

84. D. Vorländer und Erich Daehn: 5-Phenyl-pentadienal-1 und 7-Phenyl-heptatrienal-1 (2. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 9. Januar 1929.)

Bald nach Veröffentlichung unserer ersten Mitteilung¹⁾ über die genannten, in der Literatur nicht aufzufindenden Aldehyde teilte uns Hr. A. Pfau aus Vernier (Genf) mit, daß die Verbindungen in der Riechstoff-Technik nicht unbekannt wären; überdies läge eine Berliner Dissertation von G. Engelberg aus dem Jahre 1914 vor, in welcher die beiden Aldehyde beschrieben seien. Wir hatten von dieser auf Veranlassung von Erlenmeyer jun. ausgeführten Dissertation keine Kenntnis und sind Hrn. Pfau dankbar für seine Mitteilung. Erlenmeyer und Engelberg haben mit Hilfe der Firma Schimmel & Co., Miltitz, gearbeitet und verfügten über weit größere Mengen von Rohaldehyd als wir. Doch wird man, wenn die höchstsiedenden Teile aus dem Aldehyd-Gemisch abgeschieden werden sollen, vielleicht besser tun, bei den kleinen Mengen zu bleiben, um die Zersetzung der Öle bei der lang dauernden Vakuum-Destillation zu vermeiden. An der Identität unserer Präparate des Phenyl-pentadienals mit denen von Erlenmeyer und Engelberg (im Folgenden bezeichnet als E. E.) kann trotz einiger Abweichungen in den Schmelzpunkts-Angaben kein Zweifel sein. Daß die kristallin-flüssigen Eigenschaften bei E. E. nicht berücksichtigt wurden, war kaum anders möglich.

Wir haben unsere Versuche fortgesetzt und stellen unsere neueren Befunde über Derivate aus technischem Aldehyd vom Jahre 1927 (bezeichnet V. D.) mit den älteren (V. K., vom Jahre 1924/25) und mit denen von E. E. zusammen. Unsere Beobachtungen an vermeintlichen Derivaten des Phenyl-heptatrienals haben wir in einwandfreier Form mit denen von F. E. noch nicht in Beziehung bringen können.

Beschreibung der Versuche.

5-Phenyl-pentadienal-1, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CHO$.

Die Firma Schimmel & Co. hatte die Freundlichkeit, uns den Nachlauf von der Fraktionierung des synthetischen Zimtaldehyds zur Verfügung zu stellen. Die meisten Firmen scheinen auf den Aldehyd keinen Wert zu legen: sie benutzen den Nachlauf als Streckmittel für billige Seifen-Parfüms²⁾. Als Riechmittel selbst ist der zweifach ungesättigte Aldehyd wertlos; da er ebenso wie Zimtaldehyd, aber sehr viel schwächer als dieser riecht.

Der technische Nachlauf enthält 10–15% Zimtsäure, die wir vor der Destillation des Öls durch Schütteln mit Sodalösung entfernten. Die Vakuum-Destillation des sodann über Na_2SO_4 getrockneten Öls ($\frac{1}{2}$ Kilo) ergab bei 10–15 mm Druck:

1. Fraktion, 18%, Sdp. bis 145° (Bad bis 175°) vorwiegend aus Zimtaldehyd bestehend; 2. Fraktion, 7%, Sdp. 145 – 157° (Bad bis 185°), Gemisch von Zimtaldehyd und Dienal; 3. Fraktion, 9%, Sdp. 157 – 165° (Bad bis 195°), gelbes, dickflüssiges Öl

¹⁾ Vorländer, Fischer und Kunze, B. 58, 1284 [1925].

²⁾ vergl. ferner A. Pfau, Perfumery Record 14, 13 [1923].

hauptsächlich aus Dienal (90—95% enthaltend); 4. Fraktion, 17%, Sdp. 165—179° (Bad bis 220°) ebenfalls aus rohem Dienal bestehend; 5. Fraktion, 9%, Sdp. 180—195° (Bad bis 240°); in diesem dickflüssigen Öl hat der Dienal-Gehalt stark abgenommen; höher siedende Aldehyde sind darin nachweisbar; weitere Untersuchung vergl. bei Trienal; 6. Fraktion, 14%, Sdp. über 195° (Bad bis 330°) dunkel gelbbraunes, zähflüssiges Öl, Gemisch, größtenteils ohne Aldehyd-Charakter; Rückstand 26%, nicht destillierbares Harz.

Die Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und 2-mal im Vakuum (10—25 mm) auf den bei 160—168° siedenden Teil fraktioniert destilliert und ergaben ein für weitere synthetische Versuche hinreichend einheitliches Phenyl-pentadienal. Sdp. nach E. E. 170—180° bei 12 mm Druck. Der Siedepunkt ist wegen unvermeidlicher Zersetzung nicht genau festzulegen. Aus dem Verhalten der entsprechenden *p*-Methoxy-aldehyde (aus Anisaldehyd + Acetaldehyd) ist zu folgern, daß bei der Destillation auch eine Hydrierung erfolgt.

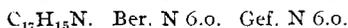
Zur Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd im Laboratorium führt die von E. E. der Technik entnommene Vorschrift³⁾ bedeutend rascher zum Ziel, als die von V. K. Doch verwendeten wir Methanol an Stelle des Äthylalkohols: Eine Mischung von 100 g Zimtaldehyd, 200 g Methanol, 100 ccm Wasser und 100 g 50-proz. wäßriger Acetaldehyd-Lösung⁴⁾ wird bei 0—5° mit 100 g 5-proz. Natronlauge langsam vermischt und nach 5-stdg. Stehen in Eis aufgearbeitet. Die Fraktion von 160—180° bei 9—15 mm Druck enthält Dienal; Ausbeute 15—20 g neben 30—40 g unverändertem Zimtaldehyd.

Nach einer Mitteilung von Gildemeister an E. E. krystallisiert das Phenyl-pentadienal mitunter in hellgelben Nadeln von brennendem Geschmack; Schmp. 38.5°.

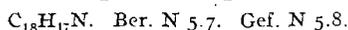
Phenyl-pentadienal und Amine.

Molekulare Mengen in alkohol. Lösung oder ohne Lösungsmittel werden 2—4 Stdn. auf 50—70° erwärmt, oder sie bleiben bei Zimmer-Temperatur 1—3 Tage stehen:

Anilin: Stark doppelbrechende, gelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 112° (korr.); nicht kr.-fl.; orange Färbung mit konz. H₂SO₄.



p-Toluidin: Gelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. (auffallend niedrig) 105° (korr.); nicht kr.-fl.; orange Färbung mit konz. H₂SO₄.



p-Anisidin: Dunkelgelbe Blättchen aus Methanol oder Benzol; Schmp. V. D. 147° (korr. (V. K. 143°)); monotr. kr.-fl. Schlieren; 2 kr.-feste Phasen.

p-Phenetidin: Goldgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. V. D. 137° (korr. (V. K. 133—134°)); monotr. kr.-fl. Schlieren.

p-Amino-azobenzol: Kondensation in alkohol. Lösung; allmähliche Abscheidung von rotgelben Blättchen; enantiotr. kr.-fl. Schlieren; Schmp. V. D. I. 168°; II. 163° (korr.) (V. K. 172° und 168°); blauviolett mit konz. H₂SO₄.

β-Naphthylamin: Reagiert in alkohol. Lösung sofort; gelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 145° (korr.); nicht kr.-fl.; rot mit konz. H₂SO₄.



³⁾ vergl. Scholtz, B. 28, 1368 [1895].

⁴⁾ Wasser-freier bzw. konzentrierter Acetaldehyd läßt sich fast unverändert in Flaschen von Zinn oder verzinntem Eisenblech monatelang aufbewahren.

p-Amino-acetophenon: Reagiert in alkohol. Lösung langsam; gelbe lange und feine Nadeln aus Aceton; wahrscheinlich 2 monotr. kr.-fl. Phasen, Schlieren; einachsigt aufgerichtet; Schmp. 154–155⁰ (korr.); carminrot mit konz. H₂SO₄.

C₁₉H₁₇ON. Ber. N 5.1. Gef. N 5.2.

Phenyl-hydrazin: Reagiert in alkohol. Lösung sofort; gelbe Nadeln oder Prismen aus Alkohol; Schmp. V. D. 178⁰ (korr.) (V. K. 170–172⁰, E. E. 177⁰); nicht kr.-fl.; schmutzig grün mit konz. H₂SO₄.

Hydrazin: Sehr kleine, gelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. V. D. 210⁰ (korr.) oder goldgelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. 217⁰ (korr.) (V. K. aus Alkohol 207–209⁰, E. E. aus Eisessig 207⁰). Die Verbindung ist dimorph kr.-fest. Der Misch-Schmp. der beiden Formen lag bei 206–210⁰; wider Erwarten sind beide Formen nicht kr.-fl.; rotviolett mit konz. H₂SO₄.

Phenyl-pentadienal und Ketone.

Aceton: Schmp. des Bis-phenylpentadienal-acetons übereinstimmend V. D. und V. K. 189⁰ (korr.); monotr. kr.-fl. nach dem ersten Aufschmelzen, wie früher beschrieben.

Acetophenon: 3 g Dional und 2.3 g Acetophenon in 15 ccm Alkohol, versetzt mit 10-proz. Natronlauge bis zum Farbumschlag gelb → rot. Phenylpentadienal-acetophenon scheidet sich sehr langsam zunächst als Öl aus, das beim Schütteln allmählich zu gelbbrauner Masse erstarrt; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Krystalle; Schmp. 79⁰; nicht kr.-fl.; bleibt, nach dem Schmelzen überkühlt, amorph flüssig; rotviolett mit konz. H₂SO₄.

C₁₉H₁₈O. Ber. C 87.7, H 6.2. Gef. C 87.3, H 6.3.

Cyclopentanon: 4 g Aldehyd, 1.1 g Keton, 15–20 ccm Alkohol und 1 ccm 10-proz. Natronlauge geben unter Erwärmung einen rötlichen Krystallbrei von Bis-phenylpentadienal-cyclopentanon; aus Chloroform-Alkohol rote Blättchen; Schmp. 203–204⁰ (korr.); erleidet beim Anwärmen Umwandlung in eine 2. kr.-feste Form; nicht kr.-fl.; blau mit konz. H₂SO₄.

C₂₇H₂₄O. Ber. C 89.0, H 6.6. Gef. C 88.7, H 6.6.

Cyclohexanon: Bis-phenylpentadienal-cyclohexanon, Schmp. V. D. und V. K. 202⁰ (korr.) übereinstimmend auch in den übrigen Eigenschaften; monotr. kr.-fl., demnach wirkt hier der Sechsring stärker kr.-fl. als der Fünfring⁵⁾.

Versuche zur Gewinnung des 7-Phenyl-heptatrienals-1, C₆H₅. [CH : CH]₃. CHO.

Unsere früheren Versuche hatten wenigstens zu dem Ergebnis geführt, daß es möglich ist, das Trienal aus den höher siedenden Aldehyd-Fractionen in Gestalt einiger wohl charakterisierten Abkömmlinge auszufällen. Bei der Wiederholung unter Einsatz der größeren Mengen Aldehyd-Gemisch aus dem oben beschriebenen technischen Nachlauf der Zimtaldehyd-Synthese verschlechterten sich die Aussichten zur Gewinnung des Trienals. Dieses sollte in der erwähnten 5. Fraktion, Sdp. 180–195⁰ enthalten sein. Die wiederholte Destillation ergab ein bei 185–195⁰ unter 14 mm siedendes Öl, aus welchem die folgenden Kondensprodukte abgeschieden wurden:

⁵⁾ vergl. B. 54, 2261 [1921].

mit Phenyl-hydrazin: Nach etwa 2 Stdn. (die Dienal-Verbindung fällt nach wenigen Minuten aus) sehr geringe Mengen eines Phenyl-hydrazons; aus Alkohol Krystallpulver oder sehr kleine Nadelchen; nicht kr.-fl. Schmp. 189° (korr.); orange mit konz. H_2SO_4 ;

mit *p*-Phenetidin: Nach 2 Tagen Krystall-Abscheidung; gelbe Blättchen aus Alkohol; enantiotr. kr.-fl. Schlieren; erstarrt kr.-fest ohne Überkühlung; Schmp. I. 188° (korr.), II. 164° (korr.); gelborange mit konz. H_2SO_4 . Diese Schmp. sind gänzlich verschieden von denen der durch V. K. früher abgeschiedenen Verbindung, Schmp. I. 200° und II. 171° ;

mit *p*-Anisidin: Nach etwa 3 Stdn. Krystalle, gelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 183° (korr.); stark monotr. kr.-fl. Schlieren; gelb mit konz. H_2SO_4 . Die Eigenschaften sind abweichend von V. K.'s Verbindung, welche enantiotr. kr.-fl. war und I. bei $205-207^{\circ}$, II. bei 165° schmolz;

mit *p*-Amino-azobenzol: Goldgelbe Blättchen aus Benzol; enantiotr. kr.-fl. Schlieren; Schmp. I. $250-252^{\circ}$ (korr.), II. $208-210^{\circ}$ (korr.); carminrot mit konz. H_2SO_4 . Schmp. dagegen bei V. K. I. etwa 300° , II. 251° (korr.). Leider waren die Mengen sehr gering; doch hatten die Verbindungen im allgemeinen unter dem Mikroskop ein einheitliches Aussehen.

Die Angaben von V. D. stimmen nicht überein mit den früheren Beobachtungen von V. K. Der Unterschied in den Eigenschaften dürfte hauptsächlich auf die verschiedene Art der Kondensation zurückzuführen sein. Da die Schmp. der Verbindungen bei V. K. durchgehend höher liegen als die der Kondenskörper aus dem technischen Nachlauf, so gehören die früher für Trienal angesprochenen Eigenschaften womöglich gar nicht diesem, sondern einem höheren en-Homologen an. Die Analysen können leider keine Entscheidung geben.

Nach E. E. läßt sich das Trienal durch Vakuum-Destillation aus den höher siedenden Rückständen der Dienal-Darstellung (Kondensation in alkohol. Lösung) überhaupt nicht abscheiden. Wir können das bestätigen; man gewinnt zwar Destillate, doch haben diese kaum noch Aldehyd-Charakter. Dies gilt jedoch nur für die Kondensprodukte von Dienal und Acetaldehyd, wie sie bei Gegenwart größerer Mengen Alkohol in kurzer Zeit von 5 Stdn. entstehen, und nicht für die von V. K. früher dargestellten Kondensprodukte bei Gegenwart von viel Wasser und wenig Alkohol in der Zeit von mehreren Tagen. Wir hatten den Alkohol früher mit Absicht in geringer Menge angewendet — ganz vermeiden läßt er sich kaum⁶⁾ —, um die mögliche Bildung der Addukte mit NaOC_2H_5 und die zu weit gehende Kondensation zu vermeiden. Zu berücksichtigen bleibt auch, daß bei der Reaktion die höheren Aldole und en-Homologen des Crotonaldehyds eingreifen, die in beträchtlicher Menge bei der technischen Zimtaldehyd-Synthese abfallen.

Arbeitet man nach der Vorschrift von E. E. und schüttelt die aus Pentadienal durch Kondensation mit Acetaldehyd bei der Destillation des Dienals zurückbleibenden Öle mit Na-Bisulfit aus, so zeigt sich, daß die anfangs ausgeschiedenen Bisulfit-Verbindungen der Aldehyde, wenn man sie einige Stunden mit dem überschüssigen Na-Bisulfit in Berührung läßt, verschwinden (wasser-lösliche C-S-Addukte mit NaHSO_3); bei der Behandlung mit warmer Sodalösung sind dann höhere Aldehyde nicht mehr abzuschneiden. Der nach den Angaben E. E.'s von uns dargestellte Aldehyd (? Trienal) war enantiotr. kr.-fl., hatte in einem Falle den Schmp. I. 110° , II. 104° , beide unscharf; er reduziert

⁶⁾ vergl. B. 59, 2078 [1926].

ammoniakal. Ag-Lösung; bei einem anderen Versuch lagen die Schmp. bei 103° und 101°; nach Angabe von E. E. Schmp. 98°. Die kr.-fl. Eigenschaften einiger, aber nicht einheitlicher Kondensprodukte aus diesem festen Aldehyd oder Aldehyd-Gemisch mit Aminen waren auffallend schwach, und die Schmp. andere, als die 1925 von V. K. und 1927 von V. D. gefundenen.

Der Aldehyd von E. E. scheint aus einem Gemisch von höheren Aldehyden zu bestehen.

Das Heptatrienal bedarf somit noch der besonderen weiteren Untersuchung. Doch ist soviel zu ersehen, daß die kr.-fl. Eigenschaften bei Verlängerung der Kette in den en-homologen Aldehyden und in deren Abkömmlingen stark zunehmen.

85. D. Vorländer und Erich Daehn: 7-Phenyl-heptatriensäure¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 9. Januar 1929.)

Die Untersuchung der höheren, der Cinnameryl-acrylsäure folgenden en-homologen Säure bot mehrfaches Interesse für uns: das Verhalten der 3 Doppelbindungen bei Additionsreaktionen, dann die Beantwortung der Frage, ob kr.-fl. Eigenschaften durch Verlängerung der Kette auch ohne *para*-Substitution verstärkt werden. Wir konnten Phenyl-heptatriensäure (im Gegensatz zu ihrem Aldehyd¹⁾) in reiner Form darstellen und nachweisen, daß sie enantiotrop kr.-fl. ist. Es liegt somit die folgende Reihe von nicht *para*-substituierten Säuren vor, bei denen mit zunehmender Verlängerung der Kette und mit jedem Hinzutritt einer weiteren C:C-Gruppe die kr.-fl. Eigenschaften anwachsen:

	I. Schmp.	II. Schmp.	Existenz-Gebiet	kr.-fl. Eigenschaften
Benzoesäure	?	121°	—	nicht kr.-fl.
Zimtsäure ²⁾	etwa 90°	133°	etwa —43°	mo. lat. kr.-fl.
Cinnameryl-acrylsäure ²⁾ .	etwa 131°	165.5°	etwa —34°	mo. lat. kr.-fl.
Phenyl-heptatriensäure .	199° (unt. Zers.)	189°	+10°	en. kr.-fl.

Dabei bleibt unentschieden, ob die C:C-Gruppe nur räumlich, Kette verlängernd, oder außerdem energetisch wirkt, oder auch — was wir für das Wahrscheinlichste halten — mit mehreren, sehr verschiedenen Funktionen kumulativ eingreift.

In der Darstellung der Phenyl-heptatriensäure ist uns G. Engelberg wie bei den Aldehyden mit seiner in der Literatur nicht verzeichneten Untersuchung aus dem Laboratorium von Erlenmeyer jun. (Berlin, 1914) vorangegangen. Wir haben bei der folgenden Beschreibung der Säure die Angaben von E. E. zum Vergleich angeführt. Die kr.-fl. Eigenschaften waren E. E. unbekannt. Man wird wohl in Zukunft beim Arbeiten auf diesem Gebiete nicht die kr.-fl. Erscheinungen außer Betracht lassen dürfen.

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

²⁾ R. Walter, B. 58, 2305 [1925].