

Die erwähnten Operationen wurden im hiesigen Laboratorium stets im Gange der Analyse ausgeführt, so daß eine gewisse Gewähr dafür vorhanden ist, daß die Magnesiastäbchen bei den unter diesen Bedingungen vorhandenen Quantitäten brauchbar sind.

Ein Magnesiastäbchen von der angegebenen Länge wird sich auf etwa 1—1½ Pfennig stellen. Die Ersparnis für den Praktikanten gegenüber dem Platindraht wird also nicht unbeträchtlich sein, zumal letzterer bekanntlich ebenfalls stark dem Verbrauch unterliegt.

Endlich sei erwähnt, daß für Flammenfärbungen in der Vorlesung sich etwas dickere Stäbchen mit schaufelartigem Ansatz gut bewährt haben; diese eignen sich auch an Stelle von Platinlöffeln, -ringen usw. zur Erzeugung von Natriumflammen bei optischen Arbeiten.

Straßburg, im Januar 1912.

### 50. J. v. Braun und O. Kruber: Synthesen in der fettaromatischen Reihe. III.

(Amidosäuren, Nitroverbindungen, Aldehyde.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Januar 1912.)

In der II. Abhandlung über fettaromatische<sup>1)</sup> Synthesen haben wir die Reihe von Alkoholen  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_x \cdot OH$ , vom Phenylbutylalkohol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot OH$ , bis zum Phenylheptylalkohol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot OH$ , herauf beschrieben und die bemerkenswerte Tatsache hervorgehoben, daß der bei den niederen Gliedern sehr intensive Geruch mit zunehmender Länge der Polymethylenkette ganz sukzessive abnimmt, und daß zugleich die Qualität des Geruches sehr deutliche Oszillationen zeigt. Da bei Aldehyden die Geruchseigenschaften im allgemeinen in noch viel stärkerem Maße als bei den zugehörigen Alkoholen zutage treten, so schien es uns bei der Fortführung unserer synthetischen Versuche in der fettaromatischen Reihe, von der wir einigen Anschluß über die noch rätselhaften Zusammenhänge zwischen Konstitution und Geruch erwarten, in erster Linie geboten, die den fettaromatischen Alkoholen entsprechenden Aldehyde zu isolieren und auch hier den Veränderungen des Geruchs bei variierender Länge der Kohlenstoffkette nachzugehen.

Wir zweifelten nicht daran, daß von den vielen, in früherer und neuerer Zeit für die Aldehydgewinnung ausgearbeiteten Methoden irgend eine sich bequem würde anwenden lassen und die gewünschten

<sup>1)</sup> B. 44, 2868 [1911].

Verbindungen in greifbarer Menge liefern. In dieser Erwartung sahen wir uns aber getäuscht. Wir sind, nachdem wir die meisten dieser Methoden geprüft haben, zur Überzeugung gekommen, daß mit ihnen in der fettaromatischen Reihe nicht viel anzufangen sei, und konnten unser Ziel erst erreichen, als wir eine in Vergessenheit geratene Beobachtung Konowaloffs über die Bildung von Aldoximen aus primären Nitroverbindungen<sup>1)</sup> aufgriffen: wie die Dinitroverbindungen der Fettreihe, die parallel mit den fettaromatischen Verbindungen von uns untersucht wurden, über die aber aus äußeren Gründen bereits kurz berichtet worden ist<sup>2)</sup>, lassen sich auch Nitroverbindungen von der Formel  $C_6H_5.(CH_2)_x.NO_2$  unter geeigneten Bedingungen recht bequem über die Oxime  $C_6H_5.(CH_2)_{x-1}.CH:N.OH$  in die Aldehyde  $C_6H_5.(CH_2)_{x-1}.CHO$  überführen, und so konnten wir endlich die sämtlichen Glieder dieser Reihe vom Hydrozimaldehyd  $C_6H_5.(CH_2)_2.CHO$  bis zum Phenylönanthol  $C_6H_5.(CH_2)_6.CHO$  herauf isolieren. — Um das im Folgenden wiedergegebene experimentelle Material übersichtlicher zu gliedern, schicken wir dem Hauptkapitel (III), in dem wir die Gewinnung und Eigenschaften der fettaromatischen Aldehyde schildern, einen Abschnitt (II) voraus, in welchem in Kürze alle unsere ohne Erfolg verlaufenen Darstellungsversuche beschrieben werden, und diesem geht endlich noch ein Abschnitt (I) voran mit der Beschreibung zweier zur  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure  $C_6H_5.(CH_2)_2.CH(NH_2).CO_2H$  homologer Aminosäuren, die wir — und zwar auch ohne besonderen Erfolg — versucht haben, durch Abbau in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde zu verwandeln.

#### I. Die zwei höheren Homologen der $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure.

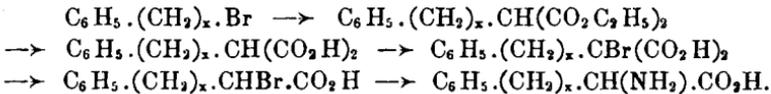
Von den fettaromatischen  $\alpha$ -Aminosäuren mit einer unverzweigten Kohlenstoffkette ist bis jetzt außer dem Phenylalanin,  $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ , nur die  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -phenylbuttersäure,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$ , bekannt, welche von Knoop und Hoessli<sup>3)</sup> aus Phenyl- $\alpha$ -ketobuttersäure  $C_6H_5.(CH_2)_2.CO.CO_2H$  durch Oximierung und Reduktion und von E. Fischer und W. Schmitz<sup>4)</sup> aus  $\beta$ -Bromäthylbenzol  $C_6H_5.(CH_2)_2.Br$  durch Kondensation mit Malonester, Verseifung, Bromierung, Kohlensäure-Abspaltung und Behandlung der  $\alpha$ -Bromphenylbuttersäure  $C_6H_5.(CH_2)_2.CHBr.CO_2H$  mit Ammoniak<sup>5)</sup> gewonnen worden ist.

<sup>1)</sup> C. 1899, I, 597, 1074.    <sup>2)</sup> B. 44, 2526 [1911].

<sup>3)</sup> B. 39, 1477 [1906].    <sup>4)</sup> B. 39, 2208 [1906].

<sup>5)</sup> Vergl. weiter unten die schematische Darstellung in Formeln.

Für die Darstellung der Homologen der Phenylaminobuttersäure stand uns, da ihre Synthese über die Aldehyde natürlich nicht in Betracht kam, entweder der Weg über die  $\alpha$ -gebromten Homologen der Phenylbuttersäure oder der Weg über die entsprechenden Ketonsäuren zur Verfügung. Wie demnächst gezeigt werden wird, sind zwar die letzteren unter richtigen Versuchsbedingungen ohne allzu große Schwierigkeiten zu erhalten, und wir zweifeln nicht, daß sie sich ganz entsprechend der Phenylketobuttersäure in  $\alpha$ -Aminosäuren werden überführen lassen. Nachdem wir indessen schon früher durch gelegentliche kleine Versuche festgestellt hatten, daß die  $\alpha$ -gebromten Säuren der fettaromatischen Reihe sich recht glatt gewinnen lassen, haben wir uns fürs erste ihrer allein als Ausgangsmaterial bedient. Dabei fanden wir, daß diese gebromten Säuren — ganz entsprechend der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionsäure von E. Fischer<sup>1)</sup> — sich besser aus den mit Hilfe von Malonester zugänglichen Dicarbonsäuren als aus den früher von uns beschriebenen Monocarbonsäuren darstellen lassen, so daß sich das folgende Schema für die Synthese einer Aminosäure  $C_6H_5.(CH_2)_x.CH(NH_2).CO_2H$  ergibt:



Phenylpropylbromid,  $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ , lieferte so Phenyl-amino-valeriansäure,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$ , Phenylbutylbromid  $C_6H_5.(CH_2)_4.Br$  Phenyl-amino-capronsäure,  $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(NH_2).CO_2H$  (mit rund 50% Ausbeute), und zweifellos werden die von uns kürzlich zugänglich gemachten höheren Bromide sich ebensogut für die Synthese der Homologen der Phenyl-amino-capronsäure eignen. Wir haben uns fürs erste mit der Synthese der zwei erwähnten Glieder dieser Reihe begnügt, nachdem sich gezeigt hat, daß unser momentanes Hauptziel — eine bequeme Darstellung der Aldehyde — sich mit ihrer Hilfe nicht erreichen ließ.

7-Phenylpropyl-malonsäure-diäthylester,  
 $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$ .

Wird Phenylpropylbromid (1 Mol.) zu einer alkoholischen Lösung von  $1\frac{1}{2}$  At. Natrium und  $1\frac{1}{2}$  Mol. frisch destilliertem Malonester zugesetzt und der Kolben auf dem Wasserbad vorsichtig angewärmt, so setzt sehr bald eine stürmische Reaktion ein, und das meiste Brom scheidet sich in kurzer Zeit als Bromnatrium ab. Um die Umsetzung zu Ende zu führen, erwärmt man noch sechs Stunden auf dem siedenden

<sup>1)</sup> B. 37, 3062 [1904].

den Wasserbade, setzt reichlich Wasser zu, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert im Vakuum. Nach einem aus unverbrauchtem Malonester bestehenden Vorlauf destilliert bei 180—196° (13 mm) eine wesentlich aus  $\gamma$ -Phenylpropyl-malonsäure-diäthylester bestehende Fraktion, während ein geringer, höher siedender Rückstand im Kolben zurückbleibt. Beim nochmaligen Fraktionieren geht der substituierte Malonester im wesentlichen bei 189—194° (13 mm) als farbloses, fast geruchloses, auch beim längeren Abkühlen nicht fest werdendes Öl über.

0.1862 g Sbst.: 0.4684 g CO<sub>2</sub>, 0.1330 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.06, H 7.88.

Gef. » 68.60, » 7.98.

Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

$\gamma$ -Phenylpropyl-malonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man den Ester mit der doppelten Gewichtsmenge wäßriger Kalilauge vom spez. Gewicht 1.35 unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und häufig umschüttelt. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden ist die Verseifung beendet; man kühlt gut ab, übersättigt mit 20-prozentiger Salzsäure, nimmt die als gelbes Öl ausfallende substituierte Malonsäure mit Äther auf und läßt nach dem Verdunsten des Äthers in der Kälte stehen. Dabei erstarrt sie vollständig zu einer weißen Krystallmasse, die außer in Ligroin sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst und durch einmaliges Lösen in wenig heißem Benzol und Ausfällen mit Petroläther analysenrein gewonnen werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

0.2054 g Sbst.: 0.4896 g CO<sub>2</sub>, 0.1180 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.86, H 6.30.

Gef. » 65.01, » 6.40.

Daß der Säure die oben angenommene Struktur zukommt, die Malonester-Kondensation demnach beim Phenylpropylbromid ganz normal verläuft, konnte zunächst dadurch gezeigt werden, daß die Verbindung beim schnellen Überdestillieren im Vakuum unter Kohlensäure-Abspaltung glatt in die bei 57° schmelzende  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H, überging (Mischprobe); ferner folgt dies auch daraus, daß der aus ihr über die Phenylamidovaleriansäure erhaltene Aldehyd (vergl. Abschnitt II) sich mit dem aus Phenylnitrobutan (Abschnitt III) gewonnenen  $\gamma$ -Phenyl-butyraldehyd,



identisch erwies.

$\gamma$ -Phenylpropyl- $\alpha$ -brom-malonsäure,  
 $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CBr(CO_2H)_2$ ,

entsteht — entsprechend den von Fischer dargestellten gebromten Malonsäuren —, wenn die Phenylpropylmalonsäure in der 10-fachen Menge reinen Äthers gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol. Brom versetzt wird. Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes setzt sofort die Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Nach einstündigem Stehen wird Wasser und zur Entfernung des unverbrauchten Broms etwas schweflige Säure zugesetzt und die nach Verdampfen des Äthers in farbloser Form zurückbleibende gebromte Säure aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 135—136°.

0.1706 g Subst.: 0.1052 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_4Br$ . Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.30.

Die Ausbeute an der analysenreinen Substanz beträgt 81 % (auf die Phenylpropylmalonsäure bezogen).

$\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -brom-valeriansäure,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH \cdot Br \cdot CO_2H$ .

Wenn man die Phenylpropyl-brommalonsäure im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich die Hauptmenge unter Kohlensäureabspaltung zwischen 195° und 210° (15 mm Druck) als gelbes Öl, es bleibt aber etwa ein Fünftel als dunkler, zersetzter Rückstand im Kolben. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen fast vollständig und besteht im wesentlichen aus der in der Überschrift genannten Säure; diese ist aber nicht analysenrein und enthält schwer zu entfernende Produkte einer weitergehenden Zersetzung. Ganz frei von Beimengungen erhält man die Verbindung in sehr einfacher Weise, wenn man die gebromte Malonsäure vorsichtig über den Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung erhitzt und die Schmelze nach dem Festwerden auf Ton preßt; sie schmilzt dann scharf bei 85° und ergab bei der Analyse:

0.2128 g Subst.: 0.4016 g  $CO_2$ , 0.1012 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{13}O_3Br$ . Ber. C 51.36, H 5.05.

Gef. » 51.46, » 5.32.

Wenig bequem gestaltet sich die Gewinnung der Phenylbrom-valeriansäure aus der Phenylvaleriansäure; wenn man diese in der üblichen Weise zu bromieren versucht, resultieren meist Produkte von unscharfem Schmelzpunkt und höherem Bromgehalt, die wahrscheinlich dadurch zustande kommen, daß auch der aromatische Kern teilweise der Bromierung unterliegt, ganz so, wie dies z. B. von dem einen von uns früher<sup>1)</sup> bei der Phenoxycapronsäure,  $C_6H_5O \cdot (CH_2)_5$ .

<sup>1)</sup> B. 42, 839 [1909].

$\text{CO}_2\text{H}$ , beobachtet wurde. Da die Phenylvaleriansäure nicht leichter zugänglich ist<sup>1)</sup> als die Phenylpropylmalonsäure, so haben wir auf das Herausarbeiten der richtigen Bedingungen für das Bromieren der ersteren keine Mühe weiter verwendet.

$\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-valeriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Wenn man die gebromte Phenylvaleriansäure mit der fünffachen Menge konzentrierten wäßrigen Ammoniaks im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, so ist nach mehreren Stunden der Ersatz des Broms gegen den Aminrest ein vollständiger, und die Hauptmenge der Aminosäure scheidet sich beim Erkalten in schön krystallinischer Form ab. Der kleine Rest wird durch Eindampfen des Filtrats und Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser gewonnen. Wie die Phenylamidobuttersäure ist die Phenyl-amido-valeriansäure in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heißem Wasser löslich, wird aber im Gegensatz zur Phenylamidobuttersäure ziemlich leicht von Alkohol aufgenommen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser stellt sie weiße, fettig glänzende Blättchen dar, die bei  $199^\circ$  sintern und bei  $203\text{—}206^\circ$  schmelzen. Die Ausbeute aus unreiner — durch Destillation gewonnener — Phenylbromvaleriansäure betrug 70%; sie wird — wie in der unten beschriebenen Capronsäure-Reihe — sich wahrscheinlich bei Anwendung reinen Ausgangsmaterials noch steigern lassen.

0.1379 g Sbst.: 0.3416 g  $\text{CO}_2$ , 0.0980 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1530 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $18^\circ$ , 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ . Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » 68.00, » 8.00, » 7.39.

Die Säure besitzt einen faden, nur ganz wenig süßen Geschmack.

Ihr Kupfersalz wurde durch Auflösen der Säure in der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, Erhitzen der Lösung bis zum Sieden und Zusatz einer verdünnten Kupfervitriollösung als flockiger, hellblau gefärbter, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gewonnen:

0.1598 g Sbst.: 0.0277 g  $\text{CuO}$ .

$(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 14.2. Gef. Cu 13.8.

Das  $\beta$ -Naphthalinsulfo-Derivat entsteht in der üblichen Weise als weißer, fester Körper und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nach vorhergehender Sinterung bei  $83^\circ$ .

0.1558 g Sbst.: 5.1 ccm N ( $19^\circ$ , 742 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ . Ber. N 3.66. Gef. N 3.65.

$\delta$ -Phenylbutyl-malonsäure-diäthylester,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,

wird unter Anwendung von Phenylbutylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$ , und Malonester genau so wie der niedere homologe Ester dargestellt. Er

<sup>1)</sup> Vergl. B. 43, 2837 [1910].

destilliert beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes, nachdem im Vorlauf (unterhalb 100°) der unverbrauchte Malonester übergegangen ist, in einer Ausbeute von 65% bei 215—218° (11 mm Druck) — und unter Hinterlassung eines nur unbedeutenden, höher siedenden Rückstandes — als farbloses, fast geruchloses Öl über.

0.1874 g Sbst.: 0.4782 g CO<sub>2</sub>, 0.1406 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.85, H 8.22.

Gef. » 69.59, » 8.39.

δ-Phenylbutyl-malonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>,

fällt, nachdem der Ester wie in der Phenylpropyl-Reihe durch Alkali verseift worden ist, auf Säurezusatz sofort in fester Form aus, löst sich leicht in Äther, Alkohol, heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser und Ligroin und krystallisiert aus Wasser oder aus Benzol-Ligroin in schönen Nadeln vom Schmp. 111°. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretischen.

0.1714 g Sbst.: 0.4162 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.10, H 6.78.

Gef. » 66.22, » 6.85.

δ-Phenylbutyl-α-brom-malonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·CBr(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, entsteht in noch besserer Ausbeute (93%) als die Phenylpropyl-brommalonsäure, wenn man die bei dieser letzteren angegebenen Bedingungen innehält. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in weißen Blättchen, die bei 121° sintern und bei 123—124° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1894 g Sbst.: 0.3450 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1732 g Sbst.: 0.1022 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 49.52, H 4.76, Br 25.39.

Gef. » 49.67, » 4.51, » 25.12.

Im Gegensatz zur α-Brom-δ-phenylvaleriansäure hat sich die

ε-Phenyl-α-brom-capronsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·CHBr·CO<sub>2</sub>H,

nicht in festem Zustand isolieren lassen. Man erhält sie — einerlei, ob die Phenylbutylbrommalonsäure bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum bis zur Beendigung der Kohlensäure-Abspaltung auf ca. 125° erhitzt wird, oder ob sie hinterher noch einer Vakuumdestillation unterworfen wird (sie geht unter 12 mm Druck bei 210—230° über) in Form eines gelben Öls, das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, aber die recht reine gebromte Monocarbonsäure darstellt und für die Gewinnung der Amidosäure Verwendung finden kann. Weniger rein erhält man leider die Verbindung, wenn man die aus dem leicht

zugänglichen  $\epsilon$ -Phenyl-amylchlorid,  $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl^1$ ), gewinnbare  $\epsilon$ -Phenyl-capronsäure,  $C_6H_5.(CH_2)_5.CO_2H$ , zu bromieren versucht: wie bei der Phenylvaleriansäure (vergl. S. 388) geht auch hier die Bromierung leicht zu weit, so daß es sicherer erscheint, für die Synthese der Phenylamidocapronsäure das bedeutend weniger leicht zugängliche Phenylbutylbromid und die Phenylbutylmalonsäure als Ausgangsmaterial zu nehmen.

$\epsilon$ -Phenyl- $\alpha$ -amido-capronsäure,  $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(NH_2).CO_2H$ , wird am schnellsten gewonnen, wenn man die Phenylbutyl-brommalonsäure im Vakuum bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung schmilzt, mit der 5-fachen Menge konzentrierten Ammoniaks übergießt und etwa 4 Stunden im Rohr auf  $100^\circ$  erwärmt. Die als dicker Krystallbrei abgeschiedene Hauptmenge der Amidosäure wird abgesaugt, der kleine Rest aus dem Filtrat durch Eindampfen und Zusatz von Wasser isoliert und die schon fast ganz reine Verbindung durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser vollends gereinigt. Sie stellt weiße, fettig glänzende Blättchen dar, die bei  $227^\circ$  sintern und zwischen  $237^\circ$  und  $242^\circ$  unter Braunfärbung schmelzen, ist in Wasser noch schwerer löslich als die Phenylamidovaleriansäure (1 g löst sich in 7 l kalten und 600 ccm kochenden Wassers), noch leichter löslich dagegen in Alkohol und besitzt gleichfalls einen faden Geschmack. Die Ausbeute an der ganz reinen Verbindung beträgt ca. 80%, auf die Phenylbutyl-brommalonsäure bezogen, also fast 50% in Bezug auf das Phenylbutylbromid.

0.1628 g Sbst.: 0.4136 g  $CO_2$ , 0.1236 g  $H_2O$ . — 0.1526 g Sbst.: 9.7 ccm N ( $22^\circ$ , 754 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ . Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76.

Gef. » 69.28, » 8.48, » 7.10.

Das Kupfersalz der Säure stellt wie in der niederen Reihe einen hellblau gefärbten, flockigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag dar.

0.1818 g Sbst.: 0.0310 g  $CuO$ .

$(C_{12}H_{16}NO_2)_2Cu$ . Ber. Cu 13.67. Gef. Cu 13.65.

Das  $\beta$ -Naphthalinsulfo-Derivat stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp.  $112-113^\circ$  dar. 0.2002 g Sbst.: 6.5 ccm N ( $20^\circ$ , 759 mm).

$C_{22}H_{23}O_4NS$ . Ber. N 3.53. Gef. N 3.69.

## II. Versuche zur Darstellung fettaromatischer Aldehyde nach bereits bekannten Methoden.

Zu den zwei, seit längerer Zeit bekannten, allgemeinen Gewinnungsmethoden für Aldehyde mit nicht aromatisch gebundener CHO-Gruppe,

<sup>1)</sup> B. 43, 2837 [1910].

nämlich der Oxydation primärer Alkohole und der Destillation der Erdalkalisalze von Säuren mit Ameisensäuren Salzen, sind in neuerer Zeit eine Reihe anderer Verfahren hinzugekommen, die teils auf einer Reduktion von Säuren und Säurederivaten beruhen (Henle<sup>1)</sup>, Merling<sup>2)</sup>, Staudinger<sup>3)</sup>, Weyl<sup>4)</sup>), Mettler<sup>5)</sup>), teils eine Dehydratation von 1.2-Glykolen und Isomerisation von  $\alpha$ -Oxyden zu Hilfe nehmen (Béhal und Sommelet<sup>6)</sup>, Stoermer<sup>7)</sup>, Fourneau und Tiffeneau<sup>8)</sup>, Wallach<sup>9)</sup>), teils den Abbau kohlenstoffreicherer Oxysäuren (Blaise<sup>10)</sup>, vergl. auch Baeyer<sup>11)</sup>), Amidosäuren (Langheld<sup>12)</sup>) oder Olefine (Harries<sup>13)</sup>) benutzen, teils endlich die Aldehyde synthetisch aus Halogenverbindungen, Magnesium- und Ameisensäurederivaten aufbauen (z. B. Gattermann und Maffezolli<sup>14)</sup>, Tschitschibabin<sup>15)</sup>, Bouveault<sup>16)</sup>, Houben und Döscher<sup>17)</sup>, Bodroux<sup>18)</sup>).

Von allen diesen Methoden, die zum Teil nur in sehr geringem Umfang auf ihre Anwendbarkeit bisher geprüft worden sind, schieden für die von uns beabsichtigte Darstellung der fettaromatischen Aldehyde von vornherein aus: 1. Die Oxydation von Alkoholen, die bekanntlich nur bei leicht flüchtigen Aldehyden erträgliche Ausbeuten liefert. 2. Die Kalksalzdestillation, die schon beim Hydrozimaldehyd und einigen ihm nahe stehenden Aldehyden mit außerordentlich geringer Ausbeute verläuft<sup>19)</sup> und 3. die Darstellung von Aldehyden aus Glykolen und Olefinen, da wir in der fettaromatischen Reihe bislang noch nicht über das nötige Ausgangsmaterial verfügen. Auch der Zerfall von  $\alpha$ -Oxysäuren bei höherer Temperatur schien uns bei unseren ziemlich hochmolekularen Verbindungen wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten, und so wandten wir uns vor allem der Frage zu, inwieweit 1. die Reduktionsmethode von Merling, 2. die Aufbauverfahren von Tschitschibabin, Bouveault und Houben und 3. die Abbaumethode von Langheld eine Anwendung in der fettaromatischen Reihe zulassen. Die Versuche erstrebten teils die Gewinnung von Phenylbutyraldehyd,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$ , teils von Phenyl-valeraldehyd,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHO$ .

<sup>1)</sup> B. **35**, 3039 [1902]; **38**, 1362 [1905].    <sup>2)</sup> B. **41**, 2064 [1908].

<sup>3)</sup> B. **41**, 2217 [1908].    <sup>4)</sup> B. **41**, 4147 [1908].    <sup>5)</sup> B. **41**, 4148 [1908].

<sup>6)</sup> Bl. [3] **31**, 300 [1904].    <sup>7)</sup> B. **38**, 2288 [1905].

<sup>8)</sup> C. r. **140**, 1595 [1905].    <sup>9)</sup> A. **340**, 14 [1905]; **347**, 321 [1906].

<sup>10)</sup> C. r. **138**, 967 [1904].    <sup>11)</sup> B. **30**, 1962 [1897]; **31**, 2106 [1898].

<sup>12)</sup> B. **42**, 2360 [1909].    <sup>13)</sup> A. **343**, 311 [1905]; **374**, 288 [1910].

<sup>14)</sup> B. **36**, 4152 [1903].    <sup>15)</sup> B. **37**, 186 [1904].

<sup>16)</sup> Bl. [3] **31**, 1322 [1904].    <sup>17)</sup> B. **40**, 4576 [1907].

<sup>18)</sup> C. r. **138**, 700 [1904].

<sup>19)</sup> Vergl. W. v. Miller und Rohde, B. **23**, 1079 [1890]; E. Fischer und Hoffa, B. **31**, 1992 [1898].

1. Nach dem außerordentlich eleganten, in der hydroaromatischen Reihe von Merling ausgearbeiteten Verfahren wird eine Säure  $R.CO_2H$  in das Diphenylamidin,  $R.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ , verwandelt, dieses zum diphenylierten Diamin,  $R.CH(NH.C_6H_5)_2$ , reduziert und letzteres hydrolytisch in Aldehyd  $R.CHO$  und 2 Mol. Anilin gespalten. Wenn man Phenylbuttersäurenitril,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$ , nach dem Pinner'schen Verfahren in absolut-alkoholischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff (1 Mol.) behandelt, so beginnt alsbald eine Verdickung der Flüssigkeit unter Bildung des salzsauren Imidoäthers,  $C_6H_5.(CH_2)_3.C(NH).OC_2H_5, HCl$ ; man fällt nach dreitägigem Stehen das Chlorhydrat durch Zusatz von ganz trockenem Äther aus, saugt die recht hygroskopische Verbindung ab und erwärmt zur Überführung in das Diphenylamidin 6 Stunden lang mit Alkohol und 3 Mol. Anilin auf dem Wasserbade. Nach Abblasen des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf bleibt das Amidin,  $C_6H_5.(CH_2)_3.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ , als braunes Öl zurück, das nach dem Aufnehmen mit Äther, Trocknen mit Natriumsulfit und Abdestillieren des Äthers beim Stehen im Vakuum zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt nach gutem Abpressen auf Ton bei 81—82°. Die Ausbeute (auf das Ausgangsnitril bezogen) beträgt 60 %.

0.1916 g Sbet.: 15.5 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{22}H_{22}N_2$ . Ber. N 8.95. Gef. N 9.37.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert das Amidin ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges, basisches, dickes Öl, das aller Wahrscheinlichkeit nach im wesentlichen aus dem Diamin,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(NH.C_6H_5)_2$ , besteht, sich aber als weder destillierbar, noch krystallisierbar erwies.

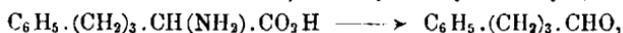
Versetzt man es mit verdünnter Schwefelsäure und treibt Wasserdampf durch, so erhält man wenige Tropfen des in Abschnitt III beschriebenen Phenylbutyraldehyds, während der Rest als dickes, zähes, nicht entfernt nach Aldehyd riechendes Öl im Rückstand bleibt; vielleicht findet hier statt einer Hydrolyse im wesentlichen der auch schon von Merling beobachtete Zerfall des Diamins in Anilin und Schiff'sche Base statt.

2. Wird nach Tschitschibabin resp. Bodroux Phenyl-propylbromid,  $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$  mit Magnesium umgesetzt, dann Orthoameisensäureester (1 Mol.) zugefügt, der Äther abdestilliert, der Rückstand 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Masse mit verdünnter Säure zersetzt und ihr ätherischer Auszug fraktioniert, so erhält man neben einem bedeutenden Vorlauf (unterhalb von 100°) bei ca. 200° (20 mm) eine nicht ganz dem dritten Teil des angewandten Bromids entsprechende Fraktion, die zweifellos das erwartete Acetal,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(OC_2H_5)_2$ , mit enthält, aber bei der Destillation starke Zersetzung erleidet und überdies stark bromhaltig ist. Wenn man sie zur Verseifung 2 Stunden lang mit 3-proz. Schwefelsäure kocht, so liefert sie nur ganz geringe Mengen von Phenylbutyraldehyd, und nicht anders wird das Resultat, wenn derselbe Versuch mit Phenylbutylbromid, Magnesium und Orthoameisensäureester angestellt wird.

Ganz anders dagegen fällt das Resultat aus, wenn man nach Houben Methyl-formanilid,  $H.CO.N(CH_3).C_6H_5$ , als Ameisensäure-Komponente

benutzt. Man erhält bei Anwendung von Phenylpropylbromid nach dem üblichen Zersetzen der Reaktionsmasse neben Methylanilin ein Öl, das neben Vor- und Nachlauf eine bedeutende, einheitlich bei 135–140° siedende Fraktion liefert; diese siedet zwar nur wenig höher als der Phenylbutyraldehyd (vergl. Abschnitt III), besitzt aber weder den Geruch noch die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses letzteren (gef. C 73.98 und 73.80, H 7.87 und 7.89; ber. C 81.1 und H 8.1) und stellt offenbar etwas ganz anderes dar.

3. Etwas günstiger, wenn auch nicht in einer un§ einigermaßen befriedigenden Weise fielen die Versuche aus, die  $\alpha$ -Amidosäuren der fettaromatischen Reihe nach Langheld zu Aldehyden abzubauen. Läßt man tropfenweise eine Lösung von Natriumhypochlorit (1 Mol.) zu einer kochenden, wäßrigen Lösung von  $\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -amido-valeriansäure resp.  $\epsilon$ -Phenyl- $\alpha$ -amido-capronsäure zutreten und leitet gleichzeitig Wasserdampf durch, so verflüchtigen sich in beiden Fällen greifbare Mengen des Aldehyds: der aus der niederen Säure entstehende  $\gamma$ -Phenylbutyraldehyd,



wurde quantitativ in Form seines in Abschnitt III beschriebenen Semicarbazons vom Schmp. 104° gefaßt; es zeigte sich, daß er in völlig reiner Form, aber nur in einer Ausbeute von etwas über 20% gebildet wird. Ungünstiger gestaltet sich die Sache bei der Phenyl-amido-capronsäure; die Ausbeute an  $\delta$ -Phenyl-valeraldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHO}$ , ist noch geringer, und der Aldehyd selber so wenig rein, daß sein charakteristischer Citronengeruch gar nicht deutlich in die Erscheinung tritt. Noch höher gingen wir infolgedessen in der homologen Reihe gar nicht herauf.

### III. Darstellung fettaromatischer Aldehyde aus Nitroverbindungen.

Primäre Nitroverbindungen von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NO}_2$  lassen sich aus Jodiden  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{J}$  und Silbernitrit ebenso leicht wie die rein aliphatischen Nitrokörper erhalten. Sie entstehen mit einer Ausbeute, die zwischen 50 und 70% schwankt, während der Rest des Jodids in den entsprechenden Salpetrigsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ , übergeht, aus dem das Jodid wieder quantitativ regeneriert werden kann. Die fettaromatischen Nitrokörper zeigen vollkommen das chemische Verhalten der rein aliphatischen Glieder, sind auch bis zum Phenylnitroheptan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NO}_2$ , herauf unzersetzt destillierbar und lassen sich, wie die kürzlich beschriebenen aliphatischen Dinitroverbindungen, mit Zinnchlorür und Salzsäure zu den entsprechenden Oximen reduzieren. Wegen der geringen Kristallisationsfähigkeit dieser letzteren isoliert man sie zweckmäßig gar nicht erst, sondern verseift direkt zu den Aldehyden, die durch Destillation dann leicht gereinigt werden. Die Ausbeute an Aldehyden beträgt 50–55% der Theorie, bezogen auf das Nitroprodukt,

also (wegen der Rückgewinnung der Jodide aus den Salpetrigsäureestern) fast ebenso viel auch in Bezug auf das Ausgangsjodid<sup>1)</sup>. Die Charakterisierung der fettaromatischen Aldehyde bietet — namentlich in den höheren Reihen — Schwierigkeiten, da sowohl die Semicarbazone als auch die verschiedenen substituierten Hydrazone wenig kristallisationsfreudig sind; auch die Analyse der Aldehyde ist mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden, und bei zweien unter ihnen, ( $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO$  und  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot CHO$ ), war es uns sogar trotz glatter Bildung und einheitlichem Siedepunkt ebensowenig möglich, brauchbare Analysenwerte zu erhalten, wie dies früher beim Diphenylacetaldehyd,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$ , von Zincke und Breuer<sup>2)</sup> und ganz kürzlich beim Phenylacetaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ , von Rasso und Burmeister<sup>3)</sup> der Fall gewesen ist.

Um zunächst die Brauchbarkeit der Nitromethode an einem bekannten Glied der fettaromatischen Reihe auszuprobieren, haben wir das Phenylnitropropan und daraus — mit großer Leichtigkeit — den Hydrozimaldehyd dargestellt.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -nitro-propan,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot NO_2$ .

Wenn man  $\gamma$ -Jodpropyl-benzol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot J$  (1 Mol.), mit dem halben Volumen trocknen Äthers verdünnt, 1.5 Mol. staubtrocknes Silbernitrit portionsweise zusetzt und dann unter zeitweisem Umschütteln 24 Stunden stehen läßt, so ist die Reaktion zu Ende. Man filtriert, wäscht gut mit Äther und fraktioniert im Vakuum: unter 14 mm geht zwischen 115° und 125° fast reines  $\gamma$ -Phenyl-propylnitrit,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot NO$ , über (das durch kurzes Behandeln mit Methylalkohol in bekannter Weise in Methylnitrit,  $CH_3 \cdot O \cdot NO$ , und Phenylpropylalkohol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot OH$ , umgesetzt werden kann). Dann erhält man bis 145° wenige Tropfen einer Zwischenfraktion und bei 147—148° (11 mm) destilliert schließlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in einer Ausbeute von 66 % das Phenyl-nitro-propan als völlig farb- und geruchloses Öl.

<sup>1)</sup> Es ist wohl kaum nötig darauf hinzuweisen, daß der von primären Jodiden über die gesättigten Nitroverbindungen zu Aldehyden führende Weg nichts gemeinsames hat mit dem Bouveault-Wahlischen Aufbau eines Aldehyds aus dem nächst niederen Homologen, dadurch, daß das letztere mit Nitromethan kondensiert, der entstehende Nitroalkohol durch Wasserabspaltung in ein ungesättigtes Nitroprodukt,  $R \cdot CH : CH \cdot NO_2$ , verwandelt und letzteres mit Zink und Essigsäure zum gesättigten Oxim,  $R \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$ , reduziert wird (Bl. [3] 29, 643 [1903]).

<sup>2)</sup> A. 198, 182 [1879].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 84, 473 [1911].

0.1814 g Sbst.: 0.4330 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 748 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 65.45, H 6.70, N 8.42.

Gef. » 65.10, » 7.09, » 8.30.

Das Natriumsalz ist in Alkohol — im Gegensatz zu den Natrium-Salzen der kürzlich beschriebenen aliphatischen Dinitro-Verbindungen — leicht löslich und wird erst auf Zusatz von Äther zu einer mit der genau äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzten alkoholischen Phenylnitropropan-Lösung als gallertartiger Niederschlag ausgefällt.

0.1870 g Sbst.: 0.0689 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Na. Ber. Na 12.29. Gef. Na 11.85.

Phenyl-nitro-dibrom-propan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C(Br)<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>, fällt beim Behandeln der alkalisch-wässrigen Phenylnitropropan-Lösung mit 4 Atomen Brom als Öl aus, das auch bei wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht erstarrt.

0.1872 g Sbst.: 0.2195 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 49.54. Gef. Br 49.89.

Phenyl-nitro-propan-azobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C(NO<sub>2</sub>):N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildet kleine, rote Krystallnadeln vom Schmp. 133—134°, die Nitrolsäure der Phenyl-propan-Reihe, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C(:N.OH).NO<sub>2</sub>, endlich läßt sich leicht nach dem üblichen Verfahren fest gewinnen, ist in Benzol, Äther, Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 75°.

0.1326 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 14.43. Gef. N 14.15.

Hydrozimaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CHO.

Wenn man Phenylnitropropan-Natrium in wässriger Lösung zu einer Lösung von 1.3 Mol. Zinnchlorür in der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure portionsweise unter Kühlung zusetzt und tüchtig umschüttelt, so tritt sofort aldehydartiger Geruch auf. Man neutralisiert gleich mit Soda, äthert — ohne Rücksicht auf das Ungelöste — ergiebig (3—4 Mal) aus und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers ein schon stark nach Aldehyd riechendes, beim Stehen nur teilweise erstarrendes Öl (A). Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Verbindung den richtigen Schmelzpunkt (93—94°) und die Zusammensetzung des Hydrozimt-aldoxims, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH:NOH.

0.1476 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 764 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. N 10.07. Gef. N 9.98.

Die Ausbeute an ihr ist aber eine recht geringe, da das meiste offenbar durch gleichzeitig auf dem Wege der Verseifung gebildeten Aldehyd am Festwerden verhindert wird. Zur Gewinnung des Hydrozimaldehyds verfährt man daher (und dasselbe gilt auch

für die sämtlichen höheren Aldehyde) in der Weise, daß man den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Rückstand A gleich mit der etwa 20-fachen Menge 5-prozentiger Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde am Rückflußkühler kocht, den Aldehyd mit Wasserdampf abtreibt, ausäthert, trocknet und durch Fraktionieren reinigt. Wir erhielten ihn so gleich beim ersten Versuch in einer 60 % tragenden Ausbeute als wasserhelle Flüssigkeit vom charakteristischen blumenartigen Geruch, die unter 16 mm den richtigen Sdp. 110—113° zeigte. Würde das Phenylpropyljodid leichter zugänglich sein, so würde bei der Einfachheit der sämtlichen Operationen diese Darstellungsmethode empfehlenswerter sein, als die von E. Fischer und Hoffa<sup>1)</sup> ausgearbeitete, welche die Reduktion des Zimtaldehyd-dimethylacetals,  $C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)_2$ , zur Grundlage hat.

Wie die sämtlichen, bisher untersuchten Aldehyde reagiert auch der Hydrozimtaldehyd momentan mit dem von J. v. Braun für die Charakterisierung von Aldehyden vorgeschlagenen Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin,  $CH_2[C_6H_4.N(CH_3).NH_2]_2$ <sup>2)</sup>. Das Hydrazon ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 99—100° und eignet sich sehr gut für die Erkennung kleiner Mengen des Hydrozimtaldehyds.

0.1032 g Sbst.: 0.3050 g  $CO_2$ , 0.0724 g  $H_2O$ . — 0.1324 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 760 mm).

$CH_2[C_6H_4.N(CH_3).N:CH.(CH_2)_2.C_6H_5]_2$ . Ber. C 81.1, H 7.4, N 11.5.  
Gef. > 80.6, > 7.8, > 11.85.

$\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -nitro-butan,  $C_6H_5.(CH_2)_4.NO_2$ ,

wird aus  $\delta$ -Phenyl-butyljodid und Silbernitrit, genau wie das niedere Homologe, erhalten. Das Reaktionsprodukt läßt sich beim Fraktionieren leicht in das bei 125—130° (15 mm) siedende, zu 50 % entstehende und leicht in Phenylbutylalkohol überführbare Phenylbutylnitrit und in das bei 160—165° siedende, in der gleichen Ausbeute sich bildende Phenylnitrobutan zerlegen. Das letztere ist ein farbloses Öl von nur schwachem Geruch.

0.1958 g Sbst.: 0.4836 g  $CO_2$ , 0.1330 g  $H_2O$ . — 0.2160 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 762 mm).

<sup>1)</sup> B. 31, 1989 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 41, 2169, 2604 [1908]; 43, 1495 [1910]; ferner die zahlreichen Angaben in Oppenheims Dissertation »Zur Kenntnis der aliphatischen Aldehyde« [Kiel 1911]. — Die Darstellung des Hydrazins ist heute eine recht einfache, da E. Merck seit kurzem das Nitrosamin,  $CH_2[C_6H_4.N(CH_3).NO]_2$ , in den Handel bringt.

$C_{10}H_{13}NO_2$ . Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.  
Gef. » 67.35, » 7.59, » 7.31.

$\delta$ -Phenyl-butyr-aldehyd,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CHO$ .

Das in Alkohol gleich dem niederen Homologen leicht lösliche Natriumsalz des Phenylnitrobutans ist an der Luft zerfließlich und schwer zu handhaben. Man benutzt daher zur Reduktion des Nitrokörpers einfach seine wäßrige, durch Zusatz von 1 Mol. Natronlauge und wenigen Tropfen Alkohol hergestellte Lösung und verfährt weiter wie bei der Gewinnung des Hydrozimaldehyds. Das nach der Behandlung mit Zinnchlorür und Verseifung mit Schwefelsäure mit Wasserdampf abgeblasene Öl siedet bis auf einen geringen Rückstand ohne Vorlauf unter 17 mm einheitlich bei 129 — 131° und stellt recht reinen Aldehyd dar.

0.1714 g Subst.: 0.5066 g  $CO_2$ , 0.1284 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O$ . Ber. C 81.08, H 8.11.  
Gef. » 80.64, » 8.38.

Die Verbindung, die in einer 50 % des Nitrokörpers entsprechenden Ausbeute entsteht, riecht etwas schwächer als der Hydrozimaldehyd, nicht unangenehm, aber auch nicht weiter charakteristisch. Mit Semicarbazid verbindet sie sich zu einem sehr schnell fest werdenden Semicarbazon, das aus Holzgeist in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert; es sintert bei 98° und schmilzt zwischen 104° und 105°.

0.0602 g Subst.: 10.7 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O$ . Ber. N 20.48. Gef. N 20.14.

Mit Phenylhydrazin wird ein öliges Hydrazon gebildet, mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin entsteht ein erst öliges Kondensationsprodukt, das zwar allmählich fest wird, aber erst nach so langer Zeit völlig erstarrt, daß es sich zur schnellen Identifizierung des Aldehyds nicht eignet.

Beim Behandeln des Phenylbutyr-aldehyds mit Methylalkohol und Salzsäure nach der Methode von E. Fischer wird leicht das Methylacetal,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(OCH_3)_2$ , gebildet, das nach der Entfernung unverbrauchten Aldehyds mit Hilfe von Hydroxylamin<sup>1)</sup> unter 9 mm bei 121—124° siedet; es besitzt einen schwachen, ätherartigen Geruch, der ganz mit dem gewöhnlichen Geruch der Acetale übereinstimmt.

0.2406 g Subst.: 0.6600 g  $CO_2$ , 0.1846 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{13}O_2$ . Ber. C 74.23, H 9.28<sup>2)</sup>.  
Gef. » 74.80, » 8.70.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Fischer und Giebe, B. 30, 3057 [1897].

<sup>2)</sup> Der Analyse zufolge enthält das Acetal noch kleine Mengen Aldehyd.

$\varepsilon$ -Phenyl- $\alpha$ -nitro-pentan,  $C_6H_5.(CH_2)_5.NO_2$ ,

erhalten aus dem am leichtesten zugänglichen Jodid der fettaromatischen Reihe, dem  $\varepsilon$ -Phenylamyljodid,  $C_6H_5.(CH_2)_5.J$ , siedet unter 9 mm bei 161—166° als farb- und geruchlose Flüssigkeit.

0.1968 g Sbst.: 0.4926 g  $CO_2$ , 0.1400 g  $H_2O$ . — 0.2096 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ . Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » 68.26, » 7.95, » 7.21.

Es entsteht in einer 55 % betragenden Ausbeute, während über 40 % des Jodids als leicht in Phenylamylalkohol überführbare Nitrosoverbindung  $C_6H_5.(CH_2)_5.ONO$  (Sdp. 130—135° unter 10 mm Druck) zutage treten.

Das Dibrom-Derivat des Phenyl-nitro-pentans ist, wie die analoge Bromverbindung der Phenylpropanreihe, ein gelbes Öl.

0.1982 g Sbst.: 0.2100 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_2NBr_2$ . Ber. Br 45.58. Gef. Br 45.08.

Ölig ist auch die zugehörige Nitrolsäure, und auch die Kupplungsprodukte mit aromatischen Diazoverbindungen zeigen wenig Tendenz zum Krystallisieren.

Der

$\delta$ -Phenyl-*n*-valeraldehyd,  $C_6H_5.(CH_2)_4.CHO$ ,

bildet seines Geruches wegen das interessanteste Glied in der Reihe der fettaromatischen Aldehyde. Man erhält, wenn man Phenyl-nitro-pentan ganz genau so wie die Phenylbutanverbindung reduziert, verseift und mit Wasserdampf destilliert, ein stark nach Citronen riechendes Öl, das unter Hinterlassung eines höher siedenden (fürs erste von uns nicht untersuchten) Rückstandes unter 10 mm bei 129—131° übergeht. Diese Fraktion, die 52 % des angewandten Phenylnitropentans entspricht, stellt den reinen Aldehyd dar:

0.1690 g Sbst.: 0.5016 g  $CO_2$ , 0.1340 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O$ . Ber. C 81.48, H 8.64,

Gef. » 80.98, » 8.86,

und zeigt, nachdem sie von den höher siedenden Begleitern befreit worden ist, einen Geruch, der zwar etwas weniger stark und auch weniger duftig, wie der des Citrals ist, trotzdem aber außerordentlich an den des Citrals erinnert. Er ist viel ausgeprägter als der gleichfalls citronenartige Geruch des Phenylamylalkohols<sup>1)</sup> und haftet mehr. Er geht völlig verloren, wenn man den Aldehyd in der beim niederen Homologen beschriebenen Weise<sup>2)</sup> mit Methylalkohol und

<sup>1)</sup> B. 44, 2867 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. S. 398.

Salzsäure in das Methylacetal verwandelt. Man erhält dieses als bei 136—139° (11 mm) siedende, farblose, nur ganz schwach ätherartig riechende Flüssigkeit, deren Analyse uns wie beim Phenylbutyraldehydacetal einen etwas zu hohen Gehalt an Kohlenstoff und einen etwas zu geringen Gehalt an Wasserstoff — augenscheinlich wegen Anwesenheit noch ganz geringer Mengen Aldehyd — geliefert hat.

Für die Erkennung des Phenylvaleraldehyds eignet sich, da sein Oxim, sein Semicarbazon, sein Phenylhydrazon und endlich sein Diphenylmethan-dimethyl-hydrazon ölig sind, lediglich die Verbindung mit *p*-Nitrophenylhydrazin, die zwar zuerst ölig ausfällt, nach 1 Tag aber fest wird und aus verdünntem Alkohol als hellgelbes, nicht ganz scharf bei 82—84° schmelzendes Pulver erhalten wird.

0.1690 g Sbst.: 21.05 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{17}H_{15}N_3O_2$ . Ber. N 14.14. Gef. N 13.80.

ζ-Phenyl-α-nitro-hexan,  $C_6H_5.(CH_2)_6.NO_2$ ,

entsteht aus Phenyl-hexyljodid,  $C_6H_5.(CH_2)_6.J$ , in ganz besonders guter Ausbeute (70%), ist wie die anderen Nitroverbindungen farb- und geruchlos und siedet unter 11 mm Druck zwischen 174° und 178°.

0.1600 g Sbst.: 0.4106 g  $CO_2$ , 0.1225 g  $H_2O$ . — 0.2026 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ . Ber. C 69.57, H 8.21, N 6.76.

Gef. » 69.98, » 8.56, » 6.38.

Das isomere Phenyl-hexylnitrit,  $C_6H_5.(CH_2)_6.O.NO$ , zeigt wie gewöhnlich einen niedrigeren Siedepunkt (143—148° unter 11 mm Druck) und läßt sich wie die anderen Salpetrigsäureester durch kurzes Kochen mit Methylalkohol quantitativ in den Phenyl-hexylalkohol verwandeln.

Der

ε-Phenyl-capronaldehyd,  $C_6H_5.(CH_2)_5.CHO$ ,

scheint sich weniger leicht als die anderen Glieder der fettaromatischen Reihe zu bilden; es wird augenscheinlich die Nitroverbindung der Phenylhexanreihe nicht ganz so leicht wie die anderen Nitrokörper durch Zinnchlorür angegriffen, denn wenn man das durch Reduktion und Verseifung erhaltene Rohprodukt mit Wasserdampf behandelt, findet man, daß es sich langsamer verflüchtigt und stickstoffhaltig ist; destilliert man das Übergegangene im Vakuum, so erhält man, nachdem unter 9 mm Druck bei 141—144° der Aldehyd übergegangen ist, bei ca. 170° einen nicht unbedeutenden, aus reinem Phenyl-nitrohexan bestehenden Nachlauf und schließlich — wie in allen übrigen Fällen — einen geringen, noch höher siedenden Rückstand.

Der Phenyl-capronaldehyd, dessen Menge 50% des überhaupt in Reaktion getretenen Phenylnitrohexans entspricht, erwies sich als stickstofffrei, war in Alkalien ganz unlöslich, also durch die Phenylcapronsäure nicht verunreinigt, ergab auch bei wiederholtem Destillieren weder Vor- noch Nachlauf, lieferte aber trotzdem bei einem halben Dutzend Analysen, die von verschiedenen Händen ausgeführt wurden — u. a. auch bei der Verbrennung nach Dennstedt — Werte, die zwar genau auf den Wasserstoffgehalt stimmten, für den Kohlenstoff aber um 1.2—2% zu niedrig waren. Wir haben uns leider mit diesem Resultat begnügen müssen, da wohlcharakterisierte Derivate, aus denen man den Aldehyd event. hätte regenerieren können, nicht zu erhalten waren; wir glauben, wie schon auf S. 395 betont, daß wir es hier (und auch beim weiter unten beschriebenen Phenylönanthol) mit der schon bei zwei anderen fettaromatischen Aldehyden beobachteten Schwerverbrennlichkeit zu tun haben.

Der Geruch des Phenylcapronaldehyds ist schwach, nicht unangenehm, aber ganz ohne charakteristische Merkmale.

$\eta$ -Phenyl- $\alpha$ -nitro-heptan,  $C_6H_5.(CH_2)_7.NO_2$ ,

bildet sich aus Phenylheptyljodid mit fast 50% Ausbeute und siede unter 10 mm Druck bei 182—186°.

0.1628 g Subst.: 0.4136 g  $CO_2$ , 0.1236 g  $H_2O$ . — 0.1526 g Subst.: 9.7 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ . Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76,  
Gef. » 69.28, » 8.48, » 7.10,

während das isomere Phenyl-heptylnitrit,  $C_6H_5.(CH_2)_7.O.NO$ , wie gewöhnlich einen ca. 20° tiefer liegenden Siedepunkt zeigt (164—166°, 13 mm Druck).

Auch bei der Überführung des Nitrokörpers der Phenylheptanreihe in das

$\zeta$ -Phenyl-önanthol,  $C_6H_5.(CH_2)_8.CHO$ ,

zeigte sich wie in der Phenylhexan-Reihe, daß ein Teil der Nitroverbindung unangegriffen bleibt und mit dem Aldehyd zusammen wiedergewonnen wird. Der Aldehyd selber entsteht in einer 53% betragenden Menge, siedet unter 9 mm Druck zwischen 155° und 159° und bietet bei der Analyse die schon beim Phenylcapronaldehyd erwähnten Schwierigkeiten. Wie dieser, besitzt er einen nicht unangenehmen, aber recht schwachen und nicht irgendwie charakteristischen Geruch. Fest gelang es uns, von seinen Derivaten das *p*-Nitrophenylhydrazon nach längerem Stehen zu fassen. Nach mehr-

fachem Umlösen aus verdünntem Alkohol stellt es ein bräunliches Pulver dar, sintert bei 65° und schmilzt zwischen 68° und 70°.

0.1680 g Subst.: 18.35 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{19}H_{23}O_2N$ . Ber. N 12.92. Gef. N 12.61.

Vergleicht man die Geruchseigenschaften der fettaromatischen Aldehyde mit denen der Alkohole, so läßt sich eine Analogie zwischen den beiden Reihen insofern erkennen, als bei beiden eine Verlängerung der am aromatischen Kern befindlichen aliphatischen Kette ein sukzessives Schwächerwerden des Geruchs zur Folge hat. Abweichend von den Alkoholen zeigen aber die Aldehyde keine Oszillation in der Qualität ihres Geruches, sondern die ganze Reihe zeichnet sich durch einen gleichmäßigen, leidlich angenehmen, nicht charakteristischen Geruch aus. Nur ein Glied tritt aus dieser Reihe heraus: das ist der  $\delta$ -Phenyl-*n*-valeraldehyd, der sich in der charakteristischen Nuance seines citralartigen Geruches dem ihm chemisch entsprechenden Phenylamylalkohol zur Seite stellt, so daß zweifellos eine Beziehung zwischen dieser Geruchsnuance und der am Benzolkern befindlichen Fünfkohlenstoffkette vorhanden sein muß. Für weitere Untersuchungen halten wir dies für einen besonders glücklichen Umstand, da gerade die Verbindungen der Phenylamyl-Reihe besonders leicht zugänglich sind und vermutlich die Inangriffnahme derjenigen Aufgabe zulassen werden, die uns nunmehr als nächstes Ziel auf diesem Gebiete winkt: die Untersuchung derjenigen Geruchsänderungen, welche auftreten werden, wenn man nach verschiedenen Richtungen den aliphatischen und den aromatischen Teil des Moleküls verändern wird. Daß schon kleine chemische Veränderungen auf den Geruch von erheblichem Einfluß sein können, ist zwar hier und da beobachtet worden<sup>1)</sup>, systematisch dürfte aber die Frage wohl kaum bisher in Angriff genommen worden sein.

<sup>1)</sup> So z. B. scheint auch das von Fischer und Hoffa (B. 31, 1989 [1898]) aus Hydrozimaldehyd und Acetaldehyd erhaltene ungesättigte Phenyl-pental,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CHO$ , keinen ausgesprochenen Geruch zu besitzen.