

üblichen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die unsubstituierten Lactone und Keto-lactone.

$C_{16}H_{30}O_3$  (270.4). Ber. C 71.06, H 11.18. Gef. C 71.31, H 11.00.

Durch Verseifung entstand die 9.16-Dioxy-hexadecansäure-(1), Schmp. 99—101°.

$C_{16}H_{32}O_4$  (288.4). Ber. Äquiv.-Gew. 288.4. Gef. Äquiv.-Gew. 287.5.

Hexadecen-(x)-olid-(16.1): Eine einigermaßen glatte Wasserabspaltung aus dem Oxy lacton war nur auf katalytischem Wege zu erreichen. Modellversuche mit Dodecanol-(4) führten zu guten Ausbeuten (60—85%) an Dodecen unter Verwendung von Aluminiumsilikat, -oxyd, -phosphat, Thoroxyd und Pyrophosphorsäure auf Silicagel bei 260 bis 280°/4—12 Torr. Eine Dehydratisierung bei tieferer Temperatur (200°) ließ sich nur bei Anwendung von Pyrophosphorsäure durchführen.

Das Oxy lacton wurde im Kohlendioxyd-Strom bei etwa 1 Torr mit einer Geschwindigkeit von 0.1 mg pro Sek. und cem Katalysatorraum über den in einem Rohr ausgebreiteten Katalysator geleitet.

Beispiel: 15 g Oxy lacton wurden in  $\frac{3}{4}$  Stdn. durch 53 cem Katalysatorraum destilliert. Der Katalysator bestand aus Silicagel, das mit dem halben Gewicht Phosphorsäure getränkt und dann längere Zeit auf 220—240° im Kohlendioxyd-Strom erhitzt worden war.

Das ungesättigte Lacton wurde durch Rektifizierung im Vak. gereinigt. Reinausb. zwischen 40% und 50% d. Theorie. Sdp. des Isoambrettolids 118—120°/0.2 Torr, 162 bis 164°/4.5 Torr;  $d_4^{20}$  0.9561.

$C_{16}H_{28}O_2$  (252.4). Ber. C 76.14, H 11.18, Äquiv.-Gew. 252.4.

Gef. C 76.40, H 11.23, Äquiv.-Gew. 253.5.

Bromaddition: 104% d. Theorie.

Durch Verseifung erhielten wir ein Gemisch verschiedener Isoambrettolsäuren, das nach Umkrystallisieren aus Äthylacetat unscharf zwischen 30° und 60° schmolz. Nach 3-maliger Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 50—60°. Es lag aber noch ein Gemisch verschiedener Isomerer vor.

$C_{16}H_{30}O_3$  (270.4). Ber. Äquiv.-Gew. 270.4. Gef. Äquiv.-Gew. 267.8.

Bromaddition: 97.8% d. Theorie.

## 22. Heinz Hunsdiecker: Eine neue Synthese eines Nonadien-(2.6)-ols-(1) und Nonadien-(2.6)-als-(1).

(Mitbearbeitet von Erich Wirth.)

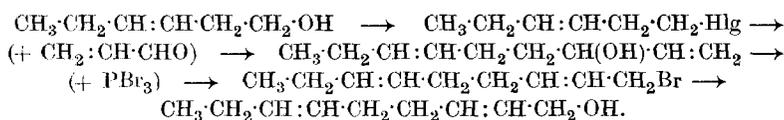
[Aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunsfeld.]  
(Eingegangen am 1. Juni 1946.)

Es wird eine neue und in ihrem Verlauf durchsichtige, auf der Umsetzung von Pentenylmagnesiumbromid mit Dibrombuten beruhende Synthese des in den Veilchenblättern vorkommenden Nonadien-(2.6)-ols-(1) bzw. Nonadien-(2.6)-als-(1) beschrieben. Ferner werden nach der Methode von L. Ruzicka und H. Schinz unter Verwendung verschiedener Hexenole die entsprechenden Nonadienole bzw. Nonadienale hergestellt. Alle synthetischen Produkte werden mit dem Naturprodukt und untereinander verglichen. Die Frage, ob eines der synthetisierten Produkte mit dem natürlichen Veilchenblätteralkohol bzw. -aldehyd konfiguratив identisch ist, muß nach den Ergebnissen noch offengelassen werden.

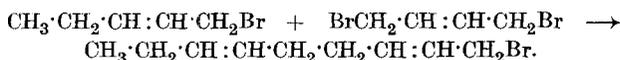
Die in dem ätherischen Öl der Veilchenblätter vorkommenden Verbindungen, der Veilchenblätteralkohol und -aldehyd, denen das Öl im wesent-

lichen seinen charakteristischen Geruch verdankt, sind bereits von H. Walbaum und A. Rosenthal<sup>1)</sup>, dann von E. Späth und F. Keszler<sup>2)</sup> und weiterhin von L. Ruzicka und H. Schinz<sup>3)</sup> einer ausführlichen Untersuchung unterzogen worden, in deren Verlauf ihre Konstitutionen aufgeklärt werden konnten. Danach kommt dem Veilchenblätteralkohol die Konstitution eines Nonadien-(2.6)-ols-(1) und dem Veilchenblätteraldehyd die des entsprechenden Nonadienals zu.

Da in diesen Verbindungen zwei Doppelbindungen vorkommen, sind je 4 Stereoisomere möglich, wobei noch unentschieden ist, welche Konfigurationen den Naturprodukten zuzuweisen sind. Die Synthese eines Nonadienols bzw. Nonadienals unbekannter Konfiguration gelang bis heute nur L. Ruzicka und H. Schinz<sup>4)</sup> auf folgendem Weg:



Der von uns durchgeführten Synthese lagen folgende Überlegungen zugrunde: Bekanntlich neigen Verbindungen vom Typus des Allylbromids beim Behandeln mit Magnesium in erheblichem Maße zur Kohlenstoffsynthese, wobei die Grignard-Verbindung nur als Zwischenprodukt auftritt. Dementsprechend müßte es möglich sein, aus 1-Brom-penten-(2) und 1.4-Dibrombuten-(2) neben den symmetrischen Kondensationen auch eine Verknüpfung des Pentenyl- mit dem Buten-Rest zu erreichen, die sofort zu einem 1-Bromnonadien-(2.6) führen würde:



In dieser, einer Wurtzschenschen Synthese entsprechenden Form ist die Reaktion nicht oder nur mit sehr ungünstigen Ausbeuten durchführbar, da abgesehen von anderen Schwierigkeiten das Dibrombuten mit Magnesium überwiegend unter Bildung von Butadien reagiert<sup>5)</sup>.

Nun haben aber H. Gilman u. J. H. McGlumphy<sup>6)</sup> durch Auswahl besonderer Bedingungen aus dem Allylbromid mit sehr guten Ausbeuten eine Grignard-Verbindung darstellen können, ohne daß die sonst beobachtete Wurtzschenschen Synthese nennenswert in Erscheinung trat. Die Versuchsbedingungen von Gilman wurden auf das 1-Brom-penten-(2) übertragen und es gelang ebenfalls die entsprechende Grignard-Verbindung mit 85% Ausbeute zu erhalten. Versetzt man die ätherische Lösung dieser Grignard-Verbindung mit Dibrombuten im Überschuß, so erhält man neben Tetradecatrien-(3.7.11) das erwartete 1-Brom-nonadien-(2.6). Dieses läßt sich ohne Schwierigkeiten über das Benzoat in ein Nonadienol bzw. Nonadienal überführen.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 55 [1930]; Ber. Schimmel **1929**, Jubil.-Ausgabe, 211.

<sup>2)</sup> B. **67**, 1496 [1934]. <sup>3)</sup> Helv. chim. Acta **17**, 1592 [1934].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **17**, 1602 [1934].

<sup>5)</sup> Vergl. a. H. Lüttringhaus u. Mitarb., B. **71**, 1673 [1938].

<sup>6)</sup> Bl. [4] **43**, 1322 [1928].

Es tritt auch hier wie bei vielen Umsetzungen von Grignard-Verbindungen mit Alkylhalogeniden ein Austausch des Magnesiums zwischen Pentenylmagnesiumbromid und dem Dibrombuten ein. Dadurch entsteht Butadien, das leicht an seinem Geruch erkennbar ist. Außerdem sind noch andere Reaktionen möglich, die die Ausbeute an Brom-nonadien herabsetzen. Zu verhindern sind diese Vorgänge durch Wahl anderer Versuchsbedingungen nicht.

Das von uns dargestellte Nonadienol ergab bei der Oxydation mit Chromsäurelösung ein Nonadienal, dessen Semicarbazon bei 160—161° schmolz<sup>7)</sup>. Dieser Schmelzpunkt liegt nur um wenige Grade höher als der des Semicarbazons des Naturproduktes, wie auch des Semicarbazons des von Ruzicka und Schinz dargestellten synthetischen Produktes. Da kaum zu erwarten ist, daß alle drei aus verschiedenen Ausgangsmaterialien entstandenen Semicarbazone konfiguratив identisch sind, haben wir ein weiteres Nonadienal nach dem Verfahren von Ruzicka und Schinz, jedoch unter Verwendung von natürlichem Blätteralkohol, dem Hexen-(3)-ol-(1), dargestellt<sup>8)</sup>. Sein Semicarbazon schmolz bei 157—158°. Zudem haben wir die Synthese von Ruzicka und Schinz wiederholt und dabei ein Semicarbazon erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 159—160° lag. Schließlich synthetisierten wir nach dem gleichen Verfahren ein Nonadienal, jedoch unter Verwendung eines Hexenols mit unbekannter Lage der Doppelbindung, das durch partielle Reduktion eines Hexadien-(2.4)-ols-(1)<sup>9)</sup> erhalten wurde. Sein Semicarbazon zeigte einen Schmelzpunkt von 157°.

Tafel 1. Schmelzpunkte der Semicarbazone der Nonadienale.

|     |  |                 |
|-----|--|-----------------|
| I   | aus Veilchenblätteröl . . . . .              | Schmp. 155—156° |
| II  | aus natürlichem Hexenol . . . . .            | „ 157—158°      |
| III | aus Hexenol nach Ruzicka . . . . .           | „ 159—160°      |
| IV  | aus Pentenylbromid und Dibrombuten . . . . . | „ 160—161°      |
| V   | aus Hexenol über Hexadienol . . . . .        | „ 157°          |

Tafel 2. Misch-Schmelzpunkte der Semicarbazone verschiedener Nonadienale.

|     | II       | III      | IV       | V        |
|-----|----------|----------|----------|----------|
| I   | 153—155° | 148—150° | 148—150° | 152—153° |
| II  |          | 149—154° | 149—154° | 152—154° |
| III |          |          | 159—161° | 148—152° |
| IV  |          |          |          | 152—155° |

Die Schmelzpunkte der von uns erhaltenen Semicarbazone sind in Tafel 1, die Misch-Schmelzpunkte der einzelnen Semicarbazone untereinander in Tafel 2 zusammengestellt.

<sup>7)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>8)</sup> Das gleiche Präparat gewannen S. Takei u. Mitarb. (C. 1938 II, 3696).

<sup>9)</sup> T. Reichstein, C. Amann u. G. Trivelli, Helv. chim. Acta 15, 261 [1932].

Aus diesen Tafeln ist zu ersehen: 1.) daß die Schmelzpunkte aller Semicarbazone nicht erheblich voneinander verschieden sind; 2.) daß sämtliche synthetischen Produkte mit dem Naturprodukt eine mehr oder weniger deutliche Schmelzpunkts-Erniedrigung ergeben. Das gilt auch für das von uns nach den Angaben von Ruzicka und Schinz dargestellte Nonadienalsemicarbazon, im Gegensatz zu den Angaben dieser Autoren. Inwieweit man auf Grund der teilweise recht geringen Schmelzpunkts-Erniedrigungen berechtigt ist, auf eine konfigurative Verschiedenheit der einzelnen Präparate zu schließen, muß dahingestellt bleiben, so daß also auch die Identität des aus dem Veilchenblättersöl<sup>10)</sup> gewonnenen Naturproduktes mit einem der synthetischen Präparate nach unseren Untersuchungen noch eine offene Frage ist.

Demgegenüber kommen S. Takei und Mitarbeiter<sup>8)</sup>, die ebenfalls aus natürlichem Hexenol nach der Arbeitsweise von Ruzicka und Schinz Nonadienol und Nonadienal synthetisierten und ihre Präparate durch Derivate (4'-Jod-diphenylurethan, Allophanat bzw. Semicarbazon und 3.5-Dinitro-phenylhydrazon) kennzeichneten, zu dem Schluß, daß die Aldehyde I und II ebenso wie die entsprechenden Alkohole identisch sind. Sie fanden gleiche Schmelzpunkte für die aus I und II dargestellten Derivate; Misch-Schmelzpunkte sind anscheinend nicht gemacht worden<sup>11)</sup>.

Ergänzend muß festgestellt werden, daß die Naturprodukte und die aus natürlichem Hexenol synthetisierten Präparate sich geruchlich kaum unterscheiden, wohingegen bei den anderen synthetisierten Präparaten bei gleicher Grundnote doch recht deutliche geruchliche Unterschiede vorhanden sind.

Über die Konfiguration der für die verschiedenen Synthesen verwandten Ausgangsmaterialien lassen sich z. Zt. noch keine Angaben machen, mit alleiniger Ausnahme des 1.4-Dibrom-butens, für das man wohl die *trans*-Form als gesichert ansehen darf. Da das hieraus dargestellte Veilchenblättersaldehydsemicarbazon mit dem nach Ruzicka und Schinz gewonnenen Semicarbazon — als einziger Fall — keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ergibt, wird man beiden Produkten die gleiche Konfiguration zuerteilen müssen, so daß also hier Nonadienale vorliegen dürften, deren Doppelbindung in Stellung 2 die *trans*-Form zukommt.

Wir hatten seinerzeit die konfigurative Klärung dieser etwas komplizierten Verhältnisse in Angriff genommen, die Arbeit mußte jedoch unterbrochen werden. Wir hoffen, bei späterer Gelegenheit über die bereits erzielten Ergebnisse und die noch zu bearbeitenden Fragen in anderem Zusammenhang berichten zu können.

---

<sup>10)</sup> Ich danke Hrn. Prof. Ruzicka für die liebenswürdige Überlassung von 1 g Nonadienalsemicarbazon aus Veilchenblättersöl. Nach seinen Angaben handelt es sich um ein 15 Jahre altes Präparat; es schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol und 1-maligem aus wäßr. Alkohol bei 155—156°.

<sup>11)</sup> Die Arbeiten standen mir leider nur als Referate des Chemischen Zentralblatts zur Verfügung und sind auch dort nach einem deutschen Auszug referiert.

**Beschreibung der Versuche.****Darstellung des Veilchenblätteralkohols und -aldehyds aus Pentenylbromid und Dibrombuten.**

Penten-(1)-ol-(3): Aus 327 g Äthylbromid (3 Mol) in 2.5 l Äther und 72 g (3 Mol) Magnesium wurde die Grignard-Verbindung hergestellt. Dann tropfte man nach Kühlung mit Kältemischung unter Rühren 152 g (2.7 Mol) frisch dest. Acrolein, mit 500 ccm Äther verdünnt, allmählich zu. Nach mehrstdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Eis zersetzt und dann mit Ammoniumchlorid-Lösung durchgeschüttelt, wobei gegen Ende wenig verd. Schwefelsäure zur Zerstörung der gebildeten Emulsion zugesetzt werden mußte. Die äther. Lösung ergab nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonat, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, der nach sorgfältigem Fraktionieren bei 35—38°/20 Torr siedete. Ausb. 118 g (50% d. Th., bezogen auf Acrolein).

1-Brom-penten-(2): 172 g (2 Mol) des wie oben dargestellt<sup>e</sup>n Pentenols sowie 25 g trocknes Pyridin wurden mit 275 ccm Petroläther gemischt und anschließend zu einer Lösung von 188 g (2.1 Mol) Phosphortribromid in 275 ccm Petroläther und 5 Tropfen Pyridin allmählich unter Rühren und starkem Kühlen zugegeben. Nach beendeter Umsetzung blieb das Gemisch 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann mit Eiswasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung durchgeschüttelt; die Petrolätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers siedete der Rückstand bei 33—38°/25 Torr. Ausb. 219 g (73.4% d. Th.).

$C_5H_9Br$  (149.1). Ber. Br 53.62. Gef. Br 53.15.

1-Brom-nonadien-(2.6): Für die Bereitung der Grignard-Lösung des 1-Brom-pentens-(2) ist es wichtig, nach den Angaben von H. Gilman ein Magnesium von bestimmter Korngröße zu verwenden. Es soll gerade ein Sieb 30 passieren können<sup>12)</sup>. Auf 1 Mol Brompenten müssen 6 Atome dieses Magnesiums angewandt werden.

149 g (1 Mol) Brompenten, gelöst in 1.5 l Äther, wurden unter starkem Rühren zu 144 g (6 Grammatomen) Magnesium, die mit 200 ccm Äther bedeckt waren, allmählich zugetropft, wobei der Äther zu leichtem Sieden kam. Nach beendeter Reaktion gossen wir die Grignard-Lösung rasch in einen kalibrierten Tropftrichter. Durch Titration mit  $nH_2SO_4$  ließ sich der Gehalt an Grignard-Verbindung bestimmen. Er schwankte zwischen etwa 85% und 92% des angewandten Pentenylbromids.

Die Grignard-Lösung wurde unter Rühren zu 300 g (1.4 Mol) Dibrombuten in 150 ccm Äther so zugetropft, daß der Äther zu starkem Sieden kam. Am Ende der Reaktion hatten sich zwei Schichten gebildet. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich mit Eiswasser zersetzt und aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers konnte der Überschuß an Dibrombuten durch Abkühlen auf -40° abgeschieden und abfiltriert werden. Das Filtrat wurde im Vak. destilliert. Ausb. 156 g eines Gemischs von Nonadienylbromid und Tetradecatrien-(3.7.11) mit wenig Dibrombuten vom Sdp.<sub>12</sub> 80—95°. Auf eine Reinigung wurde mit Rücksicht auf die nahe beieinanderliegenden Siedepunkte verzichtet.

Benzoessäureester des Nonadien-(2.6)-ols-(1): Das Nonadienylbromid enthaltende Gemisch (nach Analyse 56.8 g Brom-Geh.) wurde in 800 ccm trockenem Äther gelöst und mit der ber. Menge (160 g) Silberbenzoat 12 Stdn. gekocht, anschließend das Silberbromid abfiltriert und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde durch Fraktionierung das Benzoat isoliert. Ausb. 42 g (17.2% d. Th., bez. auf Brompenten) vom Sdp.<sub>1</sub> 130—137°.

Nonadien-(2.6)-ol-(1): 42 g Nonadienylbenzoat wurden mit 180 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge innerhalb 10 Min. in der Siedehitze verseift, wobei der Kolbeninhalt durch Ausscheidung von Natriumbenzoat vollständig erstarrte. Nach Zugabe von 40 ccm heißem Wasser löste sich das Salz, und nach weiteren 10 Min. Erhitzungsdauer

<sup>12)</sup> Ein geeignetes Produkt lieferte uns das I. G. Werk Bitterfeld.

konnte die Verseifung als beendet angesehen werden. Das Reaktionsprodukt wurde in etwa 2 l Wasser gelöst und ausgeäthert. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir 18.5 g (77% d. Th.) eines bei 12 Torr zwischen 94° und 103° (Hauptmenge bei 98°) siedenden Nonadienols ( $n_D^{20}$  1.4631).

$C_9H_{16}O$  (140.3). Ber. C 77.09, H 11.50. Gef. C 76.80, H 11.53.

Nonadien-(2.6)-al-(1): 10 g Nonadienol wurden mit 200 ccm einer Chromsäure-Lösung aus 4.7 g Chromtrioxyd, 7 g konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser bei höchstens 40° unter dauerndem Schütteln oxydiert. Nach beendeter Oxydation wurde der Aldehyd mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes 6 g Nonadienal (59% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 86°—94° (Hauptmenge bei 89—90°). Semicarbazon: Schmp. 160—161°.

$C_{10}H_{17}ON_3$  (195.5). Ber. C 61.51, H 8.78, N 21.53. Gef. C 61.67, H 8.85, N 21.43.

#### Darstellung eines Nonadienols und eines Nonadienals.

a) Aus natürlichem Hexen-(3)-ol-(1): Wir richteten uns nach den Angaben von Ruzicka und Schinz<sup>1)</sup> mit dem Unterschied, daß wir Pfefferminzöl-Hexenol verwendeten.

Aus 100 g Hexenol erhielten wir 84 g Hexenylchlorid (71% d. Th.) vom Sdp.<sub>60</sub> 59—61°, hieraus das Jodid vom Sdp.<sub>12</sub> 60—63°.

Aus 57 g Hexenylchlorid-Hexenyljodid-Gemisch und 27 g Acrolein entstanden 32 g sek. Nonadienol vom Sdp.<sub>12</sub> 80—90° (47% d. Th.).

32 g sek. Nonadienol ergaben nach Behandlung mit 20 g Phosphortribromid 24 g 1-Brom-nonadien-(2.6) vom Sdp.<sub>13</sub> 85—95°. Das rohe Bromid wurde mit Silberbenzoat in den Benzoessäureester verwandelt. Nach der Verseifung mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge wurden 9 g (28% d. Th.) Nonadienol vom Sdp.<sub>15</sub> 97—107° erhalten.

0.5 g Nonadienol wurden mit Chromsäure zum Nonadienal oxydiert und daraus das Semicarbazon hergestellt; Schmp. 157—158°.

b) Aus Hexen-(x)-ol-(1): Das als Ausgangsmaterial verwandte Hexadien-(2.4)-ol-(1) erhielten wir nach der Vorschrift von T. Reichstein und Mitarbb.<sup>2)</sup> aus Hexadien-(2.4)-al-(1) durch Reduktion nach W. Ponndorf<sup>3)</sup>.

60 g Hexadienol, gelöst in 250 ccm reinem Äther, wurden mit 1.5 g Platin-Calciumcarbonat-Katalysator hydriert, bis die Wasserstoffaufnahme der Absättigung einer Doppelbindung entsprach. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde fraktioniert. Ausb. 45 g (74% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 58—63°.

Nach Überführung des Hexenols in das Acetat, Sdp.<sub>14</sub> 61—65°, konnte durch Bestimmung des Bromaufnahmevermögens festgestellt werden, daß 97% ungesättigtes Produkt, ber. auf Hexenylacetat, vorlagen.

Nonadien-(x.6)-ol-(1): Aus 100 g Hexen-(x)-ol-(1) wurden, genau wie vorher beschrieben, 9 g Nonadien-(x.6)-ol-(1) erhalten. Sdp.<sub>12</sub> 95—104°.

Nonadien-(x.6)-al-(1): 5 g entsprechendes Nonadienol wurden mit 100 ccm einer Chromsäure-Lösung aus 2.35 g Chromtrioxyd, 3.5 g konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser oxydiert. Nach der Oxydation wurde mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 3 g (59% d. Th.) Nonadienal vom Sdp.<sub>12</sub> 87—93°. Das aus diesem Nonadienal bereitete Semicarbazon schmolz bei 157°.

<sup>13)</sup> Ztschr. Angew. Chem. 39, 138 [1926].