

181. Julius v. Braun und Peter Kurtz: α,β -ungesättigte Aldehyde, III. Mitteil.: Die zwei Cyclocitryliden-acetaldehyde.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]
(Eingegangen am 23. März 1937.)

Vor kurzem zeigten R. Kuhn, W. Badstübner und C. Grundman¹⁾, daß der von ihnen aus Citral und Acetaldehyd dargestellte, sehr reine Citryliden-acetaldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$, sich in charakteristischer Weise von dem von dem einen von uns und W. Rudolph²⁾, und zwar auch in reiner Form aus der Citryliden-essigsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, gewonnenen Aldehyd unterscheidet: nicht nur sind Siedepunkt, Dichte und Lichtbrechung etwas verschieden, sondern der Geruch ist vor allem ein ganz anderer; der Aldehyd riecht nach Birnen, während unser Aldehyd sich durch intensiven Maiglöckchen-Geruch auszeichnet. Es sei ferner bemerkt, daß ein bereits vor 5 Jahren von einem unbekanntem Autor beschriebener Citryliden-acetaldehyd³⁾, der auch aus Citral und Acetaldehyd erhalten worden ist, dessen Einheitlichkeit und Reinheit aber nicht ganz gesichert erscheinen, nach Verbena-Öl riechen soll. Die Strukturformel des Citryliden-acetaldehyds mit ihren zwei Doppelbindungen läßt zunächst das Auftreten von Raumisomeren erwarten, zwischen denen sehr wohl solche Unterschiede, wie sie der Maiglöckchen- und der Birnen-Aldehyd und u. U. auch der Verbena-Aldehyd zeigen, möglich erscheinen. Man könnte diese Unterschiede aber vielleicht noch auf eine andere Ursache zurückführen: man weiß, daß Geraniumsäure, Citral und Citryliden-aceton mit der C-Kette I eine Cyclisierung zu Verbindungen mit dem Ringskelett II oder III erleiden können.



I.



II.



III.

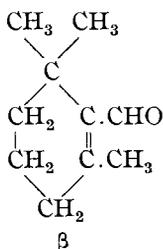
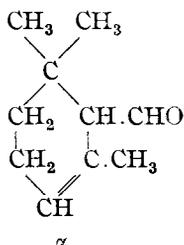
Wir hielten es für denkbar, daß der etwas lange, von der Citryliden-essigsäure zum Aldehyd führende Weg, der das Arbeiten mit sauren, die Cyclisierung fördernden Agenzien (\rightarrow Säurechlorid \rightarrow Anilid \rightarrow Imidchlorid \rightarrow Schiffsche Base \rightarrow Aldehyd durch saure Verseifung) notwendig macht, in Wirklichkeit mit einer Ringbildung nach Schema II oder III verknüpft ist. Wohl widersprach dieser Annahme bis zum gewissen Grade die etwas geringere Dichte und Lichtbrechung des Maiglöckchen-Aldehyds im Vergleich zum Birnen-Aldehyd, es schien uns aber doch richtig, unsere Annahme experimentell

1) B. 69, 101 [1936].

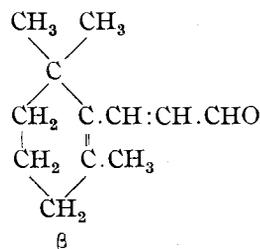
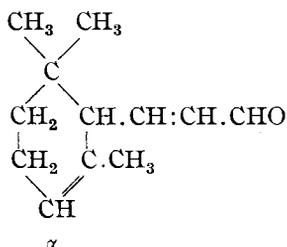
2) B. 67, 1735 [1934].

3) Dtsch. Parfüm.-Ztg. 18, 23 [1932].

zu prüfen. Zu diesem Zweck synthetisierten wir, ausgehend von α - und β -Cyclocitral



über die zwei Cyclocitryliden-essigsäuren die zwei ringförmigen Aldehyde



Wir stellten, entsprechend der oben geäußerten Vermutung fest, daß sowohl die Verbindung der α -Reihe, die wir völlig rein, als auch die Verbindung der β -Reihe, die wir nicht völlig rein erhielten, eine wesentlich höhere Dichte als der Verbena-, Birnen- und Maiglöckchen-Aldehyd besitzen, und eine Prüfung von parfümeristischer Seite ergab dann auch ganz andere Geruchsnuancen: der α -Cyclocitryliden-acetaldehyd riecht nach Tetrahydro-jonon, der β -Cyclocitryliden-acetaldehyd nach β -Jonon. Wir glauben unter diesen Umständen, daß die einerseits aus Citral und Acetaldehyd und andererseits aus der Citryliden-essigsäure bis jetzt erhaltenen Aldehyde sich in ihrem Bau wohl nur im Sinne einer *cis-trans*-Isomerie unterscheiden, daß eine cyclische Struktur für die Braun-Rudolphsche Verbindung nicht in Frage kommt.

Beschreibung der Versuche.

Reine Präparate von α - und β -Cyclocitral wurden uns in entgegenkommender Weise vom Werk Wolfen der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen möchten. Beide Aldehyde wurden ganz gleichartig mit Zink und Brom-essigester zu Oxy-estern umgesetzt, die ihnen entsprechenden Oxy-säuren zu den Cyclocitryliden-essigsäuren dehydratisiert, und aus den Aniliden der Säuren über die Imidchloride mit CrCl_2 die Cyclocitryliden-acetaldehyde gewonnen.

α -Reihe.

Das α -Cyclocitral besaß folgende Eigenschaften: Sdp.₁₀ 75—77°, d_4^{15} 0.925, n_D 1.475. Die Reformatzky-Reaktion trat leicht ein und führte mit 66% Ausbeute zu einem flüssigen Produkt, das nach Abtrennung eines

Vorlaufs, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, unter 12 mm bei 145° bis 160°, beim zweiten Destillieren bei 147—152° siedete, schwach gelblich gefärbt war, veilchenähnlichen Geruch besaß und den recht reinen Oxyester darstellte.

0.0336 g Sbst.: 0.0859 g CO₂, 0.0286 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₃. Ber. C 69.95, H 10.07. Gef. C 69.72, H 9.53.

Die Verseifung mit Alkali in wäßrig-alkohol. Lösung führte zu einer Oxy-säure, die nach dem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung beim Anreiben mit Petroläther fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 112—114° schmolz.

0.0307 g Sbst.: 0.0760 g CO₂, 0.0245 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₃. Ber. C 67.88, H 9.50. Gef. C 67.52, H 8.95.

Sie siedet bei 184—190°/12 mm unter teilweiser Wasser-Abspaltung. Die Wasser-Abspaltung ist vollständig, wenn man auf dem Wasserbade 1 Stde. mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhitzt. Unter 0.05 mm destilliert die α -Cyclocitryliden-essigsäure, einen nicht ganz unbedeutenden Rückstand hinterlassend, bei 145—150°; sie ist flüssig und fast geruchlos.

0.0326 g Sbst.: 0.0885 g CO₂, 0.0268 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.03, H 9.20.

Sie wurde mit Thionylchlorid umgesetzt, der Überschuß des letzteren im Vak. entfernt, das Säurechlorid in Äther gelöst und mit Anilin in Reaktion gebracht. Das Anilid bildet eine zähe, nicht krystallisierende Masse, die bei 218—222°/0.05 mm übergang.

0.0277 g Sbst.: 1.35 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₈H₂₃ON. Ber. N 5.20. Gef. N 5.65.

Zur Darstellung des Aldehyds wurde in der früher genau beschriebenen Weise das Anilid in Benzol-Lösung mit PCI₅ zum Imidchlorid umgesetzt, Benzol und POCl₃ im Vak. entfernt, und das Chlorid mit in Äther suspendiertem CrCl₂ in Gegenwart von HCl behandelt. Der dunkle Niederschlag wurde schnell filtriert, mit Wasser und Äther geschüttelt, und der ölige Äther-Inhalt nach Entfernen des Äthers und Zusatz von 10-proz. wäßriger Oxalsäure mit Wasserdampf destilliert. Der sich verflüchtigende Aldehyd, dessen Geruch auch nicht andeutungsweise an Maiglöckchen, sondern etwas an Veilchen erinnerte, zeigte nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und 2-maligen Destillieren folgende Eigenschaften: Sdp._{0.1} 82—83°; d_4^{22} 0.9505 (nach 3 Wochen 0.9550); n_D 1.5005.

0.0310 g Sbst.: 0.0915 g CO₂, 0.0277 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 80.53, H 10.00.

β -Reihe.

Das β -Cyclocitral war durch folgende Daten charakterisiert: Sdp.₁₀ 90 bis 92°; d_4^{15} 0.952; n_D 1.494.

Nach der Umsetzung mit Zink und Bromessigester erhält man ein flüssiges Produkt, das nach einem Vorlauf bis 110°/12 mm schon bei 136° zu sieden beginnt und — einen kleinen Rückstand hinterlassend — bis 160° übergeht. Es stellt ein Gemisch des Oxyesters und des ihm entsprechenden ungesättigten Esters dar, und der größere, bis 144° übergehende Teil besteht sogar den Analysen zufolge im wesentlichen aus dem ungesättigten Ester (Ber. C 75.62, H 9.98. Gef. C 74.29, H 9.56). Verseift man diesen Teil, so erhält man eine

flüssige Säure, die unter geringer Wasser-Abspaltung bei 146—150°/0.05 mm siedet, ziemlich zähe ist und die reine β -Cyclocitryliden-essigsäure darstellt.

0.0332 g Sbst.: 0.0904 g CO₂, 0.0266 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.26, H 8.97.

Die Umsetzung zum Säurechlorid und Anilid erfolgte wie in der α -Reihe. Das Anilid krystallisierte auch hier nicht, ließ sich aber um 220°/0.05 mm als zähes, etwas bräunliches Öl überdestillieren.

0.0295 g Sbst.: 1.45 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₈H₂₃ON. Ber. N 5.20. Gef. N 5.62.

Verfährt man bezüglich der Imidchloridbildung und Reduktion wie in der α -Reihe, so erhält man den β -Cyclocitryliden-acetaldehyd als bei der gleichen Temperatur wie das α -Isomere siedendes Öl, das aber noch eine kleine Verunreinigung aufwies, die in Anbetracht der geringen Menge an Aldehyd nicht zu entfernen war.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 79.98, H 9.70.

Auch die Dichte (d_4^{17} 0.9980), die um 3 bis 4 Einheiten in der zweiten Dezimale zu hoch war, wies auf eine kleine Beimengung hin. Wir haben einstweilen, da uns mehr Ausgangssubstanz nicht zur Verfügung stand, auf die Herausarbeitung des völlig reinen β -Cyclocitryliden-acetaldehyds verzichten müssen, konnten es aber um so leichteren Herzens tun, als wir schon mit unserem nicht völlig einheitlichen Präparat die auf den Geruch bezügliche Frage klar beantworten konnten: die Mäiglockchennuance unseres früheren, so intensiv riechenden Präparates aus der offenen Reihe trat hier, ebenso wie beim α -Cyclocitryliden-acetaldehyd, auch nicht andeutungsweise auf, so daß auch die Identität dieses früheren Präparates mit dem Aldehyd der cyclischen β -Reihe ausgeschlossen erscheint.

182. R. Malachowski, L. Jurkiewicz und J. Wojtowicz: Über das Carbonylcyanid (I. Mittel.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów, Polen.]

(Eingegangen am 10. April 1937.)

Seiner Zusammensetzung nach gehört das bis jetzt unbekannte Carbonylcyanid oder Kohlenstoff-oxycyanid CO(CN)₂ zu den einfachsten organischen Verbindungen. Es wurde oft die Frage aufgeworfen, ob dieser in vielen Beziehungen interessante Körper sich in seinem Verhalten den Carbonylhalogeniden COCl₂ und COBr₂ anschließen oder vielmehr einem wahren Nitril der Mesoxalsäure entsprechen würde.

Über Versuche, Carbonylcyanid auf verschiedenen Wegen zu gewinnen, berichteten D. Berthelot und H. Gaudechon¹⁾ sowie O. Diels, H. Gärtner und R. Knaack²⁾; diese Bestrebungen waren jedoch von keinem Erfolg begleitet. Die erstgenannten Autoren behaupteten zwar, durch photochemische Vereinigung von Cyan und Kohlenoxyd ein polymeres Carbonylcyanid erhalten

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1766, 1990 [1913].

²⁾ B. **55**, 3439 [1922].