallisierten 4.9 g *Pimelindialdehyd-dioxim*. Aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 159–160° (Misch-Schmp.).

$C_7H_{14}N_2O_2$  (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 N 17.71 O 20.23  
Gef. C 53.00 H 9.07 N 17.62 O 20.16

*Pimelindialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazone:* I wurde mit einer wäßrig-methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid geschüttelt. Gelbes Kristallpulver vom Schmp. 180–181° (zweimal aus sehr viel Alkohol umkristallisiert).

$C_{19}H_{20}N_8O_8$  (488.4) Ber. N 22.94 Gef. N 22.57

*N-[2-Formyl-cyclopentyl-(1)]-methylurethan:* Die aus 35 g Korksäure hergestellte Lösung des *a,a'-Dibrom-korksäure-diazids* wurde, wie bei I beschrieben, behandelt. Ausb. 22 g des Urethans.

*1-Formyl-cyclopenten-(1):* 20 g des Urethans wurden mit 80 ccm 1-proz. Schwefelsäure 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. *1-Formyl-cyclopenten-(1)* wurde mit Wasserdampf überdestilliert und in Äther aufgenommen. Sdp. 146–149°, Sdp.<sub>21</sub> 50–52°, Schmp. –31 bis –30°;  $n_D^{20}$  1.4856. Ausb. 2 g.

*Semicarbazone:* Schmp. 207–208° (Zers.) (Misch-Schmp.).

*2,4-Dinitrophenylhydrazone:* Rote Kristalle vom Schmp. 207–208° (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_4O_4$  (276.3) Ber. N 20.28 Gef. N 19.82

*Adipindialdehyd-dioxim:* Die Lösung von 20 g *N-[2-Formyl-cyclopentyl-(1)]-methylurethan* in 100 ccm Methanol wurde mit 20 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 100 ccm Wasser versetzt. Über Nacht kristallisierten 4 g *Adipindialdehyd-dioxim*. Aus Eisessig/Wasser (1:1) Kristalle vom Schmp. 173–174°.

$C_6H_{12}N_2O_2$  (144.2) Ber. N 19.43 O 22.20 Gef. N 19.09 O 22.34

*Adipindialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazone:* Analog dem Pimelindialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazone. Die Reinigung erfolgte durch Alkoholextraktion im Soxhlet. Gelbes Kristallpulver vom Schmp. 222–223°.

$C_{18}H_{18}N_8O_8$  (474.4) Ber. N 23.62 O 26.98 Gef. N 23.44 O 27.08