

308. Richard Kuhn und Max Hoffer: Hexadienal und Octatrienal (Über konjugierte Doppelbindungen, XIX.)¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie. (Eingegangen am 13. Juni 1931.)]

Für die Gewinnung der genannten Aldehyde haben wir ein ergiebiges Verfahren angegeben, das auf der Einwirkung von Piperidin auf Gemische von Crotonaldehyd und Acetaldehyd beruht²⁾. Man erhält dabei die Aldehyde I und II neben anderen Produkten, die durch Destillation kaum zu entfernen sind.

I. $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:CH.CHO}$ II. $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CHO}$

Die Reindarstellung gelingt, wie wir gefunden haben, über die schön krystallisierenden Bisulfit-Verbindungen, was bemerkenswert erscheint, da Crotonaldehyd aus seiner Bisulfit-Verbindung nur spurenweise regeneriert werden kann³⁾. Beim Hexadienal sind die Ausbeuten an reiner Substanz auch noch recht schlecht (etwa 10%), beim Octatrienal schon viel besser (40–50%).

Ammoniak-Verbindungen konnten wir weder von I noch von II erhalten. Der Sorbinaldehyd I läßt sich im Ammoniak-Strom unverändert destillieren (Sdp. 173–174°, 754 mm). Die Einwirkung von Ammoniak auf eine ätherische Lösung des Rohproduktes stellt die beste Methode zur Gewinnung von reinem Hexadienal dar. Offenbar werden dabei Verunreinigungen (Crotonaldehyd, Aldol u. a.) ausgefällt, so daß durch anschließende Destillation 50–60% des Rohproduktes als reines Hexadienal erhalten werden. In Gegenwart von Wasser bewirkt Ammoniak Verharzung.

Die reinen Aldehyde geben mit Malonsäure in Pyridin die zuerst aus den Rohprodukten dargestellte Octatrien- und Decatetraensäure, die bei der katalytischen Hydrierung Caprylsäure und Caprinsäure liefern, woraus ihre Konstitution erhellt.

Reines Hexadienal, das in geringen Mengen schon P. Baumgarten und G. Glatzel⁴⁾ in Händen hatten, stellt eine fast vollkommen farblose, bewegliche Flüssigkeit von dumpfem, etwas stechendem Geruch dar, die bei 64–66° (11 mm) siedet. Die Molrefraktion zeigt eine Exaltation von 4.04, die mit derjenigen des Hexatriens von P. van Romburgh und P. Müller⁵⁾ (4.2) nahe übereinstimmt. Außer den bereits beschriebenen Derivaten (Semicarbazon und Azin) haben wir noch das Oxim und Phenyl-hydrason dargestellt, die früher aus dem Rohrprodukt nicht erhalten werden konnten.

Reines Octatrienal krystallisiert aus Petroläther in schwach gelblichen Nadeln, die bei 55° schmelzen⁶⁾. Es besitzt schwach süßlichen, stechenden Geruch und schmeckt im ersten Augenblick süß, dann pfeffer-ähnlich beißend. Auch unter indifferenten Gasen polymerisiert sich der dreifach ungesättigte Aldehyd im Laufe einiger Stunden zu einer gelben, amorphen Masse. Der von P. Baumgarten und G. Glatzel beschriebene flüssige gelbe Aldehyd $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ ist mit unserem Octatrienal anscheinend nicht identisch.

¹⁾ XVIII. Mittel.: B. 64, 1732 [1931]. ²⁾ B. 63, 2164 [1930].

³⁾ A. Lieben u. S. Zeisel, Monatsh. Chem. 1, 821 [1880].

⁴⁾ B. 59, 2658 [1926]. ⁵⁾ Proc. Koninkl. Akad. Wetensch. 16, 1092 [1914].

⁶⁾ Es ist die aus dem Rohprodukt durch Ausfrieren erhaltliche Substanz, für die wir in der ersten Mitteilung 52–53° als Schmelzpunkt angegeben hatten. Da die Substanz leicht der Autoxydation unterliegt, hatten die ersten Analysen, die nicht mitgeteilt wurden, viel zu niedrige C-Werte ergeben.

Hexadienal und Octatrienal reduzieren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung bei gelindem Erwärmen. Mit fuchsin-schwefliger Säure geben sie die übliche Rotfärbung. Die Grünfärbung mit Schiffschem Reagens, die am rohen Octatrienal beobachtet wird, kommt, wie bereits vermutet, jedenfalls Beimengungen zu. Mit starker alkoholischer Salzsäure gibt das Hexadienal in der Kälte sofort eine tief permanganat-ähnliche Farbe, die ziemlich unbeständig ist. Die Reaktion ist zum Nachweis geringer Mengen dieses Aldehyds in wasser-freien Gemischen geeignet. Octatrienal gibt mit alkohol. Salzsäure ein tiefes vergängliches Smaragdgrün.

Mit Antimontrichlorid in Chloroform nach Carr-Price gibt das Hexadienal über Gelb eine tiefrote, stark grün fluoreszierende Lösung, die im Spektroskop 2 Banden im Sichtbaren erkennen läßt, deren Schwerpunkte bei 607 und 510 m μ liegen (End-Absorption von 430 m μ an). Octatrienal wird mit Antimontrichlorid über Orange tief smaragdgrün, stark tingierend, und zeigt eine Bande bei 616 m μ (End-Absorption von 494 m μ an).

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung der Bisulfit-Verbindungen.

Die rohe Aldehyd-Fraktion wird mit einem Überschuß (100%) an 30-proz. Natriumbisulfit-Lösung versetzt und unter Kühlung an der Wasserleitung bis zur klaren Auflösung geschüttelt. Beim Octatrienal tritt bereits nach einigen Minuten, beim Hexadienal nach längerer Zeit reichlich Krystallisation farbloser Blättchen ein. Man saugt nach längerem Stehen ab und trocknet im Vakuum über Chlorcalcium.

Aus 12 g rohem Hexadienal erhält man 8 g, aus 6 g reinem Aldehyd 5 g Bisulfit-Verbindung. Bei Anwendung von 20 g rohem Octatrienal, das mit 40 g Bisulfit in 80 ccm Wasser umgesetzt wurde, betragen die Ausbeuten 10–11 g. Die Bisulfit-Verbindungen stellen schöne, farblose Blättchen dar, die, gut getrocknet, in wohlverschlossenen Flaschen anscheinend beliebig lange haltbar sind. An der Luft zerfließen sie bald unter Braunfärbung und Verharzung. In wäßriger Lösung sind sie nur bei Gegenwart eines Überschusses von Natriumbisulfit wenige Tage haltbar. Die Bisulfit-Verbindung des Hexadienals ist recht leicht löslich in kaltem Wasser, die des Octatrienals ziemlich schwer. Sie läßt sich in Gegenwart von freiem Bisulfit daraus umkrystallisieren, wobei man nicht allzusehr erwärmen darf. Beim Erhitzen scheiden die wäßrigen Lösungen freien Aldehyd aus, in Gegenwart von freiem Bisulfit dagegen bleibt die Flüssigkeit klar, und es läßt sich daraus kein Aldehyd mehr regenerieren. Offenbar treten dabei Additionen von Bisulfit an die Doppelbindungen ein. Beim Versetzen mit verd. Soda-Lösung in der Kälte erhält man die Aldehyde in den angegebenen Ausbeuten.

Darstellung von reinem Hexadienal (Sorbinaldehyd).

Der rohe Sorbinaldehyd wird im doppelten Volumen Äther gelöst und zunächst unter Eiskühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald, und es scheidet sich an den Wänden des Gefäßes eine zähe Flüssigkeit ab. Die Menge der Ausscheidungen beträgt im Durchschnitt 5–10% der angewandten Substanz. Nach der Sättigung läßt man 10–15 Min. stehen und wäscht hierauf einigemale mit Wasser. Rasches Arbeiten ist wichtig. Die wäßrige Schicht ist ohne

Rücksicht auf die zunächst immer auftretende milchige Trübung abzulassen. Die ätherische Schicht wird mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand bei 11 mm fraktioniert. Die Hauptmenge geht schlieren-frei bei 60–68° über, im Kolben bleiben beträchtliche Mengen einer braunen Masse zurück. Nach nochmaliger Vakuum-Destillation geht nach einem geringen Vorlauf der reine Sorbinaldehyd bei 64–66° (11 mm) bzw. 173–174° (754 mm, kor.) in einer Ausbeute von 50–60% des Rohproduktes über.

3.528, 3.504 mg Sbst.: 9.705, 9.650 mg CO₂, 2.62, 2.62 mg H₂O.

C₆H₈O (86.1). Ber. C 74.97, H 8.40. Gef. C 75.02, 75.11, H 8.31, 8.36.

$d_4^{20} = 0.9087$, $n_D^{20} = 1.5372$. — Mol.-Refr. Ber. für C₆H₈O, $\bar{v} = 28.985$, gef. 33.026.

Oxim. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 159.5–160.5° (teilw. Zers., kor.).

5.245 mg Sbst.: 0.572 N (22°, 742 mm).

C₆H₈ON (111.1). Ber. N 12.60. Gef. N 12.33.

Phenyl-hydrizon: Gelbe Blättchen aus verd. Alkohol. Schmp. 101–102° (kor.).

4.558 mg Sbst.: 0.621 ccm N (21°, 743 mm). — 4.563 mg Sbst.: 0.625 ccm N (22°, 742 mm).

C₁₂H₁₄N₂ (187.1). Ber. N 15.49. Gef. 15.46, 15.47.

Darstellung von reinem Octatrienal.

Da das Octatrienal sehr unbeständig ist, wurden jeweils nur kleine Mengen aus der Bisulfit-Verbindung dargestellt. Diese wird in Wasser gelöst und der Aldehyd mit 10-proz. Soda-Lösung als Öl gefällt. Durch Kratzen mit einem Glasstab, sowie durch Kühlen wird die Krystallisation des ausgeschiedenen Öles beschleunigt. Die feinen Krystallnadelchen (40–50% d. Th.) werden abgesaugt und bei 1 mm destilliert. Aus Petroläther erhält man gelbliche Nadeln vom Schmp. 55°.

Die folgende Analyse wurde unmittelbar nach der Destillation ausgeführt.

3.966 mg Sbst.: 11.385 mg CO₂, 2.935 mg H₂O.

C₈H₁₀O (122.1). Ber. C 78.63, H 8.26. Gef. C 78.29, H 8.03.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

309. R. Stollé und Fr. Hanusch: Über Cyclohexanon-[cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon]¹⁾.

(Eingegangen am 22. Juni 1931.)

Bei der Darstellung von Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-thiosemicarbazid vom Schmp. 129° aus frisch im Stickstoff-Strom destilliertem *symm.* Dicyclohexyl-hydrazin und Phenylsenföl in ätherischer Lösung und auch ohne Verdünnungsmittel wurde in einigen Fällen ein Produkt

¹⁾ Nachtrag zu R. Stollé u. Fr. Hanusch: Über Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1'-)-1-cyclohexanon-2], B. 63, 2211 [1930].