

233. Richard Kuhn und Kurt Wallenfels: Über 11-Phenyl-undeca-pentaenal und 15-Phenyl-pentadeca-heptaenal.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 24. Mai 1937.)

Um die Reihe der ω, ω' -Diphenyl-polyene¹⁾, $H_5C_6 \cdot [CH:CH]_n \cdot C_6H_5$ ($n = 1.2.3.4.5.6.7.8$), weiter auszubauen, ist es erforderlich, höhere Aldehyde der Formel $H_5C_6 \cdot [CH:CH]_n \cdot CHO$ darzustellen. Das höchste bekannte Glied dieser Reihe ist das 7-Phenyl-heptatrienal ($n = 3$), das in geringer Menge durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd unter der Einwirkung von verd. Natronlauge erhältlich, aber wenig stabil ist²⁾.

Durch Anwendung von Piperidin³⁾⁴⁾⁵⁾ als Katalysator gelingt es, 1 Mol. Zimtaldehyd mit 2 Mol. Crotonaldehyd nach der Gleichung $H_5C_6 \cdot CH:CH \cdot CHO + H_3C \cdot CH:CH \cdot CHO \rightarrow H_5C_6 \cdot [CH:CH]_5 \cdot CHO$ (I) + $2H_2O$ zum 11-Phenyl-undecapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) (I) zu kondensieren. Dieser Aldehyd stellt orangefarbige, lebhaft goldglänzende Blättchen vom Schmp. 183⁰ dar, die selbst nach mehreren Monaten unter Zutritt von Luft keinerlei Veränderung erkennen lassen. Beweisend für die Konstitution ist die Umsetzung mit Benzyl-magnesiumchlorid, bei der wir 1.12-Diphenyl-dodecahexaen, $H_5C_6 \cdot [CH:CH]_6 \cdot C_6H_5$ (II), erhielten, das im Schmp. (Mischprobe) und in den Absorptionsbanden mit dem nach dem Bleioxyd-Verfahren¹⁾ erhaltenen Kohlenwasserstoff übereinstimmte. Durch Kondensation mit Malonsäure, die in Pyridin unter Zusatz von Piperidin⁵⁾ gelingt, kommt man zur 13-Phenyl-tridecahexaen-(2.4.6.8.10.12)-säure-(1), $H_5C_6 \cdot [CH:CH]_6 \cdot CO_2H$ (III), orangefarbigen Nadelchen vom Schmp. 255⁰. Bei der Reduktion mit Aluminium-isopropylat liefert das 11-Phenyl-undecapentaenal sehr glatt den entsprechenden Alkohol, das nur noch gelbe 11-Phenyl-undecapentaen-(2.4.6.8.10)-ol-(1), $H_5C_6 \cdot [CH:CH]_5 \cdot CH_2OH$ (IV, Blättchen vom Schmp. 203⁰). Durch katalytische Hydrierung mit Palladiumoxydul erhält man sowohl aus dem Aldehyd (Aufnahme von 6 Mol. H_2) wie aus dem Alkohol (Aufnahme von 5 Mol. H_2) den farblosen 11-Phenyl-undecylalkohol. Aus den schwerlöslichen Anteilen des aus Zimtaldehyd und Crotonaldehyd erhaltenen Reaktionsproduktes gelang es, noch eine in tief weinroten Nadeln kristallisierende Verbindung $C_{21}H_{20}O$ zu isolieren, deren Schmp. (234⁰) und Absorptionsbanden (475 und 446 $m\mu$ in Benzol) mit den für das 15-Phenyl-pentadecaheptaen-(2.4.6.8.10.12.14)-al-(1) erwarteten Eigenschaften übereinstimmen, das nach der Gleichung $H_5C_6 \cdot CH:CH \cdot CHO + 3H_3C \cdot CH:CHO \rightarrow H_5C_6 \cdot [CH:CH]_7 \cdot CHO + 3H_2O$ entstehen kann.

Beschreibung der Versuche.

1) 11-Phenyl-undecapentaenal (I).

130 g frisch destillierter Zimtaldehyd werden mit 105 g reinem Crotonaldehyd in einem mit Stickstoff gefüllten Rundkolben vermischt und in der Kälte einer Eis-Kochsalz-Mischung mit 10g Piperidin-acetat⁴⁾ (5g Piperidin

¹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 87 [1928].

²⁾ G. Engelberg, Dissertat. Univ. Berlin 1914; D. Vorländer, E. Fischer u. K. Kunze, *B.* **58**, 1284 [1925]; s. auch Fußnote 1.

³⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **63**, 2164 [1930]; **64**, 1977 [1931].

⁴⁾ R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, *B.* **69**, 98 [1936].

⁵⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, *B.* **70**, 1318 [1937].

+ 5 g Eisessig) versetzt. Die Mischung färbt sich sogleich dunkel und erwärmt sich. Nach 12 Stdn. wird der dunkelrote Brei mit 2 l Benzol verdünnt und scharf zentrifugiert. Der Niederschlag (10 g, Schmp. etwa 165⁰) wird mehrfach mit siedendem Benzol ausgezogen. Die vereinigten roten Lösungen werden mit 10—15 g Magnesiumoxyd (Magnesia usta, Merck) heiß geschüttelt, wobei sich das Magnesiumoxyd gelbgrün anfärbt und die Lösung stark aufhellt. Es wird filtriert, eingeengt und nach dem Erkalten abgenutscht. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man 3.0 g orange, stark goldglänzende Blättchen vom Schmp. 183⁰ (im Vak. zugeschmolzene Capillare, k. Th.). Die nach dem Zentrifugieren abgegossene Lösung wird mit verd. HCl und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach mehrtägigem Stehenlassen scheiden sich hellrote Krusten ab, die, wie oben gereinigt, noch 1.5 g reinen Aldehyd ergeben.

4.013 mg Sbst.: 12.75 mg CO₂, 2.52 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O (236.1). Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 86.54, H 7.03.

Mikrohydrierung: 0.771 mg Sbst. in 20 ccm Eisessig-Dekalin (1:1), 10.7 mg PdO. Ber. 6.00 Mol. H₂. Gef. nach 10 Min. 5.95 Mol. H₂.

Farbreaktionen. In Chloroform mit Antimontrichlorid: rein blau, Schwerpunkt der Absorptionsbande im Löwe-Schumm-Spektroskop: 565 μ . Konz. Schwefelsäure: violett.

2) 1.12-Diphenyl-dodecahexaen (II).

In ein mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehenes Rundkölbchen von 15 ccm Inhalt werden 24 mg Magnesiumspäne und 124 mg Benzylchlorid eingewogen. Man fügt 2 ccm Äther und ein kleines Körnchen Jod hinzu. Nun wird bis zum Sieden des Äthers erhitzt. Nach etwa 1/2 Stde. setzt die Reaktion ein, und das Magnesium beginnt sich zu lösen. Wenn keine weitere Lösung mehr stattfindet, werden 236 mg 11-Phenyl-undecapentaenal in 2 ccm über Natrium getrocknetem Anisol heiß gelöst und in den Tropftrichter gebracht. Durch Erhitzen mit kleiner Flamme wird der Aldehyd in Lösung gehalten und langsam zu der Grignard-Lösung zu tropfen gelassen. Es scheiden sich sogleich rotbraune Flocken aus, und die Mischung erstarrt schließlich zu einem Brei. Es wird noch 1/2 Stde. auf 140⁰ erhitzt, nach dem Erkalten in $n/2$ -H₂SO₄ gegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach einigen Min. scheiden sich orange-gelbe Nadelchen ab, die bei 256—258⁰ schmelzen. Ausb. 3 mg. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform steigt der Schmp. auf 266⁰. Der Misch-Schmp. mit 1.12-Diphenyl-dodecahexaen vom Schmp. 268⁰ liegt bei 267⁰. Die Lösung in Benzol zeigt im Löwe-Schumm-Spektroskop Banden bei 445 und 420 μ . Im Doppelspektrum sind die Banden identisch mit denen von 1.12-Diphenyl-dodecahexaen.

3) 13-Phenyl-tridecahexaensäure (III).

0.50 g 11-Phenyl-undecapentaenal werden mit 2.50 g Malonsäure (reinst, für wissenschaftliche Zwecke, Merck) in 15 ccm Pyridin (reinst, Kahlbaum) gelöst und mit 2 Tropfen Piperidin (reinst, Kahlbaum), versetzt. Es tritt sogleich Dunkelfärbung ein. Nun wird 1 1/2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt 12 Stdn. im Eisschrank stehengelassen. Vom entstehenden Krystallbrei wird abgenutscht und aus Pyridin umkrystallisiert. Derbe, granatrote Prismen, die beim

Trocknen im Vak. sich unter Pyridin-Abspaltung dunkel färben (0,35 g). Die so erhaltene graubraune Masse wird in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Bereits nach etwa 10 Min. hellt die Farbe merklich auf. Nach dem Erkalten werden 0.12 g orangefarbene, goldglänzende Nadelchen abgesaugt, die bei 238—239° schmelzen. Nach 3-maligem Umkrystallisieren ist der Schmp. konstant bei 255° (k. Th.).

3.650 mg Subst.: 10.98 mg CO₂, 2.14 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₂ (278.14). Ber. C 82.01, H 6.53. Gef. C 82.04, H 6.58.

0.468 mg Subst. in 2.0 ccm Eisessig-Dekalin, 9.7 mg PdO. Ber. 6.00 Mol. H₂. Gef. nach 30 Min. 5.92 Mol. H₂.

Farbreaktionen. Antimontrichlorid in Chloroform: gelb; konz. H₂SO₄: dunkelblau.

4) 11-Phenyl-undecapentaenol (IV).

0.20 g 11-Phenyl-undecapentaenal werden in etwa 300 ccm gut getrocknetem Isopropylalkohol gelöst und in der Siedehitze mit 2 ccm Aluminium-isopropylat versetzt. Dabei färbt sich die Lösung hellgelb. Der Isopropylalkohol wird bis auf 100 ccm abdestilliert. Nun wird im Scheidetrichter mit verd. Schwefelsäure und Chloroform geschüttelt, wobei sich das Aluminiumhydroxyd voluminös abscheidet. Die gelbe Chloroform-Lösung wird noch 3-mal mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Wasser gewaschen, bis aller Isopropylalkohol entfernt ist, getrocknet und auf etwa 30 ccm eingengt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, glänzende Blättchen aus. Ausb. 0.18 g (90% d. Th.). Nach 3-maligem Umkrystallisieren steigt der Schmp. von 203° (k. Th.) nicht mehr.

3.885, 3.828 mg Subst.: 12.26, 12.07 mg CO₂, 2.67, 2.64 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O (238.14). Ber. C 85.71, H 7.56.

Gef. „ 86.00, 85.99, „ 7.68, 7.70.

1.621 mg Subst. gelöst in 2.0 ccm Cyclohexanol, 8.5 mg PdO. — Ber. 5.00 Mol. H₂. Gef. nach 60 Min. 4.97 Mol. H₂.

Farbreaktionen. Antimontrichlorid in Chloroform: blau 620, 660 mμ. Konz. Schwefelsäure: blau.

Der Justus Liebig-Gesellschaft haben wir für die Gewährung eines Stipendiums zu danken.

234. Richard Kuhn und Wanda Brydówna: Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aminosäuren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 12. Mai 1937.)

Die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation¹⁾ und die Dielektrizitätskonstanten²⁾ zeigen, daß es Aminosäuren gibt, die in wäßriger Lösung aus Zwitterionen (I) bestehen und andere, die als echte Aminocarbonsäuren (II) vorliegen. In manchen Fällen ist die Annahme eines Gleichgewichts

$$\text{H}_3\text{N}^+\text{.R.}\overset{-}{\text{C}}\text{OO}^- \text{ (I)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}\text{.R.}\overset{-}{\text{C}}\text{OOH} \text{ (II)}$$

gut begründet.

¹⁾ N. Bjerrum, Ztschr. physik. Chem. **104**, 147 [1923].

²⁾ G. Devoto, Ztschr. Elektrochem. **40**, 490, 641 [1934]; J. Wyman, Chem. Rev. **19**, 213 [1936].