

## CHRISTIAN JUTZ

Über ungesättigte Aldehyde und Ketone, II<sup>1)</sup>**Eine neue Reaktion magnesium-(lithium-)organischer Verbindungen**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 6. Juni 1958)

Umsetzungen von Verbindungen des allgemeinen Typs

$C_6H_5(CH_3)N \cdot [CH:CH]_n \cdot CO \cdot R$  ( $R=H$ ,  $n = 1, 2$ ;  $R=CH_3$ , Alkyl-, Aryl-,  $n = 1$ ) mit magnesium-(lithium-)organischen Verbindungen  $R' - Me$  ( $R' =$  Aryl-, Aralkenyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Acetylenyl-) führen in z. T. ausgezeichneten Ausbeuten zu ungesättigten Aldehyden und Ketonen des Typs

$$R' \cdot [CH:CH]_n \cdot CO \cdot R.$$

Bei den meisten bisher bekannten Synthesen aromatischer und aliphatischer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter und höher konjugiert-ungesättigter Aldehyde<sup>2)</sup> sind die Ausgangsstoffe oft schwer zugänglich; der Verlauf über meist zahlreiche Stufen führt oft zu nur recht geringen Ausbeuten.

In Vinylogie zum Verhalten disubstituierter Formamide bei der VILSMEIER-Reaktion gelang uns die Übertragung des Propenalrestes ( $-CH:CH \cdot CHO$ ) vom 1-[*N*-Methylanilino]-propen-(1)-al-(3) (Ia,  $n = 1$ ) bzw. Pentadienalrestes vom 1-[*N*-Methylanilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (Ia,  $n = 2$ ) nach vorheriger Aktivierung durch Komplexbildung auf genügend nucleophile Partner<sup>1)</sup>, zuletzt insbesondere auf das Azulen<sup>3)</sup>.

Der Versuch schien naheliegend, obige Reagenzien auch ohne Aktivierung zur Aldehydsynthese heranzuziehen. Erwartungsgemäß sollten Ia ( $n = 1$ ) und Ia ( $n = 2$ ) („Zincke-Aldehyd“) genügend elektrophilen Charakter besitzen zur Reaktion mit metallorganischen Verbindungen, die den organischen Rest ja potentiell schon als Carbeniat-Anion enthalten. Es sollte demgemäß eine Umsetzung von vinylogenen *N*-Methyl-formaniliden mit magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen in Analogie zur BOUVEAULT-Reaktion<sup>4)</sup> stattfinden.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: CH. JUTZ, Chem. Ber. **91**, 850 [1958].

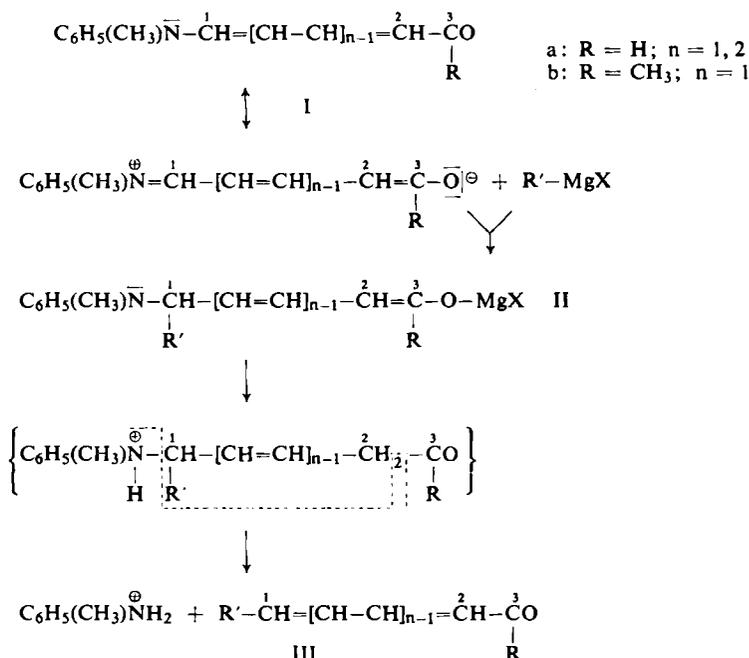
<sup>2)</sup> a) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954. b) O. ISLER, Angew. Chem. **68**, 547 [1956], dort weitere Literatur. c) J. W. COPENHAVER, Amer. Pat. 2543312 [1948]; C. **1952**, 1737; R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH, Amer. Pat. 2628257, Engl. Pat. 703510, Dtsch. Bundes-Pat. 893947; C. **1955**, 5650. d) J. v. BRAUN und W. RUDOLPH, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 269 [1934]. e) P. Z. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 889 [1957].

<sup>3)</sup> C. JUTZ, Angew. Chem. **70**, 270 [1958].

<sup>4)</sup> L. BOUVEAULT, Bull. Soc. chim. France **31**, 1306 [1904]; L. I. SMITH und M. BAYLISS, J. org. Chemistry **6**, 437 [1941]; L. I. SMITH und J. NICHOLS, ebenda **6**, 489 [1941].



Wir diskutieren jetzt folgendes Reaktionschema:



Durch die Mesomerie (polare Grenzformel!) ist das N-Atom in Verbindung I deutlich positiviert (schwache Basizität von I) und der induktive (–I)-Effekt des N-Atoms auf das benachbarte C-Atom 1 begünstigt einen Angriff des im Grignard-Reagenz vorgebildeten Carbeniat-Anions im Sinne einer 1.4- bzw. 1.6-Addition zur Verbindung II. Es ist freilich fraglich, ob die saure Zerlegung von II über die in Klammern gesetzte Verbindungsstufe verläuft und nicht sofort unter Methylanilin-Abspaltung und Verschiebung der Doppelbindungen zur konjugierten Carbonylverbindung III führt. Für  $n = 1$  (Ia und Ib) sollte danach evtl. ein substituierter  $\beta$ -Aminaldehyd bzw. ein Aminoketon als Zwischenstufe entstehen. Es ist bekannt, daß diese Verbindungen, die ja auch bei Mannich-Reaktionen gebildet werden, vielfach sehr leicht unter Amin-Abspaltung in  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde bzw. Ketone übergehen.

Nach unseren Befunden ist die neue Reaktion also nicht in ein Vinylogieprinzip mit der erwähnten Bouveault-Reaktion einzuordnen. Der Angriff der Grignard-Verbindung auf *N*-Methyl-formanilid erfolgt dort zwangsläufig am „Carbonyl“-C-Atom (1.2-Addition). Gleiches gilt vom *N*-Methyl-acetanilid, welches das entsprechende niedrigere Vinyloge des *N*-Methylanilino-butenons (Ib) wäre. Doch ließ sich unter verschiedenen Bedingungen bei Umsetzung von *N*-Methyl-acetanilid mit Phenylmagnesiumbromid niemals Acetophenon nachweisen, viel weniger gewinnen.

Bei der Ausführung der Aldehyd- und Keton-Synthesen erwies es sich als vorteilhaft, zur Lösung der Verbindung Ia bzw. Ib (etwa 10-proz. Überschuß der theoret.

Menge) in absol. Äther oder einem Gemisch von Äther/Benzol bei  $-5^{\circ}$  das Grignard-Reagenz zutropfen zu lassen. Das umgekehrte Verfahren, die gelösten Verbindungen Ia bzw. Ib zur Lösung des Grignard-Reagenzes zu geben, führte in der aromatischen Reihe zu einem deutlichen Absinken der Ausbeuten; aliphatische, ungesättigte Aldehyde konnten so überhaupt nicht dargestellt werden\*). Da viele Ansätze nur mit kleinen Mengen durchgeführt wurden, lassen sich die Ausbeuten, vor allem bei den doch beträchtlich wasserlöslichen und leicht verharzenden aliphatischen Aldehyden sicher noch merklich verbessern.

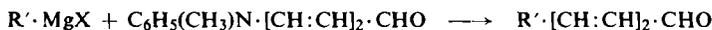
Übersicht über die bisher dargestellten Verbindungen und die daraus gewonnenen Derivate. (Es bedeuten: R' = organ. Rest der eingesetzten Grignard-Verbindung; P = Phenylhydrazon; NP = *p*-Nitrophenylhydrazon; DNP = 2,4-Dinitrophenylhydrazon; OX = Oxim; SC = Semicarbazon. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Menge des Halogenids vor Grignardierung)

*Aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette*

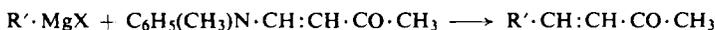


R'	R'·CH:CH·CHO	Ausb. in % d. Th.	Derivate
Phenyl-	Zimtaldehyd; Sdp. <sub>760</sub> 252°	a) 80 b) 95	DNP: Schmp. 253–254° (Zers.)
<i>p</i> -Tolyl-	<i>p</i> -Methyl-zimtaldehyd Schmp. 42–43°	80	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	<i>p</i> -Methoxy-zimtaldehyd Schmp. 59°	55	
Biphenyl-(4)-	<i>p</i> -Phenyl-zimtaldehyd Schmp. 120–121°	63	
β,β-Diphenyl-vinyl-	1.1-Diphenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) Schmp. 69.5–70°	50–60	DNP: Schmp. 249–251° (Zers.)
Styryl-	1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5); Sdp. <sub>0.5</sub> 130–140°	63	NP: Schmp. 206–207° (Zers.) P: Schmp. 178–179° (Zers.) Anil: Schmp. 108–110° (Zers.)
Phenyl-äthynyl-	1-Phenyl-pentin-(1)-en-(3)-al-(5); Sdp. <sub>0.2</sub> ca. 110°	30–50	NP: Schmp. 205° (Zers.)
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-äthynyl-	1-[ <i>p</i> -Methoxy-phenyl]-pentin-(1)-en-(3)-al-(5); Schmp. 49–50°	30–37	P: Schmp. 129–130° (Zers.) NP: Schmp. 173–174° (Zers.)
α-Naphthyl-	1-[α-Naphthyl]-propen-(1)-al-(3); Sdp. <sub>0.4</sub> ca. 160 bis 170°, Schmp. 47–48°	65	P: Schmp. 125–126° (Zers.) OX: Schmp. 165–166°
β-Naphthyl-	1-[β-Naphthyl]-propen-(1)-al-(3); Schmp. 125°	65	DNP: Schmp. 254–255° (Zers.)
α-Thienyl-	1-[α-Thienyl]-propen-(1)-al-(3); $n_D^{20} > 1.7$ , Sdp. <sub>2</sub> 101–102°	60	DNP: Schmp. 249° (Zers.) SC: Schmp. 219–221° (Zers.)

\*) *Anm. b. d. Korrr.*: Die Ausbeuten an β-Alkyl-acroleinen konnten so durch Reaktion der Alkyl-Mg-Halogenide mit der doppelten Menge (2 Moll.) Ia (n=1) von ca. 30–40% d. Th. auf 45–70% d. Th. erhöht werden. Die überschüss. Menge Ia (n=1) wird fast vollständig zurückgewonnen.



R'	R'·[CH:CH] <sub>2</sub> ·CHO	Ausb. in % d.Th.	Derivate
Phenyl-	1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al(5)	60	P: Schmp. 178–179° (Zers.) Anil: Schmp. 108–110° (Zers.)
p-Tolyl-	1-[p-Tolyl]-pentadien-(1.3)-al(5) Schmp. 102–103°	40–60	
p-Methoxy-phenyl-	1-[p-Methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3)-al(5) Schmp. 77–78°	ca. 40	
β,β-Diphenyl-vinyl-	1.1-Diphenyl-heptatrien-(1.3.5)-al(7); Schmp. 101°	31–38	



R'	R'·CH:CH·CO·CH <sub>3</sub>	Ausb. in % d.Th.	Derivate
Phenyl-	Benzylidenacetone Schmp. 41°	70	DNP: Schmp. 220–222° (Zers.)
Styryl-	Cinnamylidenacetone Schmp. 66–67°	70–80	SC: Schmp. 192–194° (Zers.)
Phenyl-äthynyl-	1-Phenyl-hexin-(1)-en-(3)-on(5); Schmp. 42–43°	83	

#### Ungesättigte aliphatische Aldehyde



R'	R'·CH:CH·CHO	Ausb. in % d.Th.	Derivate
Methyl-Äthyl-	Crotonaldehyd Penten-(2)-al(1) Sdp. <sub>80</sub> 62–64°, $n_D^{22}$ : 1.4469	< 5 ca. 15	SC: Schmp. 198–201° (Zers.) SC: Schmp. 175–177° (Zers.)
Isopropyl-	2-Methyl-penten-(3)-al(5) Sdp. <sub>48</sub> 59–60°, $n_D^{24}$ : 1.4396	30	SC: Schmp. 174–175° (Zers.)
tert.-Butyl-	2.2-Dimethyl-penten-(3)-al(5); Sdp. <sub>50</sub> 72–73°, $n_D^{24}$ : 1.4387	15–20	DNP: Schmp. 229° SC: Schmp. 169–170° (Zers.)
n-Propyl-	Hexen-(2)-al(1) Sdp. <sub>50</sub> 70–72°, $n_D^{24}$ : 1.4441	30–40	NP: Schmp. 134–135.5° SC: Schmp. 169–171° (Zers.)
Isobutyl-	2-Methyl-hexen-(4)-al(6) Sdp. <sub>50</sub> 81–83°, $n_D^{23.5}$ : 1.4412	30–40	SC: Schmp. 181–183° (Zers.)
n-Butyl-	Hepten-(2)-al(1) Sdp. <sub>50</sub> 90–91°, $n_D^{19}$ : 1.4486	30	NP: Schmp. 118–119° SC: Schmp. 167° (Zers.)
n-Amyl-	Octen-(2)-al(1) Sdp. <sub>9</sub> 69–71°, $n_D^{20}$ : 1.4470	35–40	
n-Heptyl-	Decen-(2)-al(1) Sdp. <sub>1.5</sub> 72–73°, $n_D^{19}$ : 1.4470	35–40	DNP: Schmp. 124–125° SC: Schmp. 163–165° (Zers.)
n-Hexin-(1)-yl-	Nonin-(4)-en-(2)-al(1) Sdp. <sub>10</sub> 94–95°, $n_D^{23.5}$ : 1.5110	75–80	SC: Schmp. 192–194° (Zers.)

Ungesättigte *aliphatische* Ketone

R'	R' · CH:CH · CO · CH <sub>3</sub>	Ausb. in % d. Th.	Derivate
n-Butyl-	Octen-(3)-on-(2) Sdp. <sub>11</sub> 69–70°, <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4495	54	DNP: Schmp. 94–95° NP: Schmp. 109–110° SC: Schmp. 96–97.5° (Zers.)
n-Hexin-(1)-yl-	Decin-(5)-en-(3)-on-(2) Sdp. <sub>1</sub> 70°/2.7 85°/3 90°, <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5050	67–70	NP: Schmp. 128–129° SC: Schmp. 122–123° (Zers.)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. St. GOLDSCHMIDT, sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG. für ihre Unterstützung gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Grignard-Lösung (A) wurde unter völligem Feuchtigkeitsausschluß und magnetischer Rührung in absol. Äther dargestellt. Ein Zusatz einiger ccm absol. Tetrahydrofuran zu den Mg-Spänen hat sich bei der Metallierung von *p*-Bromanisol, den Bromnaphthalinen, *p*-Brombiphenyl,  $\alpha$ -Thienylbromid und tert.-Butylchlorid als vorteilhaft erwiesen.  $\omega$ -Bromstyrol und  $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-vinylbromid wurden in reinem Tetrahydrofuran grignardiert, da bei Versuchen in Äther erhebliche Mengen *trans-trans*-Diphenylbutadien bzw. 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien und geringe Mengen der Magnesiumverbindung entstanden. Um die Grignardierung in Gang zu bringen, wurden nötigenfalls einige Tropfen einer Äthylmagnesiumbromid-Lösung zugefügt.

Die Umsetzung erfolgte durch tropfenweise Zugabe der frisch bereiteten, durch etwas Glaswolle filtrierten Grignard-Lösung (A) zu einer Lösung B von *N*-Methylanilino-propenal (Ia, *n* = 1) bzw. *N*-Methylanilino-pentadienal (Ia, *n* = 2) in einem Gemisch von absol. Benzol und Äther, von *N*-Methylanilino-butenon (Ib) in absol. Äther (jeweils 10–20-proz. Überschuß, bezogen auf eingesetztes Halogenid, ausgenommen tert.-Butylchlorid) unter lebhaftem Rühren und Außenkühlung mit Eis/NaCl. Die Additionsverbindung II schied sich dabei in schwach gelblichen Flocken ab und bildete am Ende des Zutropfens oftmals einen dicken Brei. Es wurde dann noch 1/2 Stde. ohne Außenkühlung weitergerührt, nur beim Einsatz von *N*-Methylanilino-butenon (Ib) das Gemisch einige Min. bis auf 35° erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wurde nach vorheriger, erneuter Außenkühlung mit Eis/NaCl durch Zulaufenlassen einer genügenden Menge 1*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in rascher Tropfenfolge zerlegt. In fast allen Versuchen löste sich der Brei von II augenblicklich auf, und die Mischung zeigte eine schwach gelbe oder orange Färbung. Nach Abtrennen der wäbr. Schicht wurde die organ. Phase 3 mal mit wenig 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, einmal mit Wasser und zuletzt mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, schließlich über geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet (Lösung C).

Bei den niedrigeren und daher beträchtlich wasserlöslichen, aliphatischen Aldehyden wurde die wäbr., saure Schicht noch 3 mal mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Extrakte wie oben gewaschen und zur Hauptlösung gefügt. Die aromatischen Aldehyde ließen sich fast durchweg nach Einengen ihrer Lösungen über die schwerlöslichen Hydrogensulfiterverbindungen isolieren bzw. reinigen. Letztere wurden in wäbr. Suspension in Gegenwart von Äther mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zerlegt. In allen übrigen Fällen wurden aus der Lösung C die Lö-

sungsmittel über eine kleine Vigreux-Kolonnen am Wasserbad weitgehend entfernt und der Rückstand durch Destillation i. Vak. aufgetrennt.

Bei Ansätzen mit *N*-Methylanilino-pentadienal („Zincke“-Aldehyd) stellte sich bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches die Abscheidung von „König'schem“ Farbstoff (*N*-Methylanilino-pentadienal-methylanil-Salz, aus überschüssigem „Zincke“-Aldehyd und gebildetem Methylanilin in saurer Lösung) der Schichtentrennung erschwerend in den Weg. Durch Zugabe einiger ccm gesätt. wäbr. NaClO<sub>4</sub>-Lösung wurde der Farbstoff in der Lösung weitgehend als schwerlösliches Perchlorat ausgefällt und durch Absaugen des Gemisches entfernt. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte dann wie angegeben.

Das für die Versuche verwendete *1*-[*N*-Methyl-anilino]-propen-(1)-al-(3) (Ia, n = 1) war durch Anlagerung von Methylanilin an Propargylaldehyd in alkohol. Lösung leicht darstellbar<sup>5)</sup>.

*1*-[*N*-Methyl-anilino]-buten-(1)-on-(3) (Ib) konnte ganz analog aus *Methyl-äthynyl-keton*<sup>6)</sup> durch Addition von Methylanilin dargestellt werden. Schwach gelbes Öl, das sich an der Luft bald rötlich färbt, Sdp.<sub>0,5</sub> 135°/0,1 118°.

*1*-[*N*-Methyl-anilino]-pentadien-(1,3)-al-(5) (Ia, n = 2) („Zincke“-Aldehyd) wurde nach einer der bekannten Methoden aus Pyridin über „König'schen“ Farbstoff gewonnen<sup>7)</sup>.

#### 1. Zimtaldehyd

a) A: 7.8 g Brombenzol (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne in 15 ccm Äther; B: 8.9 g Ia (n = 1) (0.05 Mol + 0.9 g) in 50 ccm Benzol und 50 ccm Äther. Ausb. (gravimetrisch als 2,4-Dinitrophenylhydrazon) 80% d. Th.

*Phenylhydrazon*: Zitronengelbe Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 167.5–168° (Zers.).

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Ziegelrote Kristalle aus Pyridin/Äthanol, Schmp. 253–254° (Zers.) (Lit.<sup>7a)</sup>: Schmp. 253–254°).

b) Eine Phenyl-Li-Lösung wurde unter Stickstoff aus 55 g Brombenzol (0.35 Mol) und 5.5 g Li-Schnitzeln (0.6 g Überschuß) in 250 ccm Äther bereitet. Die Gehaltsbestimmung durch acidimetr. Titration ergab: 1 ccm äther. Lösung enthält 1.2 mMol Phenyl-Li. Unter Kühlung mit Eis/NaCl gab man 22 ccm dieser Phenyl-Li-Lösung tropfenweise zu 4 g Ia (n = 1) in 25 ccm Benzol und 25 ccm Äther (nach saurer Zerlegung starker Geruch nach Zimtaldehyd). Ausb. (gravimetrisch) 95% d. Th.

2. *p*-Methyl-zimtaldehyd: A: 17.2 g (0.1 Mol) *p*-Bromtoluol, 3.5 g Mg-Späne in 60 ccm Äther; B: 18 g Ia (n = 1) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Reinigung durch Destillation und über die Hydrogensulfidverbindung. Ausb. 11.5 g (80% d. Th.) in schwach gelblichen Blättchen, von eigentüml. zimtähnlichem Geruch. Nach Sublimation i. Vak. und Krist. aus Methanol/Wasser: Farblose Blättchen, Schmp. 42–43° (Lit.<sup>8)</sup>: Schmp. 41.5°).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O (146.2) Ber. C 82.16 H 6.86 Gef. C 82.05 H 7.05

3. *p*-Methoxy-zimtaldehyd: A: 9.5 g *p*-Bromanisol (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne in 10 ccm Tetrahydrofuran und 30 ccm Äther; mit Äthyl-Mg-Br angeätzt (*p*-Methoxy-phenyl-Mg-Br ist ein mit Äther nicht mischbares Öl). B: 10 g Ia (n = 1) in 50 ccm Benzol und 70 ccm Äther.

<sup>5)</sup> F. WILLE und L. SAFFER, Liebigs Ann. Chem. **568**, 34 [1950].

<sup>6)</sup> K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] **1946**, 39.

<sup>7)</sup> W. KÖNIG, J. prakt. Chem. **69**, 134 [1904]; TH. ZINCKE und W. WÜRKER, Liebigs Ann. Chem. **338**, 109 [1905].

<sup>7a)</sup> G. F. WOODS und H. SANDERS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2926 [1947].

<sup>8)</sup> M. SCHOLTZ und A. WIEDEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 850 [1903].

(Die Additionsverbindung II löste sich relativ langsam in der Säure.) Über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung, schwach gelbliche Blättchen von zartem Anisgeruch, Ausb. 4.5 g (55% d. Th.). Nach Sublimation und Umkristallisieren aus n-Hexan: Farblose, schöne Blättchen, Schmp. 59° (Lit.<sup>8)</sup>; gelbe Blättchen, Schmp. 58°).

4. *p*-Phenyl-zimtaldehyd: A: 12 g *p*-Brombiphenyl (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 30 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Äther (*p*-Biphenyl-Mg-Br ist ein mit Äther nicht mischbares Öl). B: 10 g Ia (n=1) in 50 ccm Benzol und 70 ccm Äther. Beim Einengen der Lösung C schied sich bereits ein Teil des Aldehyds kristallin an den Kolbenwandungen ab. Der noch in Lösung befindliche Anteil wurde über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung gewonnen. Gelbliche Blättchen, Ausb. 6.5 g (63% d. Th.). In blaßgelben Nadeln aus n-Hexan und Methanol, Schmp. 120–121°.

$C_{15}H_{12}O$  (208.3) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.50 H 5.92

5. *1,1-Diphenyl-pentadien-(1,3)-al-(5)*: A: 8 g  $\beta,\beta$ -Diphenyl-vinylbromid (0.031 Mol), 1.5 g Mg-Späne, in 20 ccm Tetrahydrofuran (die fertige Grignard-Lösung war tief grünblau, sie wurde bei spurenweisem Zutritt von Luft hellviolett). B: 6 g Ia (n=1) in 30 ccm Benzol und 40 ccm Äther.

Die Isolierung aus Lösung C erfolgte über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung. Es wurde auch die wäßr. Hydrogensulfitlösung alkalisiert, mit Äther ausgeschüttelt und zur äther. Lösung aus der zerlegten Hydrogensulfit-Additionsverbindung gefügt. Ausb. 4–5 g (50–60% d. Th.) nach Abdampfen des Äthers aus der Lösung als gelbes, rasch kristallin erstarrendes Öl. Nach Sublimation i. Hochvak. und Kristallisation aus Methanol/Wasser schwach gelbe Nadeln, Schmp. 69.5–70° (Lit.<sup>9</sup>); Schmp. 69.5–71°.

$C_{17}H_{14}O$  (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 Gef. C 86.97 H 6.21

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Tief violettrote Nadeln aus Toluol/Äthanol, Schmp. 249–251° (Zers.).

6. *1-Phenyl-pentadien-(1,3)-al-(5)*: A: 9.5 g  $\omega$ -Bromstyrol (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Tetrahydrofuran (ähnlich wie beim vorstehenden Versuch war die Lösung von Styryl-Mg-Br tief blaugrün). B: 10 g Ia (n=1) in 50 ccm Benzol und 50 ccm Äther. 6.5–7 g eines in der Kälte erstarrenden Öls gingen bei Sdp. 130–140°/0.5 Torr über. Nach Lösen des Destillates in ca. 30 ccm Äther wurde daraus der Aldehyd über seine Hydrogensulfit-Additionsverbindung abgetrennt. Ausb. 5 g (63% d. Th.) eines schwach gelben Öls von charakteristischem, sehr angenehmem Geruch, das in der Kälte erstarrt; Schmp. ca. 16°.

*p*-Nitrophenylhydrazon: Rotgoldene, glänzende Blättchen aus Methanol, Schmp. 206–207° (Zers.).

$C_{17}H_{15}N_3O_2$  (293.3) Ber. N 14.33 Gef. N 14.12

*Phenylhydrazon*: Feine gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 178–179° (Zers.). (Lit.<sup>10</sup>): Schmp. 178°).

*Anil*: Leuchtend gelbe Nadelchen, aus Äthanol, Schmp. 108–110° (Zers.) (Lit.<sup>10</sup>): Schmp. 112°).

Aus der äther. Lösung wurden nach Hydrogensulfit-Behandlung bei mehreren Ansätzen bis zu 2 g *trans-trans-1,4-Diphenyl-butadien* isoliert. Aus sied. Äthanol silbrige Blättchen, Schmp. 152° (Lit.<sup>11</sup>); Schmp. 152.5°).

$C_{16}H_{14}$  (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.16 H 7.01

<sup>9)</sup> G. WITTIG und R. KETHUR, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2086 [1936].

<sup>10)</sup> D. VORLÄNDER und E. DÄHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 541 [1929].

<sup>11)</sup> C. F. VAN DUIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 354 [1926]; R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta **11**, 103 [1928]; Org. Syntheses **16**, 29 [1936].

## 7. 1-Phenyl-pentin-(1)-en-(3)-al-(5)

A: 11.2 g Äthylbromid (0.1 Mol + 0.3 g), 3 g Mg-Späne, in 15 ccm Äther. Zur Grignard-Lösung ließ man 10.2 g Phenylacetylen (0.1 Mol) in 50 ccm Benzol zutropfen und kochte bis zum Ende der Äthan-Entwicklung (2 Stdn.). B: 18 g Ia ( $n=1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther.

Die sehr schwer lösliche Hydrogensulfit-Additionsverbindung schied sich in reichlicher Menge beim Schütteln der eingeeengten Lösung C mit 20 ccm techn. Hydrogensulfitlauge aus (weiße kristalline Flocken). Beim Abdestillieren des Äthers, auch unter vermindertem Druck aus der schwach gelben Lösung des Aldehyds hinterblieb in allen Ansätzen ein rotbraunes, verharztes Öl (Polymerisation). Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation konnte der sehr zersetzliche Aldehyd in unterschiedlichen Mengen (von einigen Tropfen bis mehreren ccm) gewonnen werden; Sdp.<sub>0.2</sub> ca. 110°. Riecht ähnlich wie Phenylpentadienal.

*p*-Nitrophenylhydrazon: Gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 205° (Zers.).

$C_{17}H_{13}N_3O_2$  (291.3) Ber. N 14.43 Gef. N 14.23

8. 1-[*p*-Methoxy-phenyl]-pentin-(1)-en-(3)-al-(5): A: 5.6 g Äthylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 10 ccm Äther. Zur fertigen Lösung des Äthyl-Mg-Br ließ man 6.6 g *p*-Methoxyphenylacetylen (0.05 Mol) in 25 ccm Benzol zutropfen, erhitzte zum Sieden und destillierte 10–15 ccm Äther/Benzol-Gemisch ab. Dann wurde weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. B: 10 g Ia ( $n=1$ ) in 40 ccm Benzol und 40 ccm Äther. Nach Isolierung über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung wurden aus Lösung C ca. 2.8–3.5 g (=30–37% d. Th.) noch unreinen Aldehyds gewonnen. Wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit gelang eine vollständige Reinigung weder durch Sublimation i. Hochvak., noch durch mehrmaliges Überführen in die Hydrogensulfit-Additionsverbindung und Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln. Fast weiße Nadelchen oder Blättchen (aus *n*-Hexan und Methanol/Wasser), Schmp. 49–50°.

$C_{12}H_{10}O_2$  (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 76.98 H 5.48

*Phenylhydrazon*: Aus *n*-Hexan blaßgelbe (lichtempfindliche) Blättchen, Schmp. 129–130°.

$C_{18}H_{16}N_2O$  (276.3) Ber. N 10.14 Gef. N 10.24

*p*-Nitrophenylhydrazon: Orangerote, kleine Kristalle aus Benzol/Ligroin und Methanol/Wasser, Schmp. 173–174° (Zers.).

9. 1-[ $\alpha$ -Naphthyl]-propen-(1)-al-(3): A: 20.7 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin (0.1 Mol), 3 g Mg-Späne, in 10 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Äther ( $\alpha$ -Naphthyl-Mg-Br ist ein mit Äther nicht mischbares Öl). B: 18 g Ia ( $n=1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther.

Über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung wurden 11–12 g (65% d. Th.) des Aldehyds isoliert, Sdp.<sub>0.4</sub> ca. 160–170°. Lange, blaßgelbe Nadeln aus Methanol/Wasser und *n*-Hexan, Schmp. 47–48° (Lit.<sup>12)</sup>; Schmp. 48°).

$C_{13}H_{10}O$  (182.2) Ber. C 85.69 H 5.53 Gef. C 85.41 H 5.62

*Oxim*: Feine, weiße, verfilzte Nadeln aus Benzol/*n*-Hexan, Schmp. 165–166° (Zers.) (Lit.<sup>12)</sup>; Schmp. 152°).

$C_{13}H_{11}NO$  (197.2) Ber. N 7.10 Gef. N 7.20

*Phenylhydrazon*: Gelbe Blättchen aus *n*-Hexan und Methanol/Wasser, Schmp. 125–126° (Zers.).

$C_{19}H_{16}N_2$  (272.3) Ber. N 10.29 Gef. N 10.26

<sup>12)</sup> J. v. BRAUN und J. NELLES, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1464 [1933].

10. *1-[\beta-Naphthyl]-propen-(1)-al-(3)*: A: 10.4 g  $\beta$ -Brom-naphthalin (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 10 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Äther; B: 10 g Ia ( $n=1$ ) in 50 ccm Benzol und 50 ccm Äther. Durch Destillation, Sdp.<sub>0.05</sub> ca. 130–135°, wurden aus Lösung C 6.5–7 g sofort erstarrenden Aldehyds erhalten und über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung gereinigt: 6 g (65% d. Th.) fast weiße, feine Nadeln aus n-Hexan und Methanol, Schmp. 125°.

$C_{13}H_{10}O$  (182.2) Ber. C 85.69 H 5.53 Gef. C 85.56 H 5.54

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Rote Kriställchen aus Toluol, Schmp. 254–255° (Zers.).

11. *1-[\alpha-Thienyl]-propen-(1)-al-(3)*: A: 8.2 g  $\alpha$ -Brom-thiophen (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 15 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Äther; B: 10 g Ia ( $n=1$ ) in 50 ccm Benzol und 50 ccm Äther. Über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung wurden 4–4.5 g (60% d. Th.) des schwach gelben Aldehyds vom Geruch des Zimtaldehyds, Sdp.<sub>2.0</sub> 101–102°, erhalten ( $n_D^{20}$ : > 1.68; die Messung im Zeiss-Abbe-Refraktometer war nicht mehr möglich). Der Aldehyd färbte sich innerhalb weniger Tage unter Verharzung tiefbraun (Lit.<sup>13)</sup>: Sdp.<sub>0.05</sub> 55°).

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Tiefrote, glänzende Blättchen und Prismen aus Eisessig, Schmp. 249° (Zers.) (Lit.<sup>13</sup>): Schmp. 243° (Zers.).

$C_{13}H_{10}N_4O_4S$  (318.2) Ber. N 17.60 Gef. N 17.51

*Semicarbazon*: Weißes Kristallpulver aus Äthanol, Schmp. 219–221° (Zers.) (Lit.<sup>13</sup>): Schmp. 216° (Zers.).

$C_8H_9N_3OS$  (195.2) Ber. N 21.52 Gef. N 21.67

12. *1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5)*: A: 4 g Brombenzol (0.025 Mol), 1 g Mg-Späne in 10 ccm Äther; B: 5.2 g „Zincke-Aldehyd“ (Ia,  $n=2$ ) (0.025 Mol + 0.5 g) in 80 ccm Benzol und 50 ccm Äther. Lösung C zeigte deutlich den charakteristischen Geruch nach Cinnamylidenacetaldehyd. Über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung wurden schließlich 2 g (60% d. Th.) des Aldehyds als schwach gelbes Öl gewonnen. Die dargestellten Derivate waren identisch mit den unter Vers. 6 beschriebenen.

13. *1-[p-Tolyl]-pentadien-(1.3)-al-(5)*: A: 8.7 g *p*-Bromtoluol (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 15 ccm Äther; B: 10 g Ia ( $n=2$ ) in 150 ccm Benzol und 50 ccm Äther. Aus der eingegengten Lösung C wurden über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung (60 ccm techn. Hydrogensulfitlauge) 3–5 g (40–60% d. Th.) noch gelborange gefärbten Aldehyds von Mandelgeruch erhalten. Nach Sublimation i. Hochvak. und Kristallisation aus n-Hexan schwach gelbe Blättchen, Schmp. 102–103°.

$C_{12}H_{12}O$  (172.2) Ber. C 83.68 H 7.02 Gef. C 83.39 H 6.88

14. *1-[p-Methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5)*: A: 4.8 g *p*-Bromanisol (0.025 Mol), 1.5 g Mg-Späne, in 20 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Äther; B: 5.2 g Ia ( $n=2$ ) in 80 ccm Benzol und 50 ccm Äther.

Über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung wurden ca. 1.8–2.2 g (40% d. Th.) des rohen Aldehyds in bräunlichen Kristallen isoliert. Nach Sublimation i. Hochvak. blaßgelbe Nadeln aus n-Hexan oder glänzende Blättchen aus Methanol, Schmp. 77–78° (Lösungsfarbe in Ligroin fast farblos, in Methanol intensiv gelb).

$C_{12}H_{12}O_2$  (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.49 H 6.40

15. *1,1-Diphenyl-heptatrien-(1.3.5)-al-(7)*: A: 6.5 g  $\beta,\beta$ -Diphenyl-vinylbromid (0.025 Mol), 1.5 g Mg-Späne, in 20 ccm Tetrahydrofuran; B: 5.2 g Ia ( $n=2$ ) in 80 ccm Benzol und 50 ccm

<sup>13)</sup> E. A. BRAUDE, J. S. FAWCETT und D. D. NEWMAN, J. chem. Soc. [London] 1952, 4155.

Äther. Über die Hydrogensulfid-Additionsverbindung wurde der Aldehyd aus Lösung C zunächst als dunkelgelbes Öl erhalten, von dessen Lösung in wenig Methanol nach Zugabe von Wasser (bis zur beginnenden Trübung) sich innerhalb einiger Tage 2–2.5 g orange gelbe Kristalle abschieden (31–38% d. Th.), Schmp. 99–100°. Zitronengelbe Spieße aus Methanol/Wasser nach vorheriger Sublimation i. Hochvak., Schmp. 101°.

$C_{19}H_{16}O$  (260.3) Ber. C 87.66 H 6.20 Gef. C 87.65 H 6.43

16. *Benzylidenaceton*: A: 15.8 g Brombenzol (0.1 Mol), 3 g Mg-Späne, in 30 ccm Äther; B: 18 g Methylanilinobutenon (Ib) in 150 ccm Äther. Von der auf 250 ccm gebrachten äther. Lösung C wurden zur Gehaltsbestimmung 5 ccm entnommen: Ausb. 70% d. Th. (gravimetr. als 2,4-Dinitrophenylhydrazon). Durch Destillation konnten 8.7 g (60% d. Th.) als bald erstarrendes Öl isoliert werden; Sdp.<sub>16</sub> 139–141°, Schmp. 41° (farblose Prismen aus n-Hexan und wäbr. Methanol).

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Ziegelrote Blättchen und Nadeln aus Toluol, Schmp. 220–222°; Misch-Schmp. 220–222° (mit einem auf anderem Weg dargestellten Produkt).

17. *Cinnamylidenaceton*: A: 9.2 g  $\omega$ -Bromstyrol (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, 20 ccm Tetrahydrofuran; B: 10 g Ib in 150 ccm Äther. Bei der Destillation des öligen Rückstandes von Lösung C gingen bei Sdp.<sub>0.5</sub> 135–140°/1.2 155° 7 g (80% d. Th.) blaßgelbes, rasch erstarrendes Keton über. Von anhaftendem *trans-trans*-1,4-Diphenyl-butadien wurde das Destillat durch Lösen in 15 ccm Methanol und sukzessive Zugabe von Wasser zur Lösung (bis zur beginnenden Trübung) befreit. Dabei kristallisierte zunächst der schwerer im Gemisch lösliche Kohlenwasserstoff in silbernen Blättchen aus, dann erschienen (Kühlen in Eis) lange Nadeln des Ketons.

Aus wäbr. Methanol und n-Hexan nach vorheriger Sublimation i. Hochvak.: Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 66–67° (Lit.<sup>14</sup>): Schmp. 67–68°.

$C_{12}H_{12}O$  (172.2) Ber. C 83.68 H 7.02 Gef. C 83.41 H 7.15

*Semicarbazon*: Feine, blaßgelbe, lichtempfindliche Nadelchen aus Methanol und Benzol, Schmp. 192–194° (Zers.) (Lit.<sup>14</sup>): Schmp. 193–195° (Zers.).

18. *1-Phenyl-hexin-(1)-en-(3)-on-(5)*: A: 11.2 g Äthylbromid (0.1 Mol + 0.3 g), 3 g Mg-Späne, in 15 ccm Äther. Zur Grignard-Lösung gab man tropfenweise 10.2 g Phenylacetylen (0.1 Mol) in 50 ccm Benzol und erhitzte bis zum Ende der Äthan-Entwicklung (2 Stdn.). B: 19 g Ib in 180 ccm Äther. Aus Lösung C hinterblieben 19 g bräunliches Öl; davon destillierten 14.6 g (86% d. Th.) bereits im Kühler erstarrendes Keton über, Sdp.<sub>0.01</sub> 96°. Aus Methanol/Wasser fast weiße, verfilzte Nadeln, Schmp. 42–43°.

$C_{12}H_{10}O$  (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.93 H 6.11

*1-Phenyl-hexanon-(5)*: 2.420 g des ungesättigten Ketons wurden bei Gegenwart von 80 mg PtO<sub>2</sub> in 75 ccm Methanol hydriert. Ziemlich rasch (3/4 Stdn.) wurden, wie erwartet, genau 3 Moll. H<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Filtration der Lösung vom Katalysator und Verdampfen des Methanols unter vermindertem Druck destillierten 2.25 g (90% d. Th.) des farblosen, charakteristisch riechenden Ketons über. Sdp.<sub>1.0</sub> 97–97.5°,  $n_D^{20}$ : 1.5058.

*Semicarbazon*: Weiße Nadeln und Blättchen aus Methanol/Wasser und n-Hexan, Schmp. 143–144° (Lit.<sup>14</sup>): Schmp. 141–142°.

$C_{13}H_{19}N_3O$  (233.3) Ber. C 66.92 H 8.21 N 18.01 Gef. C 67.09 H 8.33 N 18.18

19. *Crotonaldehyd*: A: Zu 1.2 g Mg-Spänen (0.05 Mol) in 30 ccm Äther wurde solange Methylbromid eingeleitet, bis alles Mg gelöst war, dann die Grignard-Lösung noch 1/2 Stde.

<sup>14</sup>) W. BORSCHKE und A. ROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2233 [1921]; W. BORSCHKE und W. PEITZSCH, ebenda **62**, 372 [1929].

zum Sieden erhitzt. B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Da aus Lösung C durch Destillation kein Aldehyd gefaßt werden konnte, wurde diese mit einer konz. wäßr. Lösung von 5 g Semicarbazid-HCl und 7.5 g Natriumacetat geschüttelt, aus dem Gemisch unter vermindertem Druck die organischen Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Auf diese Weise ließ sich eine kleine Menge Semicarbazon gewinnen.

*Semicarbazon*: Weiße Nadeln aus Methanol, Schmp.  $198 - 201^\circ$  (Zers.), Misch-Schmp. mit Crotonaldehyd-semicarbazon:  $198 - 201^\circ$  (Zers.).

20. *Penten-(2)-al-(1) ( $\beta$ -Äthyl-acrolein)*: A: 5.5 g Äthylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 0.6–0.7 g (15% d. Th.) des scharf riechenden Aldehyds erhalten. (Im Kolben hinterblieben beträchtliche Mengen von Harzen und sehr viel höher siedenden Bestandteilen, die keine Carbonylreaktionen gaben). Sdp.<sub>80</sub>  $62 - 64^\circ$ ,  $n_D^{20}$ : 1.4469 (Lit.<sup>2c</sup>); Sdp.<sub>10</sub>  $50^\circ$ ).

*Semicarbazon*: Weiße, glänzende Blättchen und Spieße aus Methanol/Wasser, Schmp.  $175 - 177^\circ$  (Zers.).

$C_6H_{11}N_3O$  (141.2) Ber. C 51.04 H 7.85 N 29.77 Gef. C 51.01 H 8.03 N 30.01

21. *2-Methyl-penten-(3)-al-(5) ( $\beta$ -Isopropyl-acrolein)*: A: 6.2 g Isopropylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 1.4–1.5 g (30% d. Th.) des intensiv riechenden Aldehyds erhalten, Sdp.<sub>48</sub>  $59 - 60^\circ$ ;  $n_D^{20}$ : 1.4396.

*Semicarbazon*: Weiße, glänzende Blättchen aus Methanol, Schmp.  $174 - 175^\circ$  (Zers.).

$C_7H_{13}N_3O$  (155.2) Ber. C 54.17 H 8.44 N 27.08 Gef. C 53.91 H 8.56 N 27.07

22. *2,2-Dimethyl-penten-(3)-al-(5) ( $\beta$ -tert.-Butyl-acrolein)*: A: 12 g tert.-Butylchlorid (0.1 Mol + 2.8 g), 3 g Mg-Späne, in 30 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Äther (gegen Ende der Grignardierung setzte kräftige Zers. unter Entwicklung von Isobutylen und Isobutan und Abscheidung von  $MgCl_2$  ein). B: 18 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 2.8 g (25% d. Th.) des reinen eigenartig und intensiv riechenden Aldehyds erhalten; Sdp.<sub>50</sub>  $72 - 73^\circ$ ,  $n_D^{20}$ : 1.4387. Im Destillationskolben hinterblieben erhebliche Mengen brauner Harze und Nebenprodukte.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Rote, glänzende Blättchen aus Benzol/Äthanol, Schmp.  $229^\circ$ .

*Semicarbazon*: Glänzende, weiße Blättchen aus Methanol, Schmp.  $169 - 170^\circ$ .

$C_8H_{15}N_3O$  (169.2) Ber. C 56.78 H 8.94 N 24.83 Gef. C 56.75 H 8.92 N 24.77

23. *Hexen-(2)-al-(1) ( $\beta$ -n-Propyl-acrolein)*: A: 6.2 g n-Propylbromid, 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 1.5–2.0 g (30–40% d. Th.) des stark riechenden Aldehyds erhalten. Sdp.<sub>50</sub>  $70 - 72^\circ$ ,  $n_D^{20}$ : 1.4441 (Lit.<sup>2d</sup>); Sdp.<sub>12</sub>  $45^\circ$ ,  $n_D^{18}$ : 1.4462; Sdp.<sub>20</sub>  $51^\circ$  (2c).

*Semicarbazon*: Weiße Blättchen aus Methanol, Schmp.  $169 - 171^\circ$  (Zers.) (Lit.<sup>2d</sup>); Schmp.  $173^\circ$ ).

$C_7H_{13}N_3O$  (155.2) Ber. C 54.17 H 8.44 N 27.08 Gef. C 54.04 H 8.61 N 27.02

*p-Nitrophenylhydrazon*: Goldorange glänzende Blättchen aus Methanol, Schmp.  $134$  bis  $135.5^\circ$  (Lit.<sup>2d</sup>); Schmp.  $137^\circ$ ).

$C_{12}H_{15}N_3O_2$  (233.3) Ber. C 61.78 H 6.48 N 18.02 Gef. C 61.51 H 6.56 N 18.13

24. *2-Methyl-hexen-(4)-al-(6) ( $\beta$ -Isobutyl-acrolein)*: A: 6.9 g Isobutylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther.

Durch Destillation wurden 1.7–2.2 g (30–40 % d. Th.) intensiv (in Verdünnung angenehm) riechenden Aldehyds erhalten; Sdp.<sub>50</sub> 81–83°,  $n_D^{23.5}$ : 1.4412.

*Semicarbazon*: Weiße Kristalle aus Methanol, Schmp. 181–183° (Zers.).

$C_8H_{15}N_3O$  (169.2) Ber. C 56.78 H 8.94 N 24.83 Gef. C 56.65 H 9.17 N 25.02

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Ziegelrote Blättchen aus Dioxan, Schmp. 149–150° (Zers.).

25. *Hepten-(2)-al-(1)* ( $\beta$ -*n*-Butylacrolein): A: 6.9 g *n*-Butylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 1.7 g (30 % d. Th.) des stark riechenden Aldehyds erhalten, Sdp.<sub>50</sub> 90 bis 91°,  $n_D^{19}$ : 1.4486 (Lit. <sup>2e</sup>): Sdp.<sub>18</sub> 59–61°,  $n_D^{22}$ : 1.4320.

*Semicarbazon*: Weiße, glänzende Blättchen aus Methanol, Schmp. 167° (Zers.) (Lit. <sup>2e</sup>): Schmp. 174°.

$C_8H_{15}N_3O$  (169.2) Ber. C 56.78 H 8.94 N 24.83 Gef. C 56.54 H 9.07 N 24.73

*p*-Nitrophenylhydrazon: Goldorange glänzende Blättchen aus Methanol, Schmp. 118–119°.

$C_{13}H_{17}N_3O_2$  (247.3) Ber. C 63.14 H 6.93 N 16.94 Gef. C 63.15 H 7.05 N 17.10

26. *Octen-(2)-al-(1)* ( $\beta$ -*n*-Amylacrolein): A: 7.6 g *n*-Amylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 20 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 2.2–2.5 g (35–40 % d. Th.) des stark riechenden Aldehyds erhalten, Sdp.<sub>9</sub> 69–71°,  $n_D^{20}$ : 1.4470 (Lit. <sup>2e</sup>): Sdp.<sub>9</sub> 78–80°,  $n_D^{22}$ : 1.4220; Sdp.<sub>10</sub> 71° <sup>2c</sup>).

27. *Decen-(2)-al-(1)* ( $\beta$ -*n*-Heptylacrolein): A: 9 g *n*-Heptylbromid (0.05 Mol), 2 g Mg-Späne, in 25 ccm Äther; B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden 2.7–3.2 g (35–40 % d. Th.) des im Vergleich zu den niedrigeren Homologen milder riechenden Aldehyds erhalten, Sdp.<sub>1.5</sub> 72–73°,  $n_D^{20}$ : 1.4470 (Lit. <sup>2e</sup>): Sdp.<sub>22</sub> 117–119°,  $n_D^{22}$ : 1.4482.

*Semicarbazon*: Weiße, glänzende Blättchen aus Methanol und Benzol/Ligroin, Schmp. 163–165° (Zers.) (Lit. <sup>2c</sup>): Schmp. 165°.

$C_{11}H_{21}N_3O$  (211.3) Ber. C 62.52 H 10.02 N 19.89 Gef. C 62.51 H 10.18 N 19.65

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Ziegelrote, glänzende Blättchen aus Ligroin (80–120°), Schmp. 124–125° (Lit. <sup>2e</sup>): Schmp. 128°.

$C_{16}H_{22}N_4O_4$  (334.4) Ber. N 16.76 Gef. N 16.72

28. *Nonin-(4)-en-(2)-al-(1)*: A: 5.7 g Äthylbromid (0.05 Mol + 0.2 g), 2 g Mg-Späne, in 10 ccm Äther. Zur Grignard-Lösung ließ man 4.1 g (0.01 Mol) *n*-Butylacetylen in 50 ccm Benzol zutropfen und erhitze nach Beendigung der ersten, lebhaften Äthan-Entwicklung noch 2 Stdn. unter Rückfluß. B: 9 g Ia ( $n = 1$ ) in 80 ccm Benzol und 80 ccm Äther. Durch Destillation wurden ca. 5–5.5 g (75–80 % d. Th.) des eigenartig (basisch) riechenden Aldehyds als schwach gelbes, dickflüssiges Öl erhalten. Es wird an Luft und Licht bald intensiv gelborange und verharzt. Sdp.<sub>10</sub> 94–95°,  $n_D^{23.5}$ : 1.5110.

*Semicarbazon*: Weiße Kriställchen aus Methanol, Schmp. 192–194° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3O$  (193.2) Ber. C 62.15 H 7.82 N 21.75 Gef. C 62.10 H 8.03 N 21.96

29. *Octen-(3)-on-(2)*: A: 13.8 g *n*-Butylbromid (0.1 Mol), 3 g Mg-Späne, in 40 ccm Äther; B: 19 g Methylanilinobutenon (Ib) in 150 ccm Äther. Durch Destillation wurden 6.8 g (54 % d. Th.) des farblosen, kümmelähnlich riechenden Ketons erhalten, Sdp.<sub>11</sub> 69–70°,  $n_D^{16}$ : 1.4495.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Hell-ziegelrote Nadeln und Sternchen aus Methanol, Schmp. 94–95°.

$C_{14}H_{18}N_4O_4$  (306.3) Ber. N 18.29 Gef. N 18.14

*p-Nitrophenylhydrazon*: Orangegelbe Prismen aus Methanol/Wasser und n-Hexan, Schmp. 109–110°.

*Semicarbazon*: Weiße, glänzende Blättchen aus n-Hexan, Schmp. 96–97.5° (Zers.) (Lit.<sup>15</sup>): Schmp. 111–112°.

$C_9H_{17}N_3O$  (183.3) Ber. C 58.99 H 9.35 N 22.93 Gef. C 58.77 H 9.43 N 23.10

30. *Decin-(5)-en-(3)-on-(2)*: A: 11 g Äthylbromid (0.1 Mol), 3 g Mg-Späne, in 15 ccm Äther. Zur Grignard-Lösung ließ man 8.2 g n-Butylacetylen (0.1 Mol) in 75 ccm Benzol zutropfen und erhitzte nach Beendigung der ersten, lebhaften Äthan-Entwicklung noch 2 Stdn. unter Rückfluß. B: 18 g Methylanilinobutenon (1b) in 150 ccm Äther. Durch Destillation wurden 10–11 g (67–70 % d. Th.) des fast farblosen, schwach riechenden Ketons erhalten, Sdp.<sub>1.0</sub> 70°/2.7 85°/3.0 90°,  $n_D^{20}$ : 1.5050.

*Semicarbazon*: Weiße, kleine Blättchen aus Methanol, Schmp. 122–123° (Zers.).

$C_{11}H_{17}N_3O$  (207.3) Ber. C 63.74 H 8.27 N 20.24 Gef. C 63.61 H 8.44 N 20.22

*p-Nitrophenylhydrazon*: Orange Nadeln aus Methanol/Wasser und Benzol/n-Hexan, Schmp. 128–129°.

*Decanon-(2) (Methyl-n-octyl-keton)*: 3.757 g des ungesätt. Ketons wurden in Gegenwart von 80 mg PtO<sub>2</sub> in 75 ccm Methanol hydriert. Rasch (<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn.) wurden genau 3 Moil. H<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Filtration der Lösung vom Katalysator und Verdampfen des Methanols unter vermindertem Druck destillierten 3.4 g (90 % d. Th.) farblosen Ketons über, Sdp.<sub>1.4</sub> 62–63°,  $n_D^{20}$ : 1.4276 (Lit.<sup>16</sup>): Sdp.<sub>12</sub> 95–97°,  $n_D^{20}$ : 1.4263.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Feine, dunkelgelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 73–74°.

$C_{16}H_{24}N_4O_4$  (336.4) Ber. N 16.66 Gef. N 16.60

*p-Nitrophenylhydrazon*: Gelbe Prismen aus Methanol/Wasser, Schmp. 97–98°.

*Semicarbazon*: Weiße Blättchen aus Methanol, Schmp. 125–126° (Lit.: Schmp. 120°<sup>16</sup>); Schmp. 124–125°<sup>17</sup>).

$C_{11}H_{23}N_3O$  (213.3) Ber. C 61.93 H 10.87 N 19.70 Gef. C 61.99 H 10.98 N 19.82

<sup>15</sup>) A. L. HENNE und J. M. TEDDER, J. chem. Soc. [London] 1953, 3628.

<sup>16</sup>) L. RUZICKA und W. BRUGGER, Helv. chim. Acta 9, 389 [1926].

<sup>17</sup>) S. TSURUMI, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 16, 677 [1927]; C. 1927 II, 2743.