

## 2-Methylimino-3-methyl-6-äthoxy-brom-benzthiazolin (VII).

1 g 2-Amino-3-methyl-6-äthoxy-brom-benzthiazolium-methylsulfat (VI) wird mit 2 ccm Dimethylsulfat 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt; nun werden 40 ccm *n*-NaOH zugegeben und weitere 10 Min. erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Salzsäure ausgezogen. Die saure Lösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge einen weißen Niederschlag ab, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmp. 158°. (Methyliert man das 2-Amino-6-äthoxy-brom-benzthiazol (IV) mit Dimethylsulfat und Natronlauge in einem Arbeitsgang, so erhält man dabei störende Nebenprodukte).

0.0405 g Sbst.: 0.0654 g CO<sub>2</sub>, 0.0161 g H<sub>2</sub>O. — 0.0314 g Sbst.: 0.0505 g CO<sub>2</sub>, 0.0120 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>SBr. Ber. C 43.84, H 4.35.  
Gef. „ 44.04, 43.86, „ 4.45, 4.28.

## 3-Methyl-6-äthoxy-?-brom-benzthiazolon-(2).

2-Imino-3-methyl-6-äthoxy-?-brom-benzthiazolin (VIII) wird in Eisessig gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Das gelbbraune Nitrosimin wird durch Erwärmen in Xylol zersetzt, aus dem sich nach dem Einengen das Thiazolon abscheidet. Weiße Nadeln aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle; Schmp. 126°.

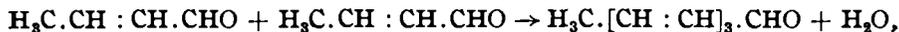
0.0433 g Sbst.: 0.0665 g CO<sub>2</sub>, 0.0144 g H<sub>2</sub>O. — 0.0386 g Sbst.: 0.0593 g CO<sub>2</sub>, 0.0120 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSBr. Ber. C 41.66, H 3.50.  
Gef. „ 41.88, 41.90, „ 3.70, 3.48.

## 15. Richard Kuhn, Werner Badstübner und Christoph Grundmann: Über Aldehyd-Kondensationen mit sekundären Aminen (Knoevenagel-Reaktion).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 27. November 1935.)

Die Einwirkung von sekundären Aminen (Piperidin) auf Acetaldehyd oder auf Gemische von Acetaldehyd und Crotonaldehyd stellt bisher den ergiebigsten Weg zur Gewinnung aliphatischer Polyen-aldehyde dar<sup>1)</sup>. Es war gleich nach Auffindung der Reaktion naheliegend, unter denselben Bedingungen auch die Kondensation von Crotonaldehyd mit sich selbst zu versuchen:



um das Oktatrienal, H<sub>3</sub>C.[CH : CH]<sub>3</sub>.CHO, frei von seinen unmittelbaren Vinylen-Homologen zu erhalten. R. Kuhn und M. Hoffer<sup>2)</sup> konnten aber „bei der Einwirkung von Piperidin auf reinen Croton-aldehyd“ keine Wasserbildung beobachten. In den geringen, dem Siedepunkt nach in Betracht kommenden Fraktionen ließ sich das Trienal weder mit Hydrazin noch mit Malonsäure nachweisen. K. Bernhauer und E. Woldan<sup>3)</sup> haben dies be-

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2164 [1930], **64**, 1977 [1931].

<sup>2)</sup> a. a. O., S. 2166.

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. **249**, 199 [1932].

stritten und ohne Beschreibung von Versuchen mitgeteilt, daß sich Crotonaldehyd zu Oktatrienal kondensieren läßt. Die folgenden Beobachtungen klären den vorliegenden Widerspruch auf.

#### „Aktiver“ und „inaktiver“ Crotonaldehyd.

Versetzt man reinen Crotonaldehyd mit Piperidin, so findet, entsprechend der Angabe von R. Kuhn und M. Hoffer, keine Kondensation statt: man kann weder Wasser-Abscheidung, noch Braunfärbung beobachten. Stellt man nun den Aldehyd ins Sonnenlicht oder bestrahlt man ihn kurze Zeit mit der Quarzlampe, so tritt auf Zusatz eines Tropfens Piperidin sehr rasch Braunfärbung und Wasser-Abspaltung ein! Es ließ sich leicht feststellen, daß durch die Belichtung nicht ein Stoff zerstört wird, der die Reaktion hemmt, sondern daß eine Verbindung entsteht, die für das Eintreten der Kondensation unerläßlich ist. Diese Verbindung ist offenbar Crotonsäure, die durch Autoxydation entsteht. Man kann nämlich die Belichtung dadurch ersetzen, daß man den Crotonaldehyd im Dunkeln mit geringen Mengen von Crotonsäure versetzt. Reinigt man den durch Belichten oder durch Zusatz von Crotonsäure dargestellten „aktiven“ Crotonaldehyd durch Zusatz von etwas Natronlauge, Ausäthern und erneute Destillation<sup>4)</sup>, so ist er wieder vollkommen „inaktiv“. Auf Zusatz von etwas Crotonsäure kondensiert er von neuem usw. Die Angaben von K. Bernhauer und E. Woldan beruhen danach darauf, daß diese säure-haltigen Crotonaldehyd verwendet haben.

Die Crotonsäure läßt sich in den Dunkelversuchen ersetzen durch Essigsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Cholsäure u. a., weniger gut durch Phenole. Es kommt also nur darauf an, daß der Crotonaldehyd Säure enthält.

Vorlesungs-Versuch. Man versetze reinen Crotonaldehyd mit Piperidin (z. B. 10 ccm Aldehyd mit 0.5 ccm Amin) und teile in gleiche Teile. Die eine Hälfte, die als Kontrolle dient, bleibt klar und farblos. Zur anderen gibt man einen Tropfen Eisessig, worauf fast sofort Braunfärbung und Wasser-Abscheidung zu beobachten ist.

#### Zum Mechanismus der Knoevenagel-Reaktionen.

Die am Crotonaldehyd gewonnene Erkenntnis bedeutet mit anderen Worten: nicht Piperidin, sondern Piperidin-Salze wirken kondensierend. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Satz für Aldehyd-Kondensationen nach E. Knoevenagel noch in anderen Fällen gelten wird, und daß es sich dabei um Katalysen durch die Salze der sekundären Amine handelt. Daß dies nicht schon lange allgemein bekannt ist, beruht wohl auf folgenden Umständen: 1) Viele Knoevenagel-Reaktionen sind vermutlich nicht mit ganz reinen Aldehyden ausgeführt worden oder in der Wärme und ohne Ausschluß von Luft-Sauerstoff, so daß sich durch Autoxydation Säure bilden konnte. 2) Sehr häufig sind die Reaktionspartner der Aldehyde selbst Säuren (Carbonsäuren, Malonsäure, zur Bildung von *aci*-Salzen befähigte Nitrokörper u. a.). In solchen Fällen wird die von uns am Crotonaldehyd beobachtete Erscheinung nicht (oder weniger klar) zu erkennen sein.

<sup>4)</sup> Die erneute Destillation ist nicht unbedingt erforderlich.

Schon 1931 haben K. C. Blanchard, D. L. Klein und J. McDonald<sup>5)</sup> in einer vorläufigen Mitteilung<sup>6)</sup> aus kinetischen Untersuchungen am System Zimtaldehyd-Malonsäure den Schluß gezogen, daß es sich bei Knoevenagel-Reaktionen um eine Katalyse durch die positiven Ionen der angewandten Amine handelt<sup>7)</sup>. Von F. G. Fischer und A. Marschall<sup>8)</sup> wurde gezeigt, daß die in wäßriger Lösung unter dem Einfluß von Amino-säuren erfolgende Kondensation von Acetaldehyd zu Aldol, Crotonaldehyd und Hexadienal  $p_H$ -abhängig ist und in der Nähe des Neutralpunktes am schnellsten verläuft. Eine  $H^+$ -Ionen-Katalyse, die für Knoevenagel-Reaktionen in Betracht kommt, haben neuerdings auch L. H. Smith und K. N. Welch<sup>9)</sup> beschrieben. Frühere Forscher<sup>10)</sup> hatten bereits die Vorstellung begründet, daß aus den Aldehyden durch Addition der sekundären Amine zunächst Verbindungen des Typs  $R'.CH(OH).NR_2$  entstehen. Beständige Verbindungen dieser Art liegen in den *p*-Dialkylamino-benzylalkoholen vor, bei denen zwischen Aminogruppe und hydroxyltragendem C-Atom ein Benzolkern eingeschaltet ist. Diese Verbindungen sind zu Kondensationen nach Knoevenagel sehr befähigt, wobei nach L. H. Smith und K. N. Welch eine katalytische Wirkung von  $H^+$ -Ionen deutlich in Erscheinung tritt<sup>11)</sup>. Es liegen somit bereits verschiedene reaktionskinetische Beobachtungen vor, die eine Salzbildung der sekundären Amine als förderlich für Aldehyd-Kondensationen erkennen lassen.

#### Katalysator.

In präparativer Hinsicht folgte aus den angeführten Beobachtungen, daß es zweckmäßig ist, an Stelle von sekundären Aminen deren Salze zu verwenden, wofern nicht bereits einer der Reaktionspartner Säure-Natur besitzt. Für die Kondensation des Crotonaldehyds mit sich selbst, die nunmehr ohne weiteres zum Oktatrienal führt, empfehlen wir Piperidin-Acetat, d. h. ein äquimolares Gemisch von Piperidin und Eisessig, das man mit etwas absol. Alkohol verdünnt. Mit diesem Katalysator gelingt auch die Kondensation von Benzaldehyd mit Crotonaldehyd zum Phenyl-pentadienal, wobei die Ausbeuten etwa dieselben sind wie bei dem bekannten Verfahren mit Natronlauge<sup>12)</sup>. Sehr viel günstiger als Natronlauge ist Piperidin-Eisessig zur Kondensation von Citral mit Acetaldehyd zum Citryliden-acetaldehyd.

#### Dekatetraenal, $H_3C.[CH:CH]_4.CHO$ .

Dieser Aldehyd findet sich in geringen Mengen unter den Produkten, die bei Einwirkung von Piperidin auf Crotonaldehyd + Acetaldehyd nach R. Kuhn und M. Hoffer erhalten werden. Er wurde daraus von

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2809 [1931].

<sup>6)</sup> Die ausführliche Beschreibung der Versuche scheint inzwischen noch nicht erscheinen zu sein.

<sup>7)</sup> Über die Reaktion von Aldehyden mit Malonsäure in Gegenwart von Piperidin s. ferner St. E. Boxer u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1931**, 740.

<sup>8)</sup> B. **64**, 2825 [1931].

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **1934**, 1136.

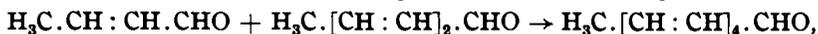
<sup>10)</sup> Mannich u. Ganz, B. **55**, 3486 [1922]; W. Diltthey, B. **62**, 1609 [1929]; Radionow u. Postovskaja, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 841 [1929].

<sup>11)</sup> Ob die Salzbildung des Amins nur für die angeführte Reaktionsphase erforderlich ist, erscheint noch fraglich.

<sup>12)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta **12**, 493 [1929].

T. Reichstein<sup>13)</sup> über die Bisulfit-Verbindung isoliert. Von den zahlreichen Bildungs-Möglichkeiten, die dabei gegeben sind, konnten wir mit Hilfe von Piperidin-Acetat die folgenden übersichtlichen Wege verwirklichen:

1) Kondensation von Crotonaldehyd mit Sorbinaldehyd:



2) Kondensation von Acetaldehyd mit Oktatrienal:



Jede dieser Reaktionen kann auf zwei verschiedene Arten zustandekommen, je nachdem die Aldehydgruppe des gebildeten Dekatetraenals mit derjenigen des kürzeren oder längeren Aldehyds, der in die Reaktion eingeht, identisch ist. Wahrscheinlich werden beide Wege nebeneinander beschritten.

Da bei der Kondensation von Acetaldehyd mit Crotonaldehyd bedeutende Mengen von Sorbinaldehyd und von Oktatrienal entstehen, ist es für die Gewinnung von Dekatetraenal empfehlenswert, nicht nur den Nachlauf der genannten Aldehyde zu verarbeiten, sondern die Sorbinaldehyd-Fraktion (durch Kondensation mit Acetaldehyd) ebenfalls in Dekatetraenal überzuführen. Die Ausbeute wird dadurch vervielfacht.

#### Dodekapentaensäure, $\text{H}_3\text{C}.[\text{CH}:\text{CH}]_5.\text{COOH}$ .

Durch Kondensation von Dekatetraenal mit Malonsäure in Pyridin erhält man eine 5-fach ungesättigte Dicarbonsäure, die sich nur unter großen Verlusten durch trocknes Erhitzen zur Dodekapentaensäure decarboxylieren ließ. Sehr viel bessere Ausbeuten erhielten wir durch Kochen der Dekatetraenal-malonsäure mit Eisessig-Essigsäure-anhydrid. Die Dodekapentaensäure, die längste bisher synthetisch dargestellte aliphatische Polyen-carbonsäure, kristallisiert aus Eisessig in tiefgelben Nadeln, die sich beim Trocknen braunstichig färben. Das bei —196° gemessene Absorptionsspektrum<sup>14)</sup> zeigt 4 Banden, das Fluoreszenzspektrum<sup>15)</sup> bei derselben Temperatur 15 Banden. Die Frequenz-Unterschiede  $\nu_1 = 1535 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 1140 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen den bei den Diphenyl-polyenen gefundenen ( $\nu_1 = 1550 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 1160 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### Citryliden-acetaldehyd.

Ein Aldehyd  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$  ist bereits durch Kondensation von Citral mit Acetaldehyd erhalten und als eine nach Verbena-Öl riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 125—127°,  $d_{25}^{20} = 0.9224$  und  $n_D^{20} = 1.5216$  beschrieben worden. Krystallisierte Derivate, die zur Identifizierung geeignet wären, werden in der kurzen Mitteilung des unbekanntes Autors<sup>16)</sup> nicht erwähnt. Der Citryliden-acetaldehyd gewann an Interesse als J. v. Braun und W. Rudolph<sup>17)</sup> aus der bekannten Citryliden-essigsäure nach ihrer Chromochlorid-Methode einen Citryliden-acetal-

<sup>13)</sup> T. Reichstein, A. Amann u. G. Trivelli, *Helv. chim. Acta* **15**, 261 [1932]; T. Reichstein u. G. Trivelli, *Helv. chim. Acta* **15**, 1074 [1932].

<sup>14)</sup> K. W. Hausser, R. Kuhn u. G. Seitz, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* **29**, 391 [1935].

<sup>15)</sup> K. W. Hausser, R. Kuhn u. E. Kuhn, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* **29**, 417 [1935].

<sup>16)</sup> *Dtsch. Parfümerie-Ztg.* **18**, 23 [1932].

<sup>17)</sup> *B.* **67**, 1735 [1934].

dehyd erhielten, der kräftig nach Maiglöckchen roch. Leider fehlen auch hier kristallisierte, scharf schmelzende Derivate.

Mit dem Piperidin-Eisessig-Katalysator (nicht mit Piperidin) erhielten wir aus Citral und überschüssigem Acetaldehyd in einer Ausbeute von 30% d. Th. einen Citryliden-acetaldehyd, dessen in großen Blättchen kristallisierendes Semicarbazon bei 166—167° und dessen 2,4-Dinitrophenyl-hydrizon (rote Nadeln) bei 132—133° schmilzt. Der von uns dargestellte Aldehyd hat einen eigentümlichen, haftenden Geruch, der an Birnen (Mostbirnen) erinnert. Auffallend ist der viel höhere Siedepunkt, die höhere Dichte und der etwas größere Brechungsindex beim Vergleich mit dem Präparat von J. v. Braun und W. Rudolph:

Maiglöckchen-Aldehyd	Birnen-Aldehyd
Sdp. <sub>0.15</sub> = 81—82°	Sdp. <sub>0.03</sub> = 93—94°
$d_4^{20}$ = 0.9272	$d_4^{20}$ = 0.9346
$n_D^{20}$ = 1.5250	$n_D^{20}$ = 1.5278

Da J. v. Braun und W. Rudolph den von ihnen erhaltenen Aldehyd für eine Mischung von *cis-trans*-isomeren Formen halten, haben wir zahlreiche Umlagerungsversuche unter reinstem Stickstoff bzw. im Hochvakuum ausgeführt (Jod, Sonne, Ultraviolett u. a.). Wir konnten jedoch niemals Maiglöckchen-Geruch wahrnehmen.

Daß unser Birnen-Aldehyd die Konstitution eines Citryliden-acetaldehyds besitzt, ist auf Grund folgender Tatsachen sicher:

1. Beim alkalischen Abbau entstehen Citral, Acetaldehyd und Methyl-heptenon. 2. Bei Oxydation mit Silberoxyd und anschließender katalytischer Hydrierung erhält man *d, l, δ*-Dimethyl-caprinsäure,  $(H_3C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Reduziert man unseren Aldehyd nach Ponndorfs Verfahren, so erhält man einen Citryliden-äthylalkohol  $(H_3C)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ , dessen Geruch rosen-ähnlich, aber haftender ist als der des Geraniols. Die Einschlebung der Äthylengruppe verändert also in diesem Falle die Geruchs-Nuance auffallend wenig.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dekatetraenal.

Ein Gemisch von 300 g frisch destilliertem Acetaldehyd und 240 g reinem Crotonaldehyd wird im Laufe von 20—30 Min. tropfenweise mit dem Katalysator (4.0 g Piperidin und 2.8 g Eisessig in möglichst wenig Alkohol) versetzt, wobei Erwärmung stattfindet. Man läßt über Nacht unter Stickstoff stehen und erwärmt dann noch unter Rückfluß und Stickstoff 3 bis 4 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Äther versetzt, die gebildete wäßrige Schicht (30—40 ccm) abgelassen und der voluminöse, dunkelbraune Niederschlag (8—10 g) abfiltriert. Man trocknet die ätherische Lösung scharf mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel unter reinem Stickstoff an der Wasserstrahl-Pumpe. Die unter Ausschluß von Luft durchgeführte Fraktionierung des Rückstandes liefert:

1) 45.0 g vom Sdp.<sub>15</sub> = 55°—65° (roher Sorbinaldehyd), 2) 39.0 g vom Sdp.<sub>0.7</sub> = 35°—60° (viel Sorbinaldehyd enthaltend), 3) 26.3 g vom Sdp.<sub>0.8</sub> = 60°—75° (in der

Hauptsache die von K. Bernhauer<sup>19)</sup> untersuchten cyclischen Aldehyde), 4) 43.4 g vom Sdp.<sub>0.8</sub> = 75—100° (rohes Oktatrienal), 5) 34.4 g vom Sdp.<sub>0.8</sub> = 100° bis zur beginnenden Zersetzung bei etwa 115° (rohes Dekatetraenal).

Die Fraktion 5 wird mit 300 ccm 30-proz. wäßriger Lösung von reinem Natriumbisulfit unter Kühlung versetzt und nach Zugabe von etwas Äther 6 Stdn. bei 20° geschüttelt. Die gebildete Bisulfit-Verbindung wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man versetzt sie mit überschüssiger  $n/1$ -Natriumcarbonat-Lösung, äthert den Aldehyd aus, trocknet scharf über Natriumsulfat, verdampft und fraktioniert unter reinem Stickstoff. Bis 105° (0.9 mm) geht noch Oktatrienal (0.70 g) über, zwischen 105° und 125° (0.9 mm) folgt das Dekatetraenal, das bald erstarrt und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70—80°) gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 107—107.5° (k. Th.) darstellt. Ausbeute 2.6 g.

Die Fraktion 4 (43,4 g rohes Oktatrienal) wird mit 35 g Acetaldehyd und 1.0 g Piperidin-Eisessig (1 : 1) in der oben ausführlich geschilderten Weise erneut zur Reaktion gebracht. Nach Fraktionierung des Reaktionsproduktes, Schütteln des bei 100—120° (0.8 mm) übergelenden Anteils mit Natriumbisulfit und Zerlegen mit Sodalösung, gehen unter 0.7 mm 4.0 g Oktatrienal (100—105°) und 2.9 g Dekatetraenal über, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70—80°) bei 107—107.5° (k. Th.) schmilzt.

Dekatetraenal-Hydrason: Versetzt man die methylalkohol. Lösung von Dekatetraenal mit Hydrazin-Hydrat im Überschuß, so fallen sofort eigelbe Nadelchen aus, die sich aus Methanol umkrystallisieren lassen.

3.810 mg Sbst.: 0.555 ccm N (21°, 755 mm). — 3.707 mg Sbst.: 0.545 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{10}H_{14}N_2$  (162.1). Ber. N 17.27. Gef. N 16.80, 16.90.

Die Substanz zeigt wie das Hydrason des Oktatrienals keinen scharfen Schmp. Bringt man das Röhrchen bei 150° in den Kupferblock, so erfolgt bei etwa 190° starkes Sintern unter Braunfärbung, bei 280° ist alles unter Schwarzfärbung verharzt. Dekatetraenal-Hydrason löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel weinroter Farbe, mit Antimontrichlorid in Chloroform liefert es eine braunstichig rote Lösung.

Dekatetraenal-malonsäure: Die Kondensation von Dekatetraenal mit Malonsäure in Pyridin liefert ein dunkelrotes Rohprodukt, das sich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig brauner Farbe löst. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig und Methanol erhielten wir schlecht ausgebildete Nadelchen, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzten, ohne einen scharfen Schmp. zu zeigen.

5.335 mg Sbst. verbraucht. 4.75 ccm  $n/100$ -NaOH.

$C_{11}H_{13}(COOH)_2$  (234.1). Ber. Äquiv.-Gew. 117. Gef. Äquiv.-Gew. 112.

#### Dodekapaensäure.

Die thermische Zersetzung der rohen Dicarbonsäure im Hochvakuum liefert bei einer Außen-Temperatur von 170—230° in geringer Menge ein gelbes Sublimat. Aus Alkohol erhält man gut ausgebildete Nadeln von

<sup>19)</sup> K. Bernhauer u. E. Woldan, *Biochem. Ztschr.* **249**, 199 [1932]; K. Bernhauer u. G. Neubauer, *Biochem. Ztschr.* **251**, 173 [1932]; K. Bernhauer u. K. Irrgang, *Biochem. Ztschr.* **254**, 434 [1932].

der Farbe des Diphenyl-oktatetraens<sup>19)</sup>, die bei 247° (unkorr., unt. Zers.) schmelzen.

3.781 mg Sbst.: 10.37 mg CO<sub>2</sub>, 2.54 mg H<sub>2</sub>O. — 7.620 mg Sbst.: 4.03 ccm n/100-NaOH.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.75, H 7.41, Äquiv.-Gew. 190.1. Gef. C 75.95, H 7.68, Äquiv.-Gew. 189.

Dodekapaensäure löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (blauviolett tingierend). Mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine braungelbe Lösung, die nach längerem Stehen und Aufkochen hellviolett wird.

Bessere Ausbeuten als die trockne thermische Zersetzung liefert die Decarboxylierung in Eisessig-Essigsäure-anhydrid. 0.75 g rohe Dicarbonsäure wurden unter Erwärmen in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 80 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Wir erhielten 0.35 g Dodekapaensäure, die nach Krystallisation aus Eisessig in schönen, sattgelben Nadeln erhalten wurde, die sich beim Absaugen jeweils bräunlich färbten. Der Schmp. lag bei 247° (unkorr., unt. Zers.).

3.994 mg Sbst.: 11.100 mg CO<sub>2</sub>, 2.68 mg H<sub>2</sub>O. — 4.065 mg Sbst.: 11.34 mg CO<sub>2</sub>, 2.755 mg H<sub>2</sub>O. — 3.317 mg Sbst.: 1.75 ccm n/100-NaOH.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.75, H 7.41, Äquiv.-Gew. 190.1.  
Gef. „ 75.79, 76.08, „ 7.51, 7.58, „ 189.

Die Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure und mit Antimontrichlorid fielen wie bei den durch trockne thermische Zersetzung dargestellten Präparaten aus.

Dodekapaensäure-methylester: Die sehr fein gepulverte Säure wird in viel trockenem Äther aufgeschlämmt und mit Diazo-methan im Überschuß versetzt. Nach einigen Stunden wird von etwas Ungelöstem abfiltriert, der Äther verdampft und der Rückstand aus Methanol, dem man etwas Wasser zusetzt, umkrystallisiert. Man erhält gelbe, drusenförmig verwachsene Prismen, die bei 190.5° (unkorr., nach Einbringen des Röhrchens in den Kupferblock bei 170°) schmelzen.

3.910 mg Sbst.: 10.97 mg CO<sub>2</sub>, 2.72 mg H<sub>2</sub>O. — 2.968 mg Sbst.: 8.33 mg CO<sub>2</sub>, 2.07 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.43, H 7.89. Gef. C 76.52, 76.54, H 7.79, 7.80.

Beim längeren Stehen an der Luft polymerisiert (und autoxydiert) sich der Ester zu einer zähen, braunen Masse, wobei die Löslichkeit in Äther verloren geht.

#### Citryliden-acetaldehyd.

76 g Citral (Schimmel & Co., 0.5 Mol) werden in der von M.Hoffer<sup>20)</sup> beschriebenen Apparatur in Kohlendioxyd-Atmosphäre mit 2 g Piperidin-Eisessig-Katalysator und 20 ccm Acetaldehyd versetzt. Man leitet die Kondensation durch Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Wenn das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer auf 60–80° steigt und kein Acetaldehyd mehr sich im Rückfluß-Kühler kondensiert, gibt man wieder 20 ccm Acetaldehyd zu und wiederholt dies, bis insgesamt 110 g Acetaldehyd (2.5 Mol.) eingetragen sind. Dann wird gekühlt, das gebildete Wasser im Scheidetrichter abgelassen und von dem entstandenen braunen, flockigen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird sofort der fraktionierten Destillation mit einer gut

<sup>19)</sup> Die Farbe ist eher heller, aber eine Kleinigkeit braunstichiger.

<sup>20)</sup> Über aliphatische Polyen-aldehyde und Polyen-carbonsäuren, Dissertat., Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich 1931, S. 23.

wirkenden Kolonne unterworfen. Im Wasserstrahl-Vakuum gehen zunächst bis 80° (12 mm) reichlich Kondensationsprodukte des Acetaldehyds mit sich selbst, hauptsächlich Crotonaldehyd, über. Im Hochvakuum (0.02 mm) folgt bei 60—65° das nicht in Reaktion getretene Citral (40—50 g), das nach Reinigung über die Bisulfit-Verbindung für einen neuen Ansatz Verwendung finden kann. Das Thermometer steigt nun schnell, und bei 85—97° geht der rohe Citryliden-acetaldehyd über. Im Kolben verbleibt eine beträchtliche Menge höher siedender Anteile. Zur völligen Reinigung wird die Fraktionierung im Hochvakuum wiederholt. Der Aldehyd geht als fast farbloses, ziemlich leichtflüssiges, stark lichtbrechendes Öl bei 93—94° (0.02 mm) über. Die Ausbeute (12—13 g) entspricht etwa 30% d. Th.

$$d_4^{20} = 0.9346, n_D^{20} = 1.5278.$$

$C_{18}H_{18}O$  (178.1). Mol.-Refrakt. Ber. 56.23, gef. 58.66, Exaltat.: + 2.4.

In evakuierten zugeschmolzenen Ampullen hält sich der Citryliden-acetaldehyd im Dunkeln monatelang ohne Änderung der physikalischen Konstanten, im Licht bräunt er sich allmählich. An der Luft tritt rasch Verharzung ein. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden leicht reduziert, fuchsinschweflige Säure gibt eine rotviolette Farbreaktion. Mit Natrium-bisulfit-Lösung geschüttelt, geht der Aldehyd rasch in Lösung. Die Regeneration des Aldehyds aus der Bisulfit-Verbindung war verlustreich, änderte aber die Geruchs-Nuance nicht. Der Geruch des Citryliden-acetaldehyds ist eigentümlich und haftend, am ehesten mit dem überreifer Birnen vergleichbar.

Mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in verd. Eisessig bildet sich bei kurzem Erwärmen das Semicarbazon, das beim Erkalten in glänzenden, weißen Blättchen auffällt. Zur Analyse wurde mehrmals aus verd. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 166—167° (k. Th.).

3.964 mg Sbst.: 9.07 mg  $CO_2$ , 3.20 mg  $H_2O$ . — 3.330 mg Sbst.: 8.105 mg  $CO_2$ , 2.665 mg  $H_2O$ . — 2.833 mg Sbst.: 0.426 ccm N (19°, 761 mm). — 2.438 mg Sbst.: 0.370 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{13}H_{21}ON_3$  (235.2). Ber. C 66.33, H 9.00, N 17.87.

Gef. „ 66.53, 66.38, „ 9.03, 8.91, „ 17.60, 17.77.

Kocht man äquimolekulare Mengen Citryliden-acetaldehyd und 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in Eisessig kurz auf, so krystallisiert beim Erkalten das 2.4-Dinitrophenyl-hydrazon in roten, sternförmig gruppierten Nadeln aus. Zur Analyse wurde aus verd. Eisessig umgelöst. Schmp. 132 bis 133° (k. Th.).

3.846 mg Sbst.: 8.47 mg  $CO_2$ , 2.18 mg  $H_2O$ . — 3.760 mg Sbst.: 8.27 mg  $CO_2$ , 2.08 mg  $H_2O$ . — 3.143 mg Sbst.: 0.429 ccm N (19°, 752 mm). — 3.180 mg Sbst.: 0.428 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{18}H_{24}O_4N_4$  (358.2). Ber. C 60.34, H 6.19, N 15.65.

Gef. „ 60.06, 59.99, „ 6.20, 6.19, „ 15.76, 15.63.

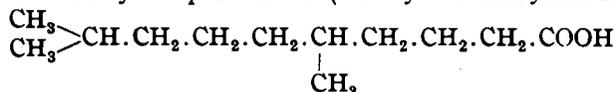
Alkalischer Abbau: 10 g Citryliden-acetaldehyd wurden mit 200 ccm 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung unter Rückfluß 8 Stdn. gekocht. Dabei wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet, der eine dahinter geschaltete Waschflasche mit einer essigsäuren Lösung von *p*-Nitrophenyl-Hydrazin passierte. Nach Beendigung des Versuches hatte sich in der Waschflasche ein gelber Krystallbrei gebildet, der durch Schmp. und Misch-Schmp. (128.5°) als Acetaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon erkannt wurde. Der Kolben-Inhalt wurde der Wasserdampf-Destillation

unterworfen und das Übergehende nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdampfen des Äthers aus einem kleinen Kölbchen destilliert. Die Fraktion von 60—80° (12 mm) zeigte den charakteristischen Geruch des Methylheptenons und lieferte ein *p*-Nitrophenyl-hydrizon vom Schmp. 101—102° (k. Th.), das im Gemisch mit Methylheptenon-*p*-Nitrophenyl-hydrizon ebenfalls bei 101—102° (Berl-Block) schmolz. Die Ausbeuten an beiden Spaltprodukten bleiben weit hinter den berechneten zurück, da der überwiegende Teil des Citryliden-acetaldehyds der Verharzung anheimfällt.

Oxydation zur Citryliden-essigsäure: 5 g Citryliden-acetaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 12 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser vermischt. Unter andauerndem Schütteln setzten wir dann in Anteilen von 2—5 ccm alle 10 Min.  $n/2$ -Natronlauge zu, bis sämtliches Silber ausgefällt war. Dabei war anfangs deutlich der Geruch von Citral und gegen Ende auch der von Methylheptenon wahrnehmbar. Ein Teil des Citryliden-acetaldehyds verfällt unter den Reaktions-Bedingungen offenbar der hydrolytischen Spaltung. Nach 12-stdg. Stehen filtrierten wir den Silberniederschlag ab, wuschen ihn gründlich und ätherten die alkalische Lösung erschöpfend aus. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde das ausgeschiedene hellgelbe Öl mit Äther aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und im Hochvakuum destilliert. Sdp.<sub>0,002</sub> 115—120°, Ausbeute 3.5 g.

0.627 g Sbst. verbrauchten, mit 117 mg PtO<sub>2</sub> hydriert, in 1 Stde. 310 ccm H (20°, 744 mm). Das entspricht, nach Abzug des Verbrauches für den Katalysator, 3.18 Doppelbindungen.

*d, l, δ, ψ*-Dimethyl-caprinsäure (Perhydro-citrylidenessigsäure).



12.40 g Citryliden-essigsäure, dargestellt nach E. Cherbuliez und A. Hegar<sup>21)</sup>, wurden in 50 ccm reinstem Eisessig mit 2.0 g Platin-Kieselsäure-Katalysator<sup>22)</sup> Nr. 17 hydriert. Nach 8 Stdn. waren 4140 ccm Wasserstoff (20°, 756 mm) aufgenommen, was 2.70 Doppelbindungen entspricht. Man saugte vom Katalysator ab, ätherte nach dem Verdünnen mit Wasser die Säure aus, trocknete über Calciumchlorid und destillierte im Vakuum. Nach geringem Vorlauf ging die Hauptmenge bei 160—162° (12 mm) über.

$$n_D^{20} = 1.4458, d_4^{20} = 0.9073.$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 \text{ (200.2)}. \text{ Mol.-Refrakt. Ber. 59.27. Gef. Mol.-Refrakt. 58.80.}$$

Die Säure ist gegen Brom beständig, wird aber von alkalischem Permanganat angegriffen. Das Amid blieb bisher ölig, das Tribrom-anilid eine halbfeste, salbenartige Masse. Dasselbe Verhalten zeigten die vom Birnen-Aldehyd ausgehend dargestellten entsprechenden Derivate.

*p*-Brom-phenacylester: 1.49 g Natriumsalz der Perhydro-citryliden-essigsäure wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 1.9 g *p*-Brom-phenacyl-bromid in 20 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das sich abscheidende Öl wurde durch Zusatz von 10 ccm Alkohol wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten fiel der Ester in großen, glänzenden Blättchen aus. Man krystallisierte ihn aus verd. Alkohol, wobei sofort der

<sup>21)</sup> Helv. chim. Acta 15, 198 [1932].

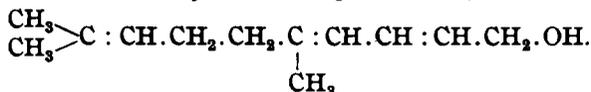
<sup>22)</sup> Membranfilter-Ges. m. b. H., Göttingen.

konstante Schmp. 56° (Berl-Block) erreicht wurde. Nach Verley<sup>23)</sup> dargestellte Citryliden-essigsäure lieferte dieselbe Perhydro-säure und denselben *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. 56°.

Die durch Oxydation unseres Citryliden-acetaldehyds erhaltene Citryliden-essigsäure lieferte nach der katalytischen Hydrierung in guter Ausbeute einen *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. 56°, der mit den beiden Vergleichs-Präparaten keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab.

4.167 mg Sbst.: 9.20 mg CO<sub>2</sub>, 2.71 mg H<sub>2</sub>O. — 7.480 mg Sbst.: 1.883 ccm  $n_{D,100}^{\circ}$ -NaOH. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br (397.1). Ber. C 60.44, H 7.33, Br 20.13. Gef. C 60.21, H 7.28, Br 20.13.

Citryliden-äthylalkohol,



20 g Citryliden-acetaldehyd wurden mit Aluminium-*iso*-propylat und *iso*-Propylalkohol nach dem Verfahren von W. Ponnendorf<sup>24)</sup> reduziert. Nach 3 Stdn. waren 75 ccm *iso*-Propylalkohol abdestilliert und die Probe auf Aceton im Destillat negativ. Man versetzte das Reaktionsgemisch unter Kühlung vorsichtig mit 1-*n*. Schwefelsäure, nahm den Alkohol mit Äther auf und wusch mit Wasser und Natriumbicarbonat-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvakuum fraktioniert. Nach geringem Vorlauf gingen bei 102–105° (0.03 mm) 15 g Citryliden-äthylalkohol als farbloses, etwas zähes Öl von schwachem, aber anhaftendem, rosen-artigem Geruch über.

$n_D^{20} = 1.5119$ ,  $d_4^{20} = 0.9239$ .

1.617 mg Sbst. verbraucht. mit 20 mg Platin-Kieselsäure Nr. 17 in Dekalin-Eisessig 2.82 Mole Wasserstoff (25°).

## 16. O. Kruber: Zur Kenntnis der Phenole des Anthracenöles.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 29. November 1935.)

Wie alle Fraktionen des Steinkohlenteers, enthält auch das Anthracenöl sog. saure Öle, d. h. Stoffe phenolischen Charakters, und zwar nach der bei der Untersuchung von Teerölen üblichen volumetrischen Bestimmung in einer Menge von etwa 6%. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dieser Stoffe war man bisher lediglich auf Mutmaßungen angewiesen. Die bis jetzt bekannten, am höchsten siedenden Phenole des Steinkohlenteers sind die beiden Naphthole<sup>1)</sup>. Über 300° siedende, also aus der eigentlichen Anthracenöl-Fraktion stammende Phenole, sind bis jetzt noch nicht ermittelt oder in reinem Zustande dargestellt worden.

Im Gange der vorliegenden Untersuchung wurde nun zunächst das bei 319° siedende 4-Oxy-diphenyl (I) aufgefunden. Es wurde aus einer betriebs-

<sup>23)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 21, 414 [1899].

<sup>24)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 138 [1926].

<sup>1)</sup> A. Spilker, Kokerei u. Teerprodukte d. Steinkohle, 5. Aufl., Halle a. S. [1933], S. 192.