

Das Di-oxim, aus einer wäßrigen Aldehyd-Lösung durch eine mit Soda neutralisierte Hydroxylamin-Lösung beim Stehen in der Kälte in feinen, farblosen Krystallnadeln ausgeschieden, verkohlt, ohne zu schmelzen, bei etwa 200°. Sehr säure-empfindlich; wird beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol unter Gelb- und Braunfärbung teilweise zersetzt.

Mit Semicarbazid-Acetat wird ein kanariengelbes Di-semicarbazon gefällt, welches in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, auch in Nitro-benzol und Pyridin. Schmp. 264° (Berl-Block).

2.970 mg Subst. (nur mit Alkohol ausgekocht): 0.931 ccm N (20°, 751 mm).

$C_8H_{12}O_2N_6$ . Ber. N 37.49. Gef. N 36.09.

Verdünte Mineralsäuren verwandeln das gelbe Semicarbazon sofort in ein dunkelbraunes, nicht schmelzbares Pulver. Mit Semicarbazid-Chlorhydrat wird dieses Zersetzungsprodukt mit nur 23% N sofort erhalten. Es ist möglich, daß auch das gelbe Derivat seine Farbe Spuren von Zersetzungsprodukten verdankt.

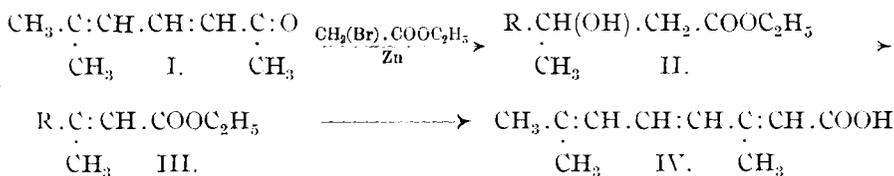
Mucondialdehyd reagiert mit Natriumbisulfit unter Entfärbung; eine krystallisierte Verbindung konnte nicht erhalten werden.

### 136. F. G. Fischer und K. Löwenberg: Über die Decarboxylierung ungesättigter $\beta$ -Oxy-säuren; die Synthese von Allo-ocimen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. April 1933.)

Die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Brom-essigester und Zink nach Reformatzky hat in letzter Zeit besonders Anwendung gefunden zur Darstellung von mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit konjugierten Doppelbindungen<sup>1-3</sup>). So ist z. B. die im Holzöle von Callitropsis araucarioides natürlich vorkommende Dehydro-geraniumsäure (IV), von Methyl-heptadienon (I) ausgehend, auf diesem Wege synthetisiert worden:



Dabei beobachteten wir, daß in einigen Versuchen die Verseifung des Esters glatt die Dehydro-geraniumsäure vom Schmp. 186° lieferte, in anderen aber eine ölige Säure entstand, welche beim schwachen Erwärmen Kohlendioxyd abspaltete und 2.6-Dimethyl-heptatrien-(2.4.6) (V) bildete.

Die eingehendere Untersuchung der Verhältnisse hat nun, teilweise in Abweichung der Erfahrungen anderer Autoren, folgendes gezeigt: Zerlegt man die bei der Reaktion mit Brom-essigester erhaltene zink-organische Verbindung mit Eiswasser (und nicht mit Mineralsäure), so erhält man in

<sup>1</sup>) R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 651 [1932].

<sup>2</sup>) F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. **494**, 263 [1932].

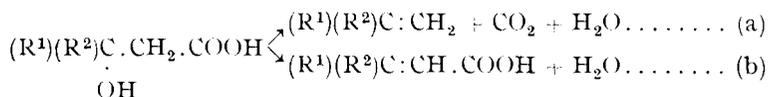
<sup>3</sup>) P. Karrer, H. Salomon, R. Morf u. O. Walker, Helv. chim. Acta **15**, 878 [1932].

allen untersuchten Beispielen zunächst glatt die Ester der Oxy-säuren (II), und zwar auch dann, wenn man von Aldehyden oder Ketonen ausgegangen ist, die eine oder mehrere Doppelbindungen zum Carbonyl konjugiert enthalten oder zur aromatischen Reihe gehören.

O. Wallach<sup>4)</sup>, der die Reformatskysche Methode für viele Synthesen in der Terpen-Reihe benützt hat, konnte bei der Umsetzung cyclischer Ketone, die bereits eine Doppelbindung im Ring enthalten, nie Oxy-ester, sondern stets nur die ungesättigten Ester (III) isolieren. R. Kuhn und M. Hoffer<sup>1)</sup> erhielten in der aliphatischen Reihe Oxy-ester, in der aromatischen unmittelbar ungesättigte Ester. P. Karrer und Mitarbeiter<sup>3)</sup> beobachteten, vom  $\beta$ -Jonon ausgehend, ebenfalls spontane Wasser-Abspaltung.

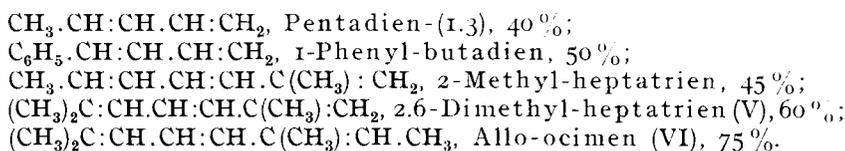
Auch bei der Synthese der Dehydro-geraniumsäure entsteht zuerst immer der Oxy-ester; bei der Destillation spaltet er, je nach den Bedingungen, zuweilen Wasser ab, zuweilen nicht. Die ölige, leicht Kohlendioxyd abgebende Säure ist die Oxy-säure. Die geometrisch isomere Dehydro-geraniumsäure, für die wir sie zunächst gehalten hatten, entsteht in geringer Menge nach Kuhn und Hoffer<sup>1)</sup> bei der Verseifung des Oxy-esters durch Baryt in der Wärme und schmilzt bei 137°.

Die eigentümliche Zerfalls-Reaktion der Oxy-säure in Kohlendioxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoff nach dem Reaktions-Schema (a) findet ihre Analogie in Beobachtungen anderer Autoren, so z. B.:



von L. Baidakowski<sup>5)</sup>, der aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -styryl-isobuttersäure die Bildung von 1-Phenyl-pentadien-(1.3) feststellte, oder von O. Wallach<sup>6)</sup>, der aus Nopinol-essigsäure ein Gemisch von Pinen und Fenchon, aus Cyclohexanol-essigsäure Methen-cyclohexan erhielt. Bemerkenswert bleibt, bei welcher tiefer Temperatur (50–60°) sie schon eintritt und wie vollständig sie verläuft. Wir haben daher die thermische Zersetzung einiger anderen ungesättigten Oxy-säuren untersucht und festgestellt, daß der leichte Eintritt des Zerfalls nach (a) ihnen allen gemeinsam ist.

An den Ausbeuten, mit welchen die folgenden Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden  $\beta$ -Oxy-säuren rein erhalten wurden, ist zu erkennen, daß die Decarboxylierung meistens um so vollständiger stattfindet, je mehr konjugierte Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind. Die Nebenreaktion (b) (die einfache Wasser-Abspaltung unter Bildung der ungesättigten Säure) tritt immer mehr zurück:



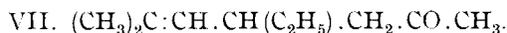
Mit der leichten Decarboxylierung mehrfach ungesättigter  $\beta$ -Oxy-säuren wird auch bei den biochemischen Vorgängen zu rechnen

<sup>4)</sup> A. 323, 136 [1902].    <sup>5)</sup> C. 1906, I 349.    <sup>6)</sup> A. 365, 255, u. zw. S. 260 [1909].

sein, bei welchen ihre Bildung durch Kondensations-Reaktionen vermutet werden kann.

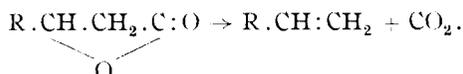
Auch die  $\alpha$ -verzweigten Oxy-säuren, welche durch Umsatz ungesättigter Carbonylverbindungen mit anderen  $\alpha$ -Halogen-fettsäure-estern entstehen, werden thermisch leicht decarboxyliert. Die Oxy-säure aus Methyl-heptadienon (I) und  $\alpha$ -Brom-propionsäure-ester lieferte glatt den Kohlenwasserstoff VI, der in jeder Hinsicht übereinstimmte mit dem von C. J. Enklaar<sup>7)</sup> durch Isomerisation des natürlich vorkommenden Ocimens erhaltenen Allo-ocimen.

Besonders bei mehrfach ungesättigten Carbonylverbindungen bewährt sich also die Synthese der  $\beta$ -Oxy-säure und ihre thermische Zersetzung durchaus zur Überführung der CO-Gruppe in eine  $>C:CH_2$ - oder allgemein  $>C:CH$ -R-Gruppe. Es sei ausdrücklich daran erinnert, daß mit einer Reaktion nach Grignard die gleiche Aufgabe nicht erfüllt werden kann, da magnesium-organische Verbindungen sich an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone in der Hauptmenge meistens in 1,4-Stellung anlagern<sup>8)</sup>. Durch Umsatz von Methyl-heptadienon (I) mit Äthyl-magnesiumbromid läßt sich z. B. kein Allo-ocimen erhalten, sondern nur Methyl-äthyl-heptenon:



Eine katalytische Beschleunigung der Kohlensäure-Abspaltung durch Amine, wie sie bei  $\beta$ -Keto-säuren stark in Erscheinung tritt, konnte bei  $\beta$ -Oxy-säuren nicht beobachtet werden.

Den Verlauf der thermischen Zersetzung hatte O. Wallach<sup>6)</sup> so angenommen, daß die Oxy-säuren zunächst Wasser bilden und ungesättigte Säure, die aber bei dem Destillationsprozeß zu großem Teil sofort in  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoff zerfällt. Nun spalten aber die untersuchten  $\beta$ -Oxy-säuren durchweg bei bedeutend tieferen Temperaturen Kohlendioxyd ab, als die entsprechenden Äthylen-Säuren, und zwar als beide möglichen Isomeren. Daher überdauern auch die nach (b) gebildeten ungesättigten Säuren die thermische Reaktion. Bei einigen der untersuchten  $\beta$ -Oxy-säuren scheinen Wasser-Abspaltungen und Decarboxylierung gleichzeitig, d. h. bei gleicher Temperatur, stattzufinden; bei anderen aber wurde Wasser-Bildung beobachtet, bevor eine nennenswerte Menge Kohlensäure auftrat. Die geringen Mengen der nach vollendeter Decarboxylierung nachzuweisenden Äthylen-Säuren reichen zur Erklärung des Wassers nicht aus. Die Vermutung liegt nahe, daß es in solchen Fällen zur Bildung von  $\beta$ -Lactonen kommt, daß allgemein der Zerfall der  $\beta$ -Oxy-säuren mit der bekannten und vielfach untersuchten Unbeständigkeit ihrer inneren Anhydride zusammenhängt. Die häufigste thermische Spaltungs-Reaktion der  $\beta$ -Lactone führt ja ebenfalls zu Kohlendioxyd und zum ungesättigten Kohlenwasserstoff<sup>9)</sup>:



<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **36**, 215 (1917).

<sup>8)</sup> E. P. Kohler u. andere Autoren; Literatur in Houbens Methoden d. organ. Chemie, Bd. IV, S. 818.

<sup>9)</sup> Literatur-Angaben siehe bei E. Ott in Houbens „Methoden d. organ. Chemie“, Bd. III, S. 673 (1930).



Aus 11 g Äthylester wurden 9 g der bisher unbekanntten festen, farblosen 5-Phenyl-3-oxy-penten-(4)-säure-(1) erhalten. In Wasser und Petroläther sehr schwer, in Methanol und Äthanol sehr leicht löslich. Aus Benzol umkrystallisiert (ziemlich schwer löslich), schmilzt sie bei 105–106° unt. Zers. Die Wasser- und Kohlendioxyd-Abspaltung wurde bei 90–130°, 12 mm, durchgeführt. Erhalten, außer 4 g Cinnamal-essigsäure (Schmp. 166–167°), nach nochmaliger Destillation 3 g reines Phenyl-butadien<sup>13)</sup> (50%). Sdp.<sub>11</sub> 83–84°.

3.534 mg Sbst.: 11.98 mg CO<sub>2</sub>, 2.55 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.45, H 8.07.

2-Methyl-heptatrien-(1,3,5): Aus 11 g = 0.1 Mol Crotyliden-aceton wurden 11 g Äthylester der 3-Methyl-3-oxy-octadien-(4,6)-säure-(1) erhalten. Sdp.<sub>0.2</sub> 82–83°.

0.1200 g lagerten 30.0 ccm H<sub>2</sub> (21°, 742 mm) an; ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>  $\frac{1}{2}$  30.6 ccm.

Die Verseifung (bei 50° in 5 Min. vollendet) lieferte 8.5 g Oxy-säure als goldgelbes Öl.

0.1046 g nahmen 29.1 ccm H<sub>2</sub> (21°, 742 mm) auf, ber. 31.1 ccm.

Die Zersetzung begann bei 90° und wurde bei 110–130°, 25 mm, zu Ende geführt. Gebildet 2.2 g 3-Methyl-octatrien-(2,4,6)-säure-(1) vom Schmp. 160–161° und 2.4 g redestilliertes, reines 2-Methyl-heptatrien-(2,4,6) (45% d. Th.). Sdp.<sub>14</sub> 42–44°, Sdp.<sub>215</sub> 99–101°.

0.0606 g lagerten 40.8 ccm H<sub>2</sub> (20°, 745 mm) an; ber. 42.2 ccm.

3.326 mg Sbst.: 10.83 mg CO<sub>2</sub>, 3.36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 88.81, H 11.19. Gef. C 88.81, H 11.30.

2,6-Dimethyl-heptatrien-(2,4,6): Aus 10 g Methyl-heptadienon entstanden 11.7 g Äthylester der 3,7-Dimethyl-3-oxy-octadien-(4,6)-säure-(1) vom Sdp.<sub>2</sub> 105–110° (bei 0.2 mm: 94–95°).

0.0948 g addierten 22.5 ccm H<sub>2</sub> (19°, 733 mm). Ber. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>  $\frac{1}{2}$ : 22.6 ccm.

Verseifung (mit 95% Ausbeute) und Kohlendioxyd-Abspaltung (bei 50–70° zu 60%) liefern das schon beschriebene<sup>2)</sup> 2,6-Dimethyl-heptatrien-(2,4,6).

2,6-Dimethyl-octatrien-(2,4,6) (Allo-ocimen): 15 g Methyl-heptadienon lieferten mit 22 g Brom-propionsäure-äthylester 21.5 g Äthylester der 2,3,7-Trimethyl-3-oxy-octadien-(4,6)-säure-(1) vom Sdp.<sub>0.2</sub> 99–104°.

0.1500 g nahmen 33.0 ccm H<sub>2</sub> (18°, 743 mm) auf; ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>  $\frac{1}{2}$  33.04 ccm.

Die Verseifung verlief schlecht. Bei 60° wurden aus 9 g Ester neben nicht verseifbaren Neutralkörpern nur 2.4 g Oxy-säure erhalten, auch bei Raum-Temperatur (10 Stdn.) aus 11 g Ester nur 5.5 g Säure = 55%. Um so glatter ging die Decarboxylierung vor sich, welche bei 90–130°, 13 mm durchgeführt wurde. Man erhielt 2.8 g redestilliertes, reines Allo-ocimen vom Sdp.<sub>12</sub> 79–80° (auf die Oxy-säure bezogen 75% Ausbeute); Sdp.<sub>739</sub> 193° (nach Siwoloboff) unter Polymerisation. Auf –80° abgekühlt, krystallisiert es nicht, sondern erstarrt nur glasig. Riecht nach Diphenyl und schwach citronen-artig. Autoxydiert sich unter Polymerisation sehr leicht. Das synthetische Allo-ocimen stimmt mit den von C. J. Enklaar<sup>7)</sup> aus Ocimen

<sup>13)</sup> A. Klages, B. 37, 2310 [1904].

erhaltenen, höchst siedenden Allo-ocimen-Präparaten in allen Eigenschaften überein. Von den isomeren Kohlenwasserstoffen Ocimen und Myrcen unterscheidet es sich wesentlich.

3.268 mg Sbst.: 10.52 mg CO<sub>2</sub>, 3.57 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.79, H 12.22.

0.0636 g nahmen 34.2 ccm H<sub>2</sub> (23°, 736 mm) auf; ber. 36.2 ccm.

Zwei Doppelbindungen wurden in 1 Min. hydriert, die dritte brauchte 40 Min.

Die Umsetzung von Methyl-heptadienon mit Äthyl-magnesiumbromid führte hauptsächlich zum 2-Methyl-4-äthyl-hepten-(2)-on-(6); es bildet sich anscheinend zum Teil auch der tertiäre Alkohol, der jedoch bei der Wasser-Abspaltung verharzt. 5.0 g Methyl-heptadienon in 20 ccm Äther wurden langsam und unter starker Kühlung zur berechneten Menge Grignard-Verbindung in 40 ccm Äther getropft. Nach Zersetzung mit verd. eisgekühlter Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung wurden zwischen 80–90°, 13 mm, 4.6 g erhalten. Bei Wiederholung der Destillation nach Zugabe eines Körnchens Jod zur Abspaltung von Wasser wurde unter Verharzung eines Teiles der Substanz nur das Keton gewonnen, und zwar 2.7 g bei 74–75° (2-mal destilliert).  $n_D^{20} = 1.4546$ ,  $d_4^{20} = 0.8430$ .

3.393 mg Sbst.: 9.80 mg CO<sub>2</sub>, 3.59 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 77.85, H 11.84. Gef. C 78.77, H 11.77.

Das Semicarbazon schmilzt bei 127–128° (aus Methanol).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 19.90. Gef. N 19.72.

0.0722 g Methyl-äthyl-heptenon addierten 12.2 ccm H<sub>2</sub> (22°, 741 mm); ber. 11.9 ccm.

Das Semicarbazon des 2-Methyl-4-äthyl-heptanon-(6) schmilzt bei 102° (aus wäßrigem Methanol).

### 137. I. Gorski und S. Makarow:

#### Untersuchung einiger aromatischer Cyanhydrine und ihre Umwandlung in Chinomethid-Derivate.

(Eingegangen am 14. März 1933.)

Bekanntlich bilden sich bei der Einwirkung von Blausäure auf aromatische Aldehyde die entsprechenden Aldehyd-cyanhydrine. Bei Untersuchung der Eigenschaften einiger neuer Kern-Substitutionsprodukte der Aldehyd-cyanhydrine stießen wir auf eine eigenartige Umwandlungs-Reaktion, welche zur Entdeckung eines neuen Typus von Chinomethan-Abkömmlingen führte. Wir untersuchten zunächst die Eigenschaften des 2-Methoxybenzaldehyd- und Vanillin-cyanhydrins (Nitril der 4-Oxy-3-methoxy-mandelsäure), wobei beim letzteren Stoff uns besonders der Einfluß der *p*-ständigen Hydroxylgruppe auf die Eigenschaften des erhaltenen Cyanhydrins interessierte.

Bei Einwirkung von Thionylchlorid auf 2-Methoxy-benzaldehyd-cyanhydrin tritt der bekannte Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor ein, und man erhält das 2-Methoxyphenyl-chlor-acetonitril (I), zunächst als Öl und dann im kristallisierten Zustande. Vanillin-cyan-

