

175. Über *cis*-Nonen-(2)-al

von **G. Gamboni**¹⁾ und **H. Schinz**

(18. VII. 58)

Über die *cis*-Formen α,β -ungesättigter Aldehyde finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Das natürliche Citral enthält beide möglichen Isomeren, jedoch herrscht die *trans*-Form vor²⁾. Wir haben vor einiger Zeit *cis*-Zimtaldehyd synthetisch hergestellt und durch Daten und Derivate charakterisiert³⁾. Es sind auch Versuche zur Gewinnung rein aliphatischer, geradkettiger α,β -ungesättigter Aldehyde bekannt. R. A. RAPHAEL & F. SONDHEIMER⁴⁾ hydrierten Tetrolaldehyd-diäthylacetal partiell zu *cis*-Crotonaldehyd-diäthylacetal; bei der sauren Hydrolyse des letztern trat jedoch Isomerisierung zum *trans*-Crotonaldehyd ein. Aus 2-*cis*,6-*cis*-Nonadienal-diäthylacetal, das aus der entsprechenden Diacetylenverbindung gewonnen worden war, erhielt SONDHEIMER⁵⁾ durch saure Hydrolyse 2-*trans*,6-*cis*-Nonadienal. Bei der Oxydation von 2-*cis*,6-*cis*-Nonadienol mit Chromsäure-Schwefelsäure entstand ebenfalls 2-*trans*,6-*cis*-Nonadienal. Bei der partiellen Hydrierung des freien Nonadials erhielt der gleiche Autor ein Gemisch, aus dem sich kein einheitliches Produkt isolieren liess. Diese Angaben zeigen die grosse Empfindlichkeit der *cis*-Formen der α,β -ungesättigten Aldehyde: Andererseits geht aus der Beständigkeit des *cis*-Citral⁶⁾ hervor, dass an der Doppelbindung liegende Substituenten stabilisierend wirken.

In Analogie zu den Versuchen SONDHEIMERS probierten wir, das einfachere Nonin-(2)-al in *cis*-Nonen-(2)-al überzuführen.

Octin-(1) (I)⁷⁾, gewonnen aus n-Hexylbromid und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak, wurde in die GRIGNARD'sche Verbindung übergeführt und diese mit Orthoameisensäureester zum Nonin-(2)-al-diäthylacetal (II) umgesetzt. Die partielle Hydrierung wurde nun nicht am Acetal II, sondern am Semicarbazon IV vorgenommen. Es wurde deshalb aus II mittels saurer Hydrolyse zuerst das freie Nonin-(2)-al (III) hergestellt und dieses ins Semicarbazon IV übergeführt. Die bei 87–88° schmelzende Verbindung hydrierte man in Gegenwart von Pd-CaCO₃ partiell zum *cis*-Nonen-(2)-al-semicarbazon

¹⁾ Vgl. Diss. G. GAMBONI, ETH, Zürich 1956.

²⁾ F. TIEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 3330 (1898); **33**, 877 (1900); H. KAPPELLER, H. GRÜTTER & H. SCHINZ, Helv. **36**, 1862 (1953).

³⁾ G. GAMBONI, V. THEUS & H. SCHINZ, Helv. **38**, 255 (1955).

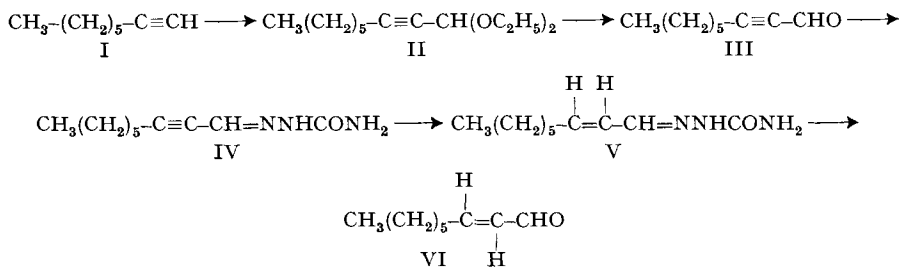
⁴⁾ J. chem. Soc. **1951**, 2693.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 4040 (1952).

⁶⁾ Bei der Darstellung von *cis*-Citral durch Oxydation von Nerol mit CrO₃ in Eisessig tritt z. B. keine Isomerisation ein.

⁷⁾ K. N. CAMPBELL & L. T. EBY, J. Amer. chem. Soc. **63**, 216, 2683 (1941); K. N. CAMPBELL & B. K. CAMPBELL, Org. Synth. **30**, 13 (1950).

(V). Beim Mischen dieses Produktes V, Smp. 141°, mit dem bekannten Semicarbazon von *trans*-Nonen-(2)-al vom Smp. 164°⁸) wurde ein Misch-Smp. von 127° beobachtet.



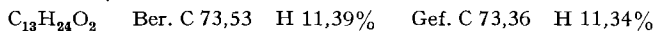
Das Semicarbazon V wurde mit 38-proz. Formaldehydlösung erwärmt⁹), wobei sich durch Austausch das Semicarbazon des Formaldehyds und freies Nonenal bildete. Das letztere bestand nach den physikalischen Daten und dem mit freiem Semicarbazid erhaltenen Derivat aus der *trans*-Form VI. Die Isomerisierung war also trotz Vermeiden von saurem Medium eingetreten. Unser Versuch stellt jedoch insofern einen Fortschritt dar, als der *cis*-Aldehyd in Form eines kristallinen Derivates gefasst wurde. Die Semicarbazone könnten sich bei der Identifikation von evtl. in Naturprodukten enthaltenen α,β -ungesättigten *cis*-Aldehyden als nützlich erweisen.

Die direkte partielle Hydrierung von Nonin-(2)-al (III) ergab ein Gemisch, aus dem Ausgangsmaterial und *trans*-Nonenal isoliert wurden.

Wir danken der Firma FIRMENICH & CIE, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles¹⁰). — *Octin-(1)* (I). Der aus n-Hexylbromid in flüssigem NH₃ mit Na-Acetylid nach CAMPBELL und Mitarb.⁷) hergestellte Kohlenwasserstoff zeigte Sdp. 123–126°/720 Torr.

Nonin-(2)-al-diäthylacetal (II). Eine Lösung von C₂H₅MgBr aus 7,3 g Mg und 47,7 g C₂H₅Br in 500 ml abs. Äther versetzte man mit 30,0 g Octin-(1) (I) in 50 ml abs. Äther. Das Gemisch wurde unter Rückfluss erwärmt, bis sich kein Äthan mehr bildete. Hierauf fügte man 42,5 g Orthoameisensäureester in 50 ml abs. Äther zu und erwärmte das Ganze noch 6 Std. Das mit Eis gekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 50-proz. Essigsäure hydrolysiert. Den Ätherauszug wusch man mit 2-n. NaHCO₃-Lösung und Wasser. Man erhielt 39,9 g (70%) Noninal-acetal II vom Sdp. 128–129°/11 Torr. $d_4^{20} = 0,8711$; $n_D^{20} = 1,4378$; M_D ber. für C₁₃H₂₄O₂ \bar{M} 63,51; gef. 63,95; $EM_D = +0,43$.



Nonin-(2)-al (III). 43,0 g Noninal-diäthylacetal (II) versetzte man mit 250 ml 4-n. H₂SO₄. Die Hydrolyse wurde bei 100° vorgenommen und das gebildete Noninal fortlaufend unter N₂ mit Wasserdampf abgeblasen. Das mit Hydrochinon stabilisierte Produkt destillierte man aus einem VIGREUX-Kolben. Man erhielt 23,6 g (85%) Noninal (III) vom

⁸) R. DELABY, Bull. Soc. chim. France [4] 53, 301 (1933); F. ZOBRIST & H. SCHINZ, Helv. 35, 2380 (1952).

⁹) Vgl. Spaltung von Nonadienal-semicarbazon mit Formaldehyd, L. RUZICKA, H. SCHINZ & B. P. SUSZ, Helv. 27, 1561 (1944).

¹⁰) Die Smp. wurden in einem Cu-Block bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

Sdp. 91–92°/11 Torr; $d_4^{19} = 0,8702$; $n_D^{19} = 1,4546$; M_D ber. für $C_9H_{14}O$ $\overline{1}$ 41,70; gef. 43,06; $EM_D = +1,36$.

$C_9H_{14}O$ Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,01 H 10,39%

Semicarbazon IV: nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther Smp. 87–88°.

$C_{10}H_{17}ON_3$ Ber. C 61,51 H 8,78% Gef. C 61,57 H 8,79%

Partielle Hydrierung von Semicarbazon IV. 14,5 g Semicarbazon IV von Nonin-(2)-al wurden in 100 ml Methanol in Gegenwart von 1,0 g vorhydriertem Pd-CaCO₃ bis zur Aufnahme von 1 Mol. H₂ (1860 ml bei 720 Torr/20°) hydriert, Dauer 25 Min. Das Semicarbazon V schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 141°; Misch-Smp. mit dem Semicarbazon von *trans*-Nonen-(2)-al (Smp. 164°): 127°.

$C_{10}H_{19}ON_3$ Ber. C 60,88 H 9,71% Gef. C 60,75 H 9,60%

Spaltung von Semicarbazon V. 5,0 g Semicarbazon V von *cis*-Nonenal wurden mit 50 ml 38-proz. Formaldehydlösung auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Gemisch klar war. Das auf diese Weise durch Austausch freigesetzte Nonenal wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Man erhielt 2,7 g Nonenal (75%) vom Sdp. 88–90°/11 Torr; $d_4^{20} = 0,8465$; $n_D^{20} = 1,4534$.

Das Produkt wurde mit freiem Semicarbazid umgesetzt¹¹⁾. Das erhaltene Semicarbazon schmolz bei 164° und war nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Semicarbazon von *trans*-Nonen-(2)-al.

Partielle Hydrierung von Nonin-(2)-al (III). 2,50 g Noninal III (frisch im N₂-Strom destilliert) wurden in 30 ml Methanol in Gegenwart von 10,0 g 7,8-proz. vorhydriertem Pd-CaCO₃ hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. (452 ml) H₂ wurde die Operation unterbrochen. Dauer 2 Std. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Substanz in Äther aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhielt man: 1. 83–85°/13 Torr, 0,47 g; $n_D^{22} = 1,4395$; 2. 85–93°/13 Torr, 0,67 g; $n_D^{22} = 1,4455$; 3. Rückstand (Harz) ca. 1 g.

Fraktion 1 enthielt noch Noninal (Nonenal $C_9H_{16}O$ Ber. C 76,00 H 12,70%; Gef. C 75,85 H 12,18%).

Fraktion 2 gab mit freiem Semicarbazid ein Semicarbazon vom Smp. 164°, das mit dem Semicarbazon von *trans*-Nonen-(2)-al identisch war.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. MANSER) ausgeführt.

SUMMARY

We have not succeeded in preparing *cis*-nonene-2-al. However, the crystalline semicarbazone of this aldehyde has been readily obtained.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹¹⁾ Ausführung siehe V. THEUS, W. SURBER, L. COLOMBI & H. SCHINZ, *Helv.* **38**, 239 (1955).