

76. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche:
Über die Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden,
V.: Fr. Zetzsche und Fl. Enderlin: Synthese des Decandials
(Dialdehyd, II).

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Verwendbarkeit der von uns beschriebenen Aldehyd-Synthese¹⁾ zur Darstellung von Dialdehyden wurde diese Methode zur Gewinnung noch unbekannter Dialdehyde benutzt. In Folgendem wird die ganz glatt verlaufende Synthese des Sebacinsäuredialdehyds — Decandials —, sowie einiger seiner Derivate beschrieben. Da das dazu benötigte Sebacinsäuredichlorid nach der von uns etwas modifizierten Methode von Auger in nahezu theoretischer Ausbeute aus der leicht erhältlichen Sebacinsäure gewonnen wird und die Ausbeute an Dialdehyd mindestens 80 % beträgt, dürfte dieser augenblicklich der am leichtesten zugängliche Vertreter der noch wenig erforschten Klasse der Dialdehyde geworden sein. Dazu kommt, daß er auch in größeren Mengen darstellbar ist, indem wir die Reduktionsdauer unter Zuhilfenahme eines Rührwerks um nahezu 50 % abkürzen konnten. Dadurch können an einem Arbeitstage in einer Portion bequem 25 g Säurechlorid in Aldehyd übergeführt werden.

Der Sebacinsäuredialdehyd schließt sich in seinen Eigenschaften völlig den bisher bekannt gewordenen Dialdehyden der aliphatischen Reihe an. Er polymerisiert sich leicht zur sog. glasigen Modifikation und zeigt auch noch in dieser Form die typischen Aldehyd-Reaktionen gegen Fehlingsche Lösung usw. Sein Geruch ist milder als der des Octandials. Hierin und noch auffälliger in seinen Derivaten: Oxim und Phenyl-hydrason macht sich der Einfluß der 8 CH₂ Gruppen bemerkbar; er ist dadurch fettähnlicher, und diese Derivate haben einen erheblich tieferen Schmelzpunkt als die entsprechenden Derivate des Octandials und seiner niederen Homologen.

Beschreibung der Versuche.

Decandial (Sebacinsäuredialdehyd).

12 g Sebacinsäuredichlorid²⁾, 40 ccm Xylol³⁾, 1 mg Regulator (Chinolin S) und 1 g 2.5-proz. Pd-Kieselgur-Katalysator werden

¹⁾ B. 51, 585, 594 [1918]; 54, 425, 2888 [1921].

²⁾ Auger, A. ch. [6] 22, 263, schreibt vor, das bei der Umsetzung zwischen Sebacinsäure und Phosphorpentachlorid entstehende Phosphoroxychlorid im Ölbad bei 140–150° zu verjagen. Wir haben beobachtet, daß dadurch die Ausbeute erheblich vermindert wird, und empfehlen, das Oxy-

bei einer Ölbad-Temperatur von 150° unter kräftigem Turbinieren der Einwirkung von Wasserstoff unterworfen. Nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung (ca. 5 Stdn.) wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Sebacinsäuredialdehyd verbleibt als hellgelbe, klare, ölige Flüssigkeit. Wird sie nicht sofort in einem Lösungsmittel aufgenommen oder fraktioniert, so erstarrt sie nach kurzer Zeit zu einer glasigen Masse. Der monomolekulare Dialdehyd, wie er in der flüssigen Form vorliegt, geht unter 15 mm Druck bei 142° langsam über (Badtemp. 195°), ist jedoch unter diesen Bedingungen bereits bei 100° merklich flüchtig. Das Destillat bildet eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, die in sehr kurzer Zeit strengflüssig wird, um nach 1 Stde. vollkommen in die hartgummiartige, sog. glasige Modifikation übergegangen zu sein. Da die Polymerisation auch schon während der Destillation einsetzt, gelingt es nur 30–40 % des Aldehyds unter den genannten Bedingungen überzudestillieren.

Der einmal fraktionierte Dialdehyd ist analysenrein. Während der flüssige Dialdehyd in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroin leicht löslich ist, ist der polymere Dialdehyd in diesem fast unlöslich. Beim längeren Kochen löst er sich langsam in Xylol und Eisessig. Beide Modifikationen geben die typischen Aldehyd-Reaktionen mit Fehlingscher Lösung, Fuchsin-schwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung. Die flüssige Form reagiert momentan, die feste nach kurzer Zeit. Mit Wasserdämpfen ist der flüssige Dialdehyd mäßig flüchtig. Durch verd. Schwefelsäure wird die glasige Form in der Siedehitze langsam entpolymerisiert. Der Sebacinsäuredialdehyd riecht angenehm blumenartig, sein warmer Dampf stechend. Die glasige Form färbt sich beim Aufbewahren oberflächlich dunkel.

Analyse des polymeren Produkts:

0.1116 g Subst.: 0.2886 g CO_2 , 0.1058 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170). Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.54, » 10.61.

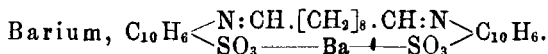
Die Bisulfitverbindung des Decandials kann leicht erhalten werden durch Ausschütteln des vom Katalysator befreiten Reaktionsgemisches mit

chlorid unter vermindertem Druck zu entfernen und die Vakuum-Destillation des Sebacinsäuredichlorids (Sdp.₁₅ 152°) durch Hochhalten der Ölbad-Temp. (205°) möglichst zu beschleunigen. So erhält man sicher 90–95 % der Theorie Sebacylchlorid.

³⁾ Es gelangte für diesen Versuch ein Xylol zur Anwendung, das soweit gereinigt war, daß es neben weiteren Reduktionsprodukten 65 % Aldehyd lieferte.

Bisulfit-Lösung oder durch Lösen des bei der Vakuum-Destillation zurückbleibenden polymeren Aldehyds in Xylol und Ausschütteln der so gewonnenen Lösung mit 40-proz. Bisulfit-Lösung. Nach kurzem Schütteln scheidet sie sich als feinkrystalliner, voluminöser Niederschlag aus, der nach 24-stündigem Stehen die ganze Lösung erfüllt. Durch scharfes Absaugen, Auswaschen mit Äther und wenig eiskaltem Wasser, Abpressen auf Ton und Trocknen im Exsiccator verbleibt ein schneeweißes, feinkrystallines Pulver, das sich nur schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löst. Mit Hilfe der Bisulfit-Verbindung wurde die Ausbeute an Sebacinsäuredialdehyd unter den beschriebenen Versuchsbedingungen zu 80–82 % bestimmt.

Sebacinsäuredialdehyd-di-Naphthyl-1-imid-4-sulfonsaures



Diese Verbindung wurde gewonnen durch Schütteln der aus 2 g Sebacinsäurechlorid durch Reduktion gewonnenen Aldehydlösung mit einer 10-proz. Lösung von naphthionsaurem Barium. Nach eintägigem Stehen hat sich ein mikrokristallines, leicht gelbes Pulver in einer Ausbeute von 73 % ausgeschieden. Es wurde abgesaugt, mit Äther und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen inerten Lösungsmitteln unlöslich. Durch Mineralsäure wird sie beim Kochen unter Abgabe des Aldehyds gespalten.

0.1211 g Sbst.: 0.3894 g BaSO₄.

C₂₀H₃₀O₆N₂S₂Ba (715.7). Ber. Ba 19.20. Gef. Ba 18.93.

1.10-Bis-oximino-*n*-decan (Sebacinsäuredialdoxim).

5 g Sebacinsäuredialdehyd-Bisulfit wurden in 30 ccm heißem Wasser gelöst und sofort mit einer Lösung von 2.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 4 g Natriumacetat, 5 Tropfen Eisessig in 30 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Oxim in Form eines weißen, voluminösen Niederschlags auszuschcheiden. Das nach 12-stündigem Stehen abfiltrierte Rohprodukt wurde aus 70-proz. Methylalkohol umkristallisiert, aus dem es sich in feinen, weißen Nadelchen ausscheidet. Diese schmolzen beim langsamen Erhitzen unzersetzt bei 124–127° (korr.), nachdem sie einige Grade vorher zu sintern begonnen haben¹⁾. Das Dioxim ist schwer löslich in Wasser, Äther,

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobecki (B. 44, 2534 [1911]) haben dasselbe Oxim durch Reduktion des 1.10-Dinitro-*n*-decans erhalten. Sie geben den Schmp. zu 137–141° an. Unser Oxim änderte auch nach 3-maligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt nicht. Die Verschiedenheit ist vielleicht durch sterische Unterschiede bedingt.

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin, leicht löslich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Xylol und Aceton.

0.1463 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 712 mm, 50-proz. KOH).

$C_{10}H_{20}O_2N_2$ (200). Ber. N 14.0. Gef. N 14.1.

Sebacinsäuredialdehyd-bis-[nitro-4-phenylhydrazon].

5 g Sebacinsäuredialdehyd-Bisulfid, gelöst in 30 ccm warmem Wasser, werden mit einer essigsäuren Lösung von 3.6 g *p*-Nitrophenylhydrazin unter Zugabe von 10 ccm 20-proz. Natriumacetat-Lösung versetzt und das Gemisch auf 70° erwärmt. Die Flüssigkeit beginnt sich bald zu trüben und ein gelbrotes Öl auszuscheiden, das nach längerem Stehen in Eis sich in einen festen roten Körper verwandelt. Durch Umkrystallisieren aus 70-proz. Äthylalkohol erhält man ein feinkrystallines, ziegelrotes Produkt, das bei 95° zu sintern beginnt und bei 104—107° unter Zersetzung schmilzt.

0.1147 g Sbst.: 19.8 ccm N (14°, 714 mm, 50-proz. KOH).

$C_{29}H_{38}O_4N_6$ (440). Ber. N 19.09. Gef. N 18.97.

Das Di-phenylhydrazon war nicht in analysenreinem Zustande zu gewinnen, da das bei der Umsetzung entstehende hellgelbe Öl keine Neigung zur Krystallisation erkennen ließ. Es zeigt diese Eigenschaft in noch vermehrtem Maße als das Octandial-di-phenylhydrazon¹⁾, daß nur schwer krystallin zu erhalten ist.

Weitere Mitteilungen folgen.

Bern, Institut für organische Chemie.

76. Alexander P. Smirnoff: Zur Kenntnis des 1-Phenylpyridons 4.

(Eingegangen am 13. Januar 1922.)

In einer in diesen Berichten neulich erschienenen Abhandlung²⁾ nehmen W. Borsche und I. Bonacker Stellung in bezug auf einige Ergebnisse meiner an anderem Orte³⁾ veröffentlichten Untersuchung des 1-Phenylpyridons-4. Es wird dabei besonders die von mir dort versuchte Deutung der Konstitution der 1-Arylpyridone-4 im Sinne O. Fischers⁴⁾ als innerer Ammoniumoxyde (Phenol-betaïne) (I.) verworfen und die Ketonformel II. vorgezogen.

Es soll hier in aller Kürze auf die in Frage stehenden Punkte eingegangen werden.

¹⁾ B. 54, 2889 [1921].

²⁾ B. 54, 2678 ff. [1921]. ³⁾ Helvet. chim. acta 4, 599 [1921].

⁴⁾ B. 32, 1308 [1899].