

**230. Julius v. Braun und Ernst Anton:
Hexahydro-farnesal und Nor-hexahydro-farnesal.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 24. April 1929.)

Der kürzlich¹⁾ von dem einen von uns und W. Teuffert dargestellte 2.6-Dimethyl-heptylaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$, zeichnet sich durch viel stärkeren Geruch und viel angenehmere Geruchsnuance als der isomere *n*-Nonylaldehyd aus. Die Vermutung lag nahe, daß diese durch Verzweigung der Kette an ihren beiden Enden bewirkte Verstärkung und Veredelung des Geruchs sich auch in anderen Fällen bemerkbar machen würde. Wir wählten zur Prüfung einen ganz extremen Fall, wo infolge der recht bedeutenden Molekulargröße die normale unverzweigte Vergleichssubstanz nur noch schwache geruchliche Eigenschaften besitzt: eine solche Substanz ist der Myristinaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CHO}$, der, wie wir uns an einem reinen Präparat überzeugen konnten²⁾, nur sehr schwachen und infolge der fettigen Nuance nicht sehr angenehmen Geruch besitzt. Das dem 2.6-Dimethyl-heptylaldehyd entsprechende Produkt wäre hier der 2.11-Dimethyl-dodecylaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$, dessen Gewinnung indessen zurzeit wegen der Frage des Ausgangsmaterials kaum zu überwindende Schwierigkeiten bietet.

Es schien uns indessen wahrscheinlich, daß man ausgehend vom Farnesol (I) im Sinne der Formeln:

- I. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow$
 II. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow$
 III. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \rightarrow$
 IV. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br} \rightarrow$
 V. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 \rightarrow$
 VI. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}:\text{O}$

zu einem dem Dimethyl-dodecylaldehyd sehr nahe stehenden Stoff, dem 2.6.10-Trimethyl-undecylaldehyd (VI) kommen kann, der sich vom Dimethyl-dodecylaldehyd nur durch eine in der Mitte des Moleküls befindliche Verzweigung unterscheidet. Seine Synthese ließ sich in der Tat auf dem genannten Wege durchführen, und bei seiner geruchlichen Prüfung zeigte sich, daß zwischen ihm und dem Myristinaldehyd in Bezug auf Stärke und Schönheit des Geruches ein noch größerer Unterschied als zwischen dem Nonylaldehyd und Dimethyl-heptanal besteht. Auch das Hexahydro-farnesal, das wir durch Oxydation des Alkohols II gewinnen konnten, riecht angenehmer als der Myristinaldehyd, ist aber dem Aldehyd VI in der Stärke und Nuance unterlegen. Es scheint danach, als stelle die Struktur $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{R} - \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ eine für Riechstärke und Qualität besonders günstige Kombination dar, und nur die Frage, ob die eine oder andere Verzweigung das wichtigere Moment bildet, wird noch an passend gewählten Beispielen geklärt werden müssen.

¹⁾ B. 62, 235 [1929].

²⁾ Für die Reindarstellung und Überlassung einer Probe Myristinaldehyd sind wir Hrn. Prof. H. Wienhaus in Miltitz/Leipzig zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Beim Versuch, die Hydrierung des freien Farnesols mit Pt oder Pd durchzuführen, machten wir genau die gleichen Erfahrungen wie G. Fischer³⁾ (weitgehende reduktive Entfernung der OH-Gruppe) und mußten daher den von Fischer gewählten Umweg über das Acetyl-farnesol einschlagen.

Das von Fischer bereits dargestellte Hexahydro-farnesylbromid (III) setzt sich bei 100° mit benzolischem Trimethylamin nur recht langsam zum quartären Bromid IV um, so daß nach 17 Stdn. die Ausbeute nur 50% beträgt. Die Verbindung, die sich in gut krystallisierter Form abscheidet, löst sich leicht in Alkohol und ist so hygroskopisch, daß sie an der Luft momentan zerfließt. Setzt man sie mit Silberoxyd um, dampft ein, spült den gallert-artigen Rückstand mit einer konz. Lösung von 4 Mol. Ätzkali in einen Destillierkolben und destilliert langsam im Vakuum über, bis nichts mehr übergeht, so erhält man in der Vorlage ein Öl, das zu $\frac{1}{5}$ aus einem basischen und zu $\frac{4}{5}$ aus einem nicht-basischen Bestandteil besteht. Der erstere wird dem Gemisch durch verd. Säure entzogen, siedet unter 10 mm bei 155–157°, stellt eine wasserhelle, typisch aminartig riechende Flüssigkeit dar und besitzt die erwartete Zusammensetzung des [Hexahydro-farnesyl]-dimethyl-amins.

0.1302 g Sbst.: 6.55 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{17}H_{37}N$. Ber. N 5.50. Gef. N 5.83.

Der nicht-basische Bestandteil stellt das reine Hexahydro-farnesen (V) dar, siedet unter 12 mm, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, bei 117 bis 120°, ist wasserhell, leicht beweglich und fast geruchlos.

0.1093 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.1402 g H_2O .

$C_{15}H_{30}$. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.61, H 14.36.

$d_4^{12} = 0.7797$, $n_D^{12} = 1.4398$, Mol.-Refrakt. Ber. für $C_{15}H_{30}$ = 71.00, gef. 71.04.

Nach dem Ozonisieren in der 15-fachen Menge Eisessig, Zerstören des Ozonids mit Wasser und Zinkstaub, Aufnehmen des resultierenden Öls in Äther und gutem Waschen mit Soda erhält man eine farblose Flüssigkeit, die nach einem kaum nennenswerten Vorlauf unter 10 mm bei 136–138° destilliert (Ausbeute nahezu 60%); es hinterbleibt in etwa halb so großer Menge ein gelblich gefärbter, dickflüssiger Rückstand.

Der 2.6.10-Trimethyl-undecylaldehyd, den man auch, um seinen Bildungsweg zu kennzeichnen, als Nor-hexahydro-farnesal benennen kann, geht beim nochmaligen Destillieren unter 9 mm bei 133–135° über, hinterläßt aber wieder einen kleinen, höher siedenden Rückstand; dessen Bildung ist durch leicht erfolgende Polymeisation bedingt.

0.1569 g Sbst.: 0.4532 g CO_2 , 0.1848 g H_2O .

$C_{14}H_{28}O$. Ber. C 79.16, H 13.29. Gef. C 78.81, H 13.19.

$d_4^{12} = 0.8452$, $n_D^{12} = 1.4440$, Mol.-Refrakt. Ber. für $C_{14}H_{28}O$ = 66.86, gef. 66.70.

Beim Stehen verdickt sich der Aldehyd etwas, so daß die Dichte z. B. nach 44 Stdn. auf 0.8589 steigt. Damit geht Hand in Hand die Veränderung des Geruches: frisch destilliert, zeigt der Aldehyd einen ungemün angenehm, starken, erfrischend blumen-artigen Geruch; beim Stehen wird der Geruch immer schwächer und schwächer.

³⁾ A. 464, 69 [1928].

Fuchsin-schweflige Säure wird von dem Nor-hexahydro-farnesal leicht gefärbt. Mit Semicarbazid in Holzgeist-Lösung scheidet sich beim Stehen langsam das gut krystallisierte Semicarbazon vom Schmp. 235—237° ab.

Das Hexahydro-farnesal läßt sich leicht, allerdings nur mit 20 bis höchstens 30% Ausbeute, fassen, wenn man das Hexahydro-farnesol in der 2¹/₂-fachen Menge Eisessig unter Kühlung langsam mit der berechneten Menge CrO₃ in Eisessig versetzt und die Oxydation ohne Erwärmung ablaufen läßt. Man fällt mit Wasser, äthert aus, schüttelt den Ätfer-Inhalt mit Bisulfit, saugt nach 24 Stdn. die feste Bisulfitverbindung scharf ab und zerlegt mit Soda. Das Hexahydro-farnesal siedet unter 11 mm bei 145—147° und neigt viel weniger zur Polymerisation als das niedere Homologe.

0.1102 g Sbst.: 0.3223 g CO₂, 0.1346 g H₂O.

C₁₅H₃₀O. Ber. C 79.55, H 13.38. Gef. C 79.76, H 13.67.

Es färbt schnell fuchsin-schweflige Säure und vereinigt sich mit Semicarbazid in Holzgeist langsam zum gut krystallisierten Semicarbazon vom Schmp. 248—250°.

Was den Geruch betrifft, so ist er recht angenehm, wenn auch nicht so erfrischend und blumig, wie der des Nor-aldehyds.

231. Hans Heinrich Schlubach und Werner Flörsheim: Die Konstitution des Sinistrins.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Von H. H. Schlubach und H. Elsner¹⁾ ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß das von ihnen synthetisch erhaltene und als der eigentliche Grundkörper des Inulins angesprochene Di-fructose-anhydrid auch in der Natur vorkommt. Wir haben diese Annahme durch die Untersuchung des von O. Schmiedeberg²⁾ aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) erhaltenen und als Sinistrin bezeichneten Zuckers bestätigen können.

Aus der frischen Zwiebel dieser Pflanze lassen sich durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Ausfällung des in Lösung gegangenen Eiweißes und fraktionierte Ausfällung mit Alkohol zwei Zucker in guter Ausbeute isolieren, die folgende Eigenschaften haben:

A. Leichter löslich in Alkohol: $[\alpha]_D^{20} = -25.3^{\circ}$ (Wasser, c = 1.2080).

(C₆H₁₀O₅)₂. Mol.-Gew. ber. 324, gef. 305, 310.

B. Schwerer löslich in Alkohol: $[\alpha]_D^{20} = -30.6^{\circ}$ (Wasser, c = 1.1640).

(C₆H₁₀O₅)₄. Mol.-Gew. ber. 648, gef. 670.

Außer durch diese Konstanten unterscheiden sich beide Verbindungen in ihrem äußeren Verhalten kaum. Sie weisen stets, auch nach mehrfacher Umfällung, einen geringen Gehalt an Asche auf, der ähnlich wie bei der Stärke, neben Natrium und Kalium in der Hauptsache aus Phosphorsäure und Kieselsäure besteht.

¹⁾ B. 61, 2361 [1928].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 3, 114 [1879].