

### Einwirkung von Zink und Brom-essigsäure-ester auf Campholenaldehyd.

Zu 13 g Zink-Spänen, welche vorher durch Erhitzen in Joddämpfen aktiviert waren, wurden ein mit trockenem Benzol verdünntes Gemisch von 27 g des durch Isomerisation von Pinen-oxyd erhaltenen Campholenaldehyds und 30.7 g Brom-essigsäure-ester hinzugefügt. Die Reaktion begann beim Erwärmen, wobei 10.8 g, also 93% d. Th., des Zinks verbraucht wurden. Nach Zersetzung durch Weinsäure-Lösung, Trocknen über Natriumsulfat und Destillieren im Vakuum wurde eine Fraktion mit dem Sdp.<sub>2.0</sub> 137.5 bis 138.5°,  $n_D^{15} = 1.4738$ ,  $d_4^{15} = 1.0056$ , erhalten. Eine zweite Destillation ergab eine Fraktion vom Sdp.<sub>2.5</sub> 140.5°,  $n_D^{15} = 1.4738$ ,  $d_4^{15} = 1.0062$ .

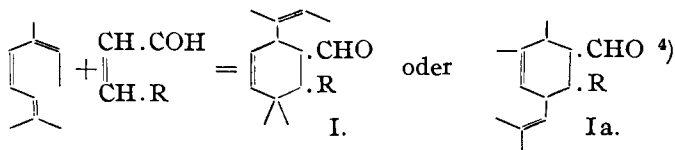
Durch Verseifung des Esters unter den zuvor erwähnten Verhältnissen wurde eine Säure gewonnen, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 73—74° aufwies. Die Mischprobe mit der weiter oben aus Pinen-oxyd gewonnenen Säure zeigte keine Verschiebung des Schmelzpunktes.

### 285. B. Arbusow: Einwirkung von Acrolein und Crotonaldehyd auf Allo-ocimen<sup>1)</sup>.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Chem.-technolog. Instituts zu Kasan.]  
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Diels und Alder<sup>2)</sup> haben bewiesen, daß die eine Doppelbindung neben der Carbonylgruppe besitzenden Verbindungen (Acrolein, Crotonaldehyd, Crotonsäure) sich in ihrem Verhalten bei der Dien-Synthese den Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen anschließen. Die Additionsprodukte von Acrolein und Crotonaldehyd an Diene stellen cyclische, ungesättigte Aldehyde vom Typus des Tetrahydro-benzaldehyds dar und können bei der Kondensation mit Ketonen eine Reihe wohlriechender Stoffe von der Art des Jonons liefern. Die Gewinnung solcher Aldehyde und deren Kondensation mit Ketonen ist Diels und Alder durch Patent geschützt<sup>3)</sup> worden.

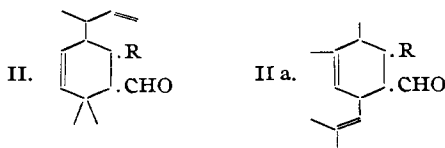
Dank der Leichtigkeit seiner Darstellung aus  $\alpha$ -Pinen könnte das Allo-ocimen nunmehr zum Urstoff für die Herstellung synthetischer wohlriechender Produkte werden. Zu diesem Zweck erforschte ich die Einwirkung von Acrolein und Crotonaldehyd auf Allo-ocimen. Theoretisch kann die Reaktion durch Addition an das eine oder das andere Paar der konjugierten Bindungen des Allo-ocimens verlaufen, wobei die Produkte I oder Ia entstehen sollten:

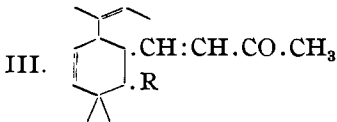


<sup>1)</sup> B. Arbusow, B. **67**, 563, 569 [1934]. <sup>2)</sup> Diels u. Alder, A. **470**, 68 [1929].

<sup>3)</sup> Diels u. Alder, Dtsch. Reichs-Pat. 545398; Seifensieder-Ztg. **59**, 235, 253.

<sup>4)</sup> Theoretisch möglich ist auch die Bildung der Produkte II u. IIa:





Die so erhaltenen Aldehyde könnten sich dann mit Aceton und anderen Ketonen zu Jonon-ähnlichen Stoffen, z. B. III, kondensieren.

Beim Erwärmen von Allo-ocimen mit Acrolein im zugeschmolzenen Rohr wurde ein Aldehyd C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche konzentriert einen unangenehmen, aufdringlichen Geruch besaß, verdünnt jedoch angenehm frisch roch. Die Ausbeute war 76% d. Th. des verbrauchten Allo-ocimens oder 43.7% des zur Reaktion theoretisch erforderlichen Allo-ocimens. Der Aldehyd besaß die Konstanten:

Sdp. 123—123.3°/10 mm, 119—119.3°/8 mm;  $d_0^{15.5} = 0.9313$ ,  $n_D^{15} = 1.4965$ ; C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. MR 59.11, gef. 60.27; Exaltation 1.16.

Das Semicarbazon des Aldehyds besitzt den Schmp. 200°. Bei der Kondensation des Aldehyds mit Aceton nach Kuhn und Hoffer<sup>5)</sup> wurde ein Produkt C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O erhalten — eine ziemlich bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit mit würzigem, an Jonon erinnerndem Geruch; ihre Konstanten waren:

Sdp. 144.5—146°/3.5 mm, 138.5—139.5°/2 mm;  $n_D^{16} = 1.5092$ ,  $d_0^{16} = 0.9289$ ; C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub><sup>2</sup> Per. MR 72.50, gef. 74.60; Exaltation 2.10<sup>6)</sup>.

Die Ausbeute an diesem Kondensationsprodukt betrug 54.5% d. Th.

Beim Erwärmen von Allo-ocimen mit Crotonaldehyd im Rohr wurde das Additionsprodukt C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O als farblose Flüssigkeit von eigenartigem, etwas würzigem Geruch erhalten:

Sdp. 117.5—118.5°/3 mm;  $n_D^{17} = 1.4952$ ,  $d_0^{17} = 0.9256$ ; C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub><sup>2</sup>. Ber. MR 63.73, gef. 64.92; Exaltation 1.19.

Die Ausbeute an Kondensationsprodukt war = 66.7% d. Th., bezogen auf das für die Reaktion verwendete Allo-ocimen.

Die Umsetzung des erhaltenen Aldehyds mit Aceton nach Kuhn und Hoffer führte nicht zum erwarteten Ergebnis: es trat keine Kondensation ein. Bei Verwendung von Natriummethylat zur Förderung der Kondensation unter den im Patent von Diels und Alder<sup>7)</sup> beschriebenen Verhältnissen wurde jedoch das Kondensationsprodukt C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O gewonnen, eine ziemlich dicke, gelbliche Flüssigkeit von würzigem Geruch und den Konstanten:

Sdp. 148—150°/3 mm;  $n_D^{23.3} = 1.5052$ ;  $d_0^{23} = 0.9215$ ; C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub><sup>3</sup>. Ber. MR 77.11, gef. 79.20; Exaltation 2.09.

Eine Feststellung der Struktur der erhaltenen Produkte zum Zwecke der Auswahl unter den Formeln I, Ia, II und IIa, wurde nicht durchgeführt. Aber analog wie bei den Additionsprodukten von  $\alpha$ -Naphthochinon an Allo-ocimen, muß man annehmen, daß die Formeln I und II eher der Wirklichkeit entsprechen als Ia und IIa (R = H und CH<sub>3</sub>).

<sup>5)</sup> Kuhn u. Hoffer, B. 65, 657 [1932].

<sup>6)</sup> Auwers, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 84, gibt für die Gruppe CH:CH.CO.R die Exaltation 1.3—1.5 an.

<sup>7)</sup> Diels u. Alder, Dtsch. Reichs-Pat. 545398.

### Beschreibung der Versuche.

Das Allo-ocimen wurde, wie früher<sup>8)</sup> beschrieben, durch Überleiten von Pinen-Dampf (80 g pro Stunde) bei 370° über Kupferchromit gewonnen. Aus 1680 g Katalysat ließen sich 317 g Allo-ocimen (Sdp. 81 bis 83°/13 mm,  $n_D^{15} = 1.5420$ ) erhalten.

#### Einwirkung von Acrolein auf Allo-ocimen.

Das Acrolein wurde nach den Angaben der „Organic Syntheses“<sup>9)</sup> bereitet. 36.5 g Allo-ocimen und 19 g Acrolein (4 g Überschuß) wurden 3 Stdn. im Rohr auf 110° erwärmt; hierbei machte sich eine bedeutende Verringerung des Volumens bemerkbar. Färbung hellgelb. Beim Öffnen des Rohres kein Druck. Beim Destillieren im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Frakt. bis 120°, 10.5 mm. . . . . —
2. Frakt. 120—130°, 10.5 mm. . . . . 27 g
3. Frakt. 130—160°, 10.5 mm. . . . . —
- Rückstand. . . . . 10 g gelbes Harz.

Die zweite Destillation ergab:

1. Frakt. 81—85—123.5°, 10 mm. . . . . 7.5 g
2. Frakt. 123.5—125°, 10 mm. . . . . 29 g
3. Frakt. 125—135°, 10 mm. . . . . 3 g

Die erste Fraktion bestand hauptsächlich aus nicht in Reaktion getretenem Allo-ocimen. Bei wiederholter Destillation ging die 2. Fraktion bei 123—123.3°/10 mm restlos über:

$d_0^{15} = 0.9313$ ;  $n_D^{16} = 1.4965$ ;  $C_{13}H_{20}O$  |  $\bar{2}$ . Ber. MR 59.11, gef. 60.27; Exaltation 1.16.

Das Produkt stellte eine farblose Flüssigkeit mit starkem, in der Konzentration unangenehmem Geruch dar; beim Verdünnen wurde der Geruch jedoch angenehm frisch. Die Ausbeute an Aldehyd erreichte 58% d. Th. oder 70% d. Th., bezogen auf das in Reaktion getretene Allo-ocimen.

0.1404 g Sbst.: 0.4193 g CO<sub>2</sub>, 0.1342 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{20}O$ . Ber. C 81.25, H 10.41. Gef. C 81.44, H 10.61.

Semicarbazon des Aldehyds: 2.5 g salzsaures Semicarbazid und 1.1 g Ätznatron wurden in etwas Wasser gelöst und 2 g Aldehyd, in 2 ccm Alkohol gelöst, hinzugefügt. Beim Umschütteln verdickte sich die ölige Schicht des Aldehyds bald und erstarrte. Nach 2 Stdn. wurde das Semicarbazon aus Methylalkohol durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert; Mikroskopische, feder-artig verwachsene Nadeln. Schmp. 192.5°. Die zweite Krystallisation aus Methanol schmolz bei 200°.

Kondensation des Aldehyds mit Aceton: 45 g Aldehyd, 300 ccm Wasser, 100 g Aceton und 50 ccm 2-n. NaOH wurden 40 Stdn. geschüttelt, dann die Natronlauge mit Weinsäure neutralisiert und das Produkt mit Äther ausgezogen, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Bei 190—200° im Bade und 6.5 mm fing Wasser an sich abzuspalten. Folgende Fraktionen sind erhalten worden:

1. Frakt. bis 136°, 6.5 mm. . . . . 8.5 g + 2 g Wasser
2. Frakt. 136—162°, 6.5 mm. . . . . 33 g;

im Kolben verblieb ein geringer Harz-Rest.

<sup>8)</sup> B. Arbusow, B. **67**, 563 [1934].

<sup>9)</sup> Organic Syntheses **6**, 1 [New York].

Aus der zweiten Fraktion gelang es, bei weiterer Destillation ein Produkt mit folgenden Konstanten zu erhalten:

Sdp. 144.5—146°/3.5 mm;  $d_0^{16} = 0.9289$ ;  $n_D^{16} = 1.5093$ ;  $C_{16}H_{24}O \overline{[3]}$ . Ber. MR 72.55, gef. 74.61; Exaltation 2.06.

Das Produkt stellte eine ziemlich bewegliche, schwach gelbe Flüssigkeit von würzigem, an Jonon erinnerndem Geruch dar.

Um etwa vorhandene aldol-artige Stoffe zu entfernen, wurde das Produkt über frisch geglühtem Natriumsulfat destilliert, was jedoch keine Änderung zur Folge hatte, wie aus den Prüfungs-Ergebnissen zu ersehen ist:

Sdp. 138.5—139.5°/2 mm;  $d_0^{16} = 0.9289$ ;  $n_D^{16} = 1.5092$ ; MR 74.60; Exaltation 2.10.  
0.1025 g Sbst.: 0.3108 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{24}O$ . Ber. C 82.76, H 10.37. Gef. C 82.69, H 10.86.

Beim Destillieren der ersten Anteile wurden eine Fraktion vom Sdp. 108—110°/3.5 mm und  $n_D^{16} = 1.4950$  (nicht in Reaktion getretener Aldehyd), und eine Fraktion vom Sdp. 140—142°/3 mm und  $n_D^{16} = 1.5088$  abgesondert, welche, über Natriumsulfat umdestilliert, den Sdp. 143.5 bis 144.5°/2.5 mm und  $n_D^{16} = 1.5082$  aufwies, also das reine Produkt der Kondensation des Aldehyds mit Aceton war. Die gesamte Ausbeute an Kondensationsprodukt betrug 33 g = 60.7% d. Th.

#### Einwirkung von Crotonaldehyd auf Allo-ocimen.

10 g Allo-ocimen und 10 g Crotonaldehyd wurden im Rohr 2.5 Stdn. auf 200° erhitzt und dann destilliert:

1. Frakt.: unveränderter Crotonaldehyd
2. Frakt.: bis 90°/5 mm, Allo-ocimen . . . . . 4 g
3. Frakt. 90 —129.5°, . . . . . 1.8 g
4. Frakt. 129.5—135°, . . . . . 10 g

Die 4. Fraktion stellte nach dem Umdestillieren eine farblose Flüssigkeit von starkem, eigenartigem Geruch dar (8 g) mit folgenden Konstanten:

Sdp. 117.5—118.5°/3 mm;  $d_0^{17} = 0.9256$ ;  $n_D^{17} = 1.4952$ ,  $n_D^{18.5} = 1.4948$ ;  $C_{14}H_{22}O \overline{[2]}$ . Ber. MR 63.73, gef. 64.92; Exaltation 1.19.

0.1103 g Sbst.: 0.3291 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{22}O$ . Ber. C 81.50, H 10.67. Gef. C 81.36, H 11.04.

Kondensation des Aldehyds mit Aceton: 31 g Aldehyd und 40 g Aceton wurden mit einer Alkoholat-Lösung aus 0.3 g Natrium und 3 ccm Methylalkohol zusammengebracht. Dabei stieg die Temperatur der Mischung von 18° auf 43°. Nach 3 Min. wurde die Lösung mit Weinsäure neutralisiert; der Rückstand des mit Chlorcalcium getrockneten Äther-Auszuges wurde im Vakuum destilliert:

1. Frakt. . . . . bis 125°/5 mm
2. Frakt. . . . . 125—150°/4 mm
3. Frakt. . . . . 150—165°/4 mm

Bei der zweiten Destillation lieferten Fraktion 2 und 3 ein Produkt mit folgenden Konstanten:

Sdp. 148—150°/3 mm;  $d_0^{23} = 0.9215$ ;  $n_D^{23.5} = 1.5052$ ;  $C_{17}H_{26}O \overline{[3]}$ . Ber. MR 77.11, gef. 79.20; Exaltation 2.09.

0.1413 g Sbst.: 0.4277 g CO<sub>2</sub>, 0.1305 g H<sub>2</sub>O.

$C_{17}H_{26}O$ . Ber. C 82.93, H 10.57. Gef. C 82.52, H 10.26.