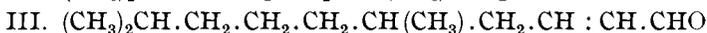
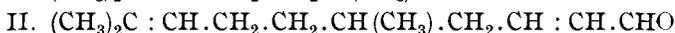
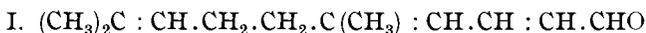


341. Julius v. Braun und Walter Rudolph: Darstellung α, β -ungesättigter Aldehyde nach der Chromochlorid-Methode.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 17. September 1934.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ haben wir an mehreren Beispielen zeigen können, daß von Aniliden α, β -ungesättigter Säuren sich ableitende Imidchloride mit richtig präpariertem Chrom(II)-chlorid in α, β -ungesättigte Aldehyde übergeführt werden können. Die Methode ließ uns aber im Stich beim Versuch, den in geruchlicher Beziehung besonders interessanten Citrylidenacetaldehyd (I) rein zu gewinnen. Mit Rücksicht auf die relativ hohe Molekulargröße dieses Stoffes und die durch drei Doppelbindungen bedingte Labilität des Moleküls war es für uns wichtig festzustellen, ob nicht doch auch hier bei geeigneter vorsichtiger Arbeitsweise das Ziel erreicht werden kann, und erneut in Angriff genommene Versuche zeigten, daß das der Fall ist. Damit dürfte der Kreis der Verbindungen, auf die unser Verfahren Anwendung finden kann, eine große Erweiterung erfahren.



Der Citrylidenacetaldehyd, der, wie wir nachträglich feststellten, vor kurzem in der Parfümerie-Fachliteratur²⁾ als Produkt der Einwirkung von Acetaldehyd auf Citral kurze Erwähnung gefunden hat und als ein nach Verbenaöl riechendes Produkt charakterisiert wird, zeigt, wenn er nach unserem Verfahren ganz rein hergestellt wird, ausgesprochenen und zwar kräftigen Geruch nach Maiglöckchen. Es ist sehr überraschend, daß der vor längerer Zeit schon von Barbier aus Citral und Propionaldehyd gewonnene Citrylidenpropionaldehyd³⁾, der nur in α -Stellung zu CHO ein CH_3 statt eines H trägt, als ganz geruchlos geschildert wird, und wir haben daher, um dem bei I offenbar sehr großen Einfluß der Konstitution und Zusammensetzung auf den Geruch etwas nachzugehen, in Anschluß an I noch aus Citronellal und Tetrahydrocitral die beiden um 2 H bzw. 4 H reicheren Aldehyde II und III aufgebaut. Dabei zeigte sich in der Tat, daß der Geruchscharakter sich völlig änderte: II riecht etwas nach Citral mit einer Fett-Nuance, III zeigt keine Verwandtschaft mehr mit Citral und riecht nach höheren Fettaldehyden. Wesentlich vom geruchschemischen Gesichtspunkt aus schlossen wir an diese drei Synthesen, als viertes Beispiel die Synthese des Penten-(2)-als-(I), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ (IV), des niederen Homologen des nach Laub riechenden Hexen-(2)-als-(I) an, das zwar schon vor einigen Jahren von Delaby und Allègre⁴⁾ nach deren eleganter, jedoch umständlicher Methode⁵⁾ dargestellt, aber geruchlich nicht erschöpfend in Bezug auf sein Verhältnis zu V charakterisiert worden ist: wir stellen fest, daß der Übergang von IV in V die Geruchs-Nuance völlig ändert; denn IV zeigt nur scharfen, stark an Crotonaldehyd erinnernden Geruch; die angenehme Nuance von V kommt nur in großer Verdünnung äußerst schwach zum Vorschein.

¹⁾ B. 67, 269 [1934].

²⁾ Dtsch. Parfümerie-Ztg. 18, 23 [1932]; vergl. C. 1932, I 2104.

³⁾ Beilstein-Handbch. I, 757.

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1467 [1931]. ⁵⁾ vergl. B. 67, 274 [1934].

Beschreibung der Versuche.

Citryliden-acetaldehyd (I).

Die Darstellung des Phenyl-imidchlorids der Citryliden-essigsäure geschah in der früher beschriebenen Weise; zur Reduktion durch in Äther suspendiertes CrCl_2 erwies es sich aber als zweckmäßig, nicht die Benzol-, sondern die Äther-Lösung des Imidchlorids zu verwenden. Man löst das Anilid in Benzol, setzt bei 0° mit 1 Mol. PCl_5 um, entfernt im Vakuum Benzol und Phosphoroxychlorid, löst den dickköligem Rückstand in Äther, wiederholt, um die letzten Reste POCl_3 zu entfernen, noch 2-mal das Wegsaugen im Vakuum, löst wieder in Äther und tropft die Lösung langsam unter Turbinieren in die CrCl_2 -Suspension, wobei sich das weiße Chromosalz in ein grün-braunes Pulver verwandelt, das eine Cr-Komplexverbindung der dem Imidchlorid entsprechenden Schiffischen Base darstellt. Für die Gewinnung des gegen Mineralsäuren empfindlichen, 3-fach ungesättigten Aldehyds hat es sich nun notwendig erwiesen, die Anfarbung nicht wie früher durch Zusatz von verd. H_2SO_4 und Wasserdampf-Destillation vorzunehmen, sondern vorsichtiger zu arbeiten. Man saugt den Niederschlag ab, schüttelt im Scheidetrichter mit Wasser und Äther, trennt die grüne wäßrige Chromisal-Lösung von der ätherischen Lösung der Schiffischen Base, wäscht diese 2-mal mit Wasser, äthert ab, übergießt das zurückbleibende bräunliche Öl mit 10-proz. Oxalsäure-Lösung und destilliert mit Wasserdampf, wobei sich der neue Aldehyd ziemlich schnell verflüchtigt. Nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen über Na_2SO_4 destilliert er, nur einen kleinen dunklen Rückstand hinterlassend, unter 0.15 mm bei $80-83^\circ$, beim Redestillieren bei $81-82^\circ$. Die Ausbeute beträgt fast 30 %, also fast das 10-fache der früher erhaltenen. Wir möchten glauben, daß nach diesem Verfahren sich auch andere leicht veränderliche Aldehyde (z. B. das sehr empfindliche, geruchlich besonders interessante Dehydro-citral, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CHO}$ ⁶⁾), werden isolieren lassen.

Der Citryliden-acetaldehyd, über dessen Bildungs-Bedingungen aus Citral und Acetaldehyd in der in der Einleitung erwähnten kurzen Notiz nähere Angaben fehlen⁷⁾, hat, wenn man ihn nach unserem Verfahren herstellt, einen sehr fest haftenden, angenehmen, an Maiglöckchen erinnernden Geruch.

4.563 mg Subst.: 13.512 mg CO_2 , 4.123 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.90, H 10.11. Gef. C 80.76, H 10.09.

$d_4^{20} = 0.9272$, $n_D^{20} = 1.5250$; Mol.-Ref. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}'' \left| \frac{1}{3} \right. 56.4$, gef. 58.66.

Der hohe Wert der Molekularrefraktion ist durch die zueinander konjugierten Doppelbindungen bedingt. Beim Stehen verändert der Aldehyd seine Dichte (z. B. nach 2 Tagen auf 0.9410).

Mit Semicarbazid liefert er, wie schon früher mitgeteilt, entsprechend der Tatsache, daß er aus zwei raum-isomeren Formen bestehen muß, ein durch Krystallisation

⁶⁾ Die Dehydro-geraniumsäure ist in der einen stereischen Form von R. S. Cahn, A. R. Penfold u. S. I. Simonsen, Journ. chem. Soc. **1931**, 3134, in der Natur aufgefunden, in dieser Form und darüber hinaus in der raum-isomeren von R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 651 [1932], synthetisch erhalten worden. Gleichzeitig stellten die Säure F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. **494**, 263 [1932], dar, denen es auch gelang, synthetisch das Dehydro-citral, allerdings nur in unreiner Form, zu bereiten.

⁷⁾ Auch der Name des Entdeckers wird nicht mitgeteilt.

trennbares Gemisch von Semicarbozonen; das *p*-Nitrophenyl-hydrason krystallisiert sehr schlecht, die Bisulfit-Verbindung scheidet sich fest ab, löst sich aber beträchtlich in Wasser.

Citronelliden-acetaldehyd (II).

Die Kondensation von Citronellal mit Malonsäure führt, entsprechend der uneinheitlichen Natur des Aldehyds, zu einem Gemisch isomerer Säuren⁸⁾. Wir haben dieses in Gegenwart von Pyridin dargestellte Gemisch vom Sdp.₁₂ 178—180° mit PCl₅ in der CO₂H-Gruppe chloriert (Sdp. des Chlorid-Gemisches 110—114°/0.4 mm) und in der üblichen Weise mit Anilin in ätherischer Lösung umgesetzt. Das resultierende Anilid-Gemisch geht unter 0.3 mm bei 200—202° flüssig über und beginnt allmählich zu krystallisieren. Saugt man nach 4 Tagen ab, so erhält man etwa den dritten Teil als feste, nach gutem Abpressen auf Ton bei 49—51° schmelzende Krystallmasse von der richtigen Zusammensetzung.

0.0328 g Sbst.: 1.48 ccm N (18°, 765 mm).

C₁₈H₂₅ON. Ber. N 5.17. Gef. N 5.33.

Wir haben für die weiteren Versuche einmal das ganze Anilid und einmal den festen Teil benutzt und konnten beim Endprodukt II weder im Siedepunkt, noch im Geruch eine Differenz wahrnehmen. Welcher Formel der feste Anteil entspricht, ob er sich vom Citronellal mit der Endgruppe (CH₃)₂C : CH... oder CH₃.(CH₂:)C.CH₂... ableitet, haben wir unter diesen Umständen nicht untersucht, um so mehr, als auch das feste Anilid wohl noch nicht restlos einheitlich sein dürfte.

Das Anilid wurde in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise in das Phenyl-imidchlorid verwandelt und dessen ätherische Lösung mit CrCl₂ umgesetzt. Im Gegensatz zur Citralreihe geht hier die zuerst abgeschiedene, braune Komplexverbindung beim Turbinieren zum größten Teil mit hellvioletter Farbe in Lösung, so daß wir auf das Absaugen verzichten mußten. Nach Zusatz von Wasser wurde die hellgrünlichgelbe, ätherische Schicht von der tiefgrünen, wäßrigen Schicht getrennt, mit Soda und Wasser gut gewaschen, der Äther entfernt und die bräunliche Schiffsche Base nach Zusatz von 10-proz. Oxalsäure mit Wasserdampf behandelt.

Der in der üblichen Weise isolierte Citronelliden-acetaldehyd ging unter 12 mm, nur wenig Rückstand hinterlassend, bei 108—110° über und erwies sich als analysen-rein.

0.0379 g Sbst.: 0.1107 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₁₂H₂₀O. Ber. C 80.00, H 11.11. Gef. C 79.66, H 10.90.

Er enthält aber — einerlei, aus was für einem Anilid man ihn gewinnt — offenbar noch eine ganz kleine Beimengung: denn aus der Dichte ($d_4^{20} = 0.91595$) und Lichtbrechung ($n_D^{20} = 1.4733$) ergibt sich die Mol-Refraktion zu 55.4, während sie sich für den doppelt ungesättigten Aldehyd, selbst ohne Berücksichtigung der Konjugation von C : C und C : O, zu 56.7 berechnet. Wir konnten auch durch sorgfältige mehrmalige Destillation zu keinem optisch einwandfreien Präparat kommen.

⁸⁾ vergl. H. Rupe u. W. Lotz, B. 36, 2796 [1903]; H. Rupe, H. Pfeiffer u. I. Splittgerber, B. 40, 2813 [1907].

Das Oxim ist flüssig und siedet unter 12 mm um 140°. Das Semicarbazon fällt etwas klebrig aus und wird beim Zerreiben mit Petroläther fest. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Holzgeist schmilzt es bei 135°, erweicht aber schon über 120°.

4.147 mg Sbst.: 9.972 mg CO₂, 3.540 mg H₂O. — 4.853 mg Sbst.: 0.735 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₈H₂₃ON₃. Ber. C 65.82, H 9.70, N 17.72. Gef. C 65.58, H 9.55, N 17.54.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon ist ölig.

Tetrahydrocitryliden-acetaldehyd (III)⁹⁾.

Nach C. Paa¹⁰⁾ ist es möglich, dem Citral und Citronellal auf katalytischem Wege die lediglich zur Absättigung der C : C-Doppelbindungen nötige Menge Wasserstoff zuzuführen. Wir haben uns mehrfach mit Pt + H₂ und mit Pd + H₂ bemüht, diese präparative Aufgabe zu lösen, reines Tetrahydro-citral konnten wir aber kein einziges Mal fassen. Wir schlugen daher den längeren, aber sicheren, schon vor 11 Jahren von J. v. Braun und W. Kaiser¹¹⁾ ausgearbeiteten Weg ein: Citral wurde mit Ni + H₂ unter Druck zum 3.7-Dimethyl-octanol-(1), (CH₃)₂CH.[CH₂]₃.CH(CH₃).CH₂.CH₂.OH, reduziert¹²⁾ und dieses zum gewünschten Dimethyl-octanal (in der inaktiven Form) oxydiert. Durch 4-stdg. Erwärmen des Aldehyds in Pyridin mit Malonsäure auf 40—50° gewannen wir die ungesättigte, unter 12 mm bei 168—170° siedende Säure (CH₃)₂CH.[CH₂]₃.CH(CH₃).CH₂.CH : CH.CO₂H (*d*₄²² = 0.9094):

0.0202 g Sbst.: 0.1198 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₂. Ber. C 72.66, H 11.19. Gef. C 72.64, H 10.97,

deren in Benzol-Lösung mit PCl₅ dargestelltes Chlorid (Sdp._{0.2} 97°; ber. C 66.41, H 10.00, gef. C 66.41, H 9.70) in der üblichen Weise zum Anilid umgesetzt wurde. Dieses siedet unter 0.2 mm bei 225° als zähe, gelbe Flüssigkeit, die allmählich in einer festen, bei 70° schmelzenden, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Krystallmasse erstarrt.

0.0271 g Sbst.: 0.0785 g CO₂, 0.0240 g H₂O.

C₁₈H₂₇ON. Ber. C 79.06, H 9.95. Gef. C 79.00, H 9.91.

Die Darstellung des Phenyl-imidchlorids und die Reduktion mit CrCl₂ boten das gleiche Bild, wie in der Citronellal-Reihe: auch hier geht der größte Teil der komplexen Cr-Verbindung mit violetter Farbe in Lösung. Der mit Oxalsäure in Freiheit gesetzte Aldehyd siedet unter 14 mm bei 122—125° und besitzt einen wenig an Citral erinnernden, fettigen Geruch.

0.0313 g Sbst.: 0.0903 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₁₂H₂₂O. Ber. C 78.99, H 12.23. Gef. C 78.68, H 12.23.

Die Molekularrefraktion ist hier im Einklang mit der konjugierten Stellung der C : C- und C : O-Bindung:

*d*₄²³ = 0.8486, *n*_D¹⁸ = 1.4586; Mol.-Ref. ber. für C₁₂H₂₂O''₁ = 57.16, gef. 58.64.

Das Semicarbazon fällt sofort scharf schmelzend (142°) aus und ändert den Schmp. beim Umkrystallisieren nicht mehr (C₁₃H₂₃ON₃. Ber. N 17.55. Gef. N 17.88).

⁹⁾ Bearbeitet von Hrn. Th. Plate.

¹⁰⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 298193 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 629).

¹¹⁾ B. **56**, 2268 [1923].

¹²⁾ Das höhermolekulare, bei der Reduktion mitentstehende Produkt C₂₀H₄₂O dürfte nach den Ausführungen auf S. 1696 ff. dieses Heftes die Konstitution: (CH₃)₂CH.[CH₂]₃.CH(CH₃).CH(CH₂.OH).CH.CH₂.CH(CH₃).[CH₂]₃.CH(CH₃)₂ besitzen.

Penten-2-al-(1) (IV).

Das bereits von Goldberg und Linstead¹³⁾ dargestellte Anilid der Pentensäure liefert nach der Umwandlung in das Imidchlorid und Behandlung mit CrCl_2 eine ätherische Flüssigkeit, in der ein Teil der komplexen Cr-Verbindung mit roter Farbe gelöst, ein großer Teil als schokoladenbraune Masse suspendiert ist. Die Aufarbeitung des Aldehyds verlangt wegen seiner Flüchtigkeit mit Äther-Dämpfen ein vorsichtiges Arbeiten. Er geht beim Destillieren, entsprechend den Angaben von Delaby und Allègre (l. c.), einen kleinen Rückstand hinterlassend, als dünne, scharf riechende Flüssigkeit bei $125-128^\circ$ über und wurde durch das gut krystallisierte Semicarbazon vom Schmp. 180° identifiziert. Für das in 50-proz. Essigsäure sich leicht bildende, aus wäßrigem Holzgeist in schönen, goldgelben Blättchen krystallisierende *p*-Nitrophenyl-hydraxon fanden wir gegenüber den französischen Forschern einen höheren Schmp. (123° statt 115°).

0.0245 g Subst.: 4.05 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.08.

Die von uns erreichte Ausbeute betrug 30 %; es läßt sich nicht vermeiden, daß viel Aldehyd beim Abäthern seiner ätherischen Lösung sich verflüchtigt.

342. Julius v. Braun und Hans Wittmeyer: Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls, III. Mittel.: Zur Frage der Entstehung der Naphthensäuren.

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

(Eingegangen am 19. September 1934.)

Naphthensäuren werden aus dem Erdöl bekanntlich in der Weise isoliert, daß man es zwecks einer Reinigung der Schwefelsäure-Wäsche unterwirft und dann zur Entfernung der noch zurückgebliebenen Schwefelsäure mit Alkali auszieht: in den alkalischen Auszug gehen dann u. a. die Naphthensäuren über. Ihre relativ geringe Menge, die Tatsache, daß das Ausziehen mit Alkali zum Zwecke der schnelleren Trennung der Schichten in der Regel bei etwas höherer Temperatur (60°) erfolgt, und daß man sich zum Durchmischen der Schichten in den meisten Raffinerien nicht eines Rührers bedient, sondern Luft durchbläst — all dies läßt es möglich erscheinen, daß die Naphthensäuren nicht im Erdöl von vornherein vorhanden sind, sondern auf oxydativem Wege bei der alkalischen Wäsche gebildet werden¹⁾. Wenn dies der Fall ist, dann gewinnt die von uns vor mehreren Jahren in Angriff genommene Klärung der Frage nach der Zusammensetzung und Konstitution der Naphthensäuren ein besonderes Interesse: die Untersuchung greift dann über das Gebiet der carboxyl-haltigen Erdöl-Bestandteile hinaus und berührt das Gebiet der sonst der Erforschung noch unzugänglichen höhermolekularen Erdöl-Kohlenwasserstoffe, als deren oxydativ gebildete Sprengstücke die Naphthensäuren erscheinen.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2343.

¹⁾ Daß bei der Schwefelsäure-Wäsche keine Bildung von Naphthensäuren erfolgt, haben — wenigstens für das japanische Erdöl — Tanaka und Nagai (C. 1926, II 1219) gezeigt.