

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 9

S. 1983—2384

CHRISTIAN JUTZ

Über ungesättigte Aldehyde und Ketone, III<sup>1)</sup>

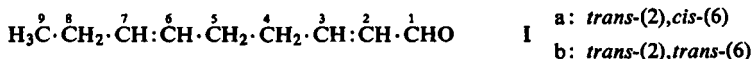
Synthese des  
Veilchenblätteraldehyds, *trans,cis*-Nonadien-(2.6)-al-(1)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 12. Dezember 1958)

Meinem hochverehrten Lehrer,  
Herrn Professor Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstage gewidmet

1-Chlor-*cis*-hexen-(3) (IIIa) und 1-Chlor-*trans*-hexen-(3) (IIIb) lassen sich in Tetrahydrofuran glatt in die stereoisomeren Hexenyl-magnesium-Verbindungen überführen, die bei Umsetzung mit 1-[*N*-Methyl-anilino]-propen-(1)-al-(3) in bis zu 75-proz. Ausbeute die entsprechenden Nonadienale (Ia und Ib) bilden.

Die in unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebene Darstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde und Ketone gab uns die Möglichkeit zu einer neuen, besonders einfachen und in wenigen Stufen mit guten Ausbeuten verlaufenden Synthese des „Veilchenblätteraldehyds“ (*trans,cis*-Nonadien-(2.6)-al-(1)) (Ia).



Ia und der entsprechende primäre Alkohol sind wichtige Komponenten des Veilchenblätteröls<sup>2-4)</sup> und kommen auch im flüchtigen Anteil des Saftes frischer, grüner Gurken vor<sup>5)</sup> („Gurkenaroma“).

Der erste Versuch einer Totalsynthese von L. RUZICKA und H. SCHINZ<sup>6)</sup>, ausgehend von einem durch milde Bouveault-Reduktion des Sorbinsäureesters gewonnenen Hexen-(3)-ol-(1) (II), sowie der gänzlich andere Syntheseweg von H. HUNSDIECKER<sup>7)</sup> führten nicht zu dem mit dem Naturprodukt identischen Aldehyd Ia, sondern weitgehend zu dessen Stereoiso-

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: C. JUTZ, Chem. Ber. **91**, 1867 [1958].

<sup>2)</sup> H. WALBAUM und H. ROSENTHAL, J. prakt. Chem. [2] **124**, 55 [1930].

<sup>3)</sup> E. SPÄTH und F. KESZTLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1496 [1934].

<sup>4)</sup> L. RUZICKA und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **17**, 1592 [1934]; ebenda **18**, 382 [1935].

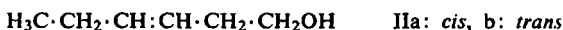
<sup>5)</sup> S. TAKEI und M. ONO, J. agric. chem. Soc. Japan Bull., Kyoto Univ. **15**, [1939]; zit. nach C. 1939 II, 3705.

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta **17**, 1602 [1934]. <sup>7)</sup> Chem. Ber. **80**, 137 [1947].

meren Ib. Erst die Verwendung von natürlichem Hexenol (IIa), sog. „Blätteralkohol“, der aus den Nachläufen von japanischem Pfefferminzöl (dort als Phenyllessigester) durch Verseifung erhalten wurde, ermöglichte mehreren Autoren<sup>7-9)</sup> die Partialsynthese von Ia.

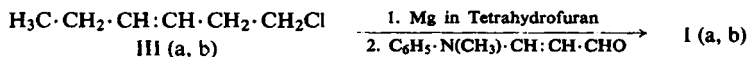
Die erste Totalsynthese gelang F. SONDHEIMER<sup>10)</sup> aus Dipropargyl über Octadiin-(1.5), dessen Magnesiumverbindung mit Orthoameisensäure-äthylester Nona-diin-(2.6)-al-(1)-diäthylacetal lieferte. Nach katalytischer Teilhydrierung zum *cis,cis*-Nonadien-(2.6)-al-(1)-diäthylacetal ergab die saure Hydrolyse den reinen Aldehyd Ia. Die Stabilität der *cis*- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde des Typs  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{CHO} \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$  scheint sehr gering zu sein, denn der gleiche Autor<sup>11)</sup> konnte zeigen, daß die Hydrolyse von *cis*-Crotonaldehyd-diäthylacetal ausschließlich zum bekannten *trans*-Crotonaldehyd führt. Von den theoretisch zu fordernden 4 Stereoisomeren der Formel I braucht daher nur die Existenz von Ia und Ib diskutiert zu werden.

Im folgenden wird die Synthese der beiden stereoisomeren Nonadienale Ia und Ib, ausgehend von den Hexenolen IIa und IIb, beschrieben.



*cis*-Hexen-(3)-ol-(1) (IIa), der sog. „Blätteralkohol“, wurde nach der einfachen und eleganten Synthese von F. SONDHEIMER<sup>12)</sup> dargestellt. Zur Gewinnung des *trans*-Hexen-(3)-ols-(1) (IIb) wurde nach S. E. BOXER und R. P. LINSTEAD<sup>13)</sup> Malonsäure mit *n*-Butyraldehyd in Triäthanolamin kondensiert, wobei fast ausschließlich *trans*-Hexen-(3)-säure-(1) entsteht. Diese wurde als Äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther praktisch quantitativ zu IIb reduziert.

Die beiden Hexenole IIa und IIb ließen sich in bekannter Weise mit Thionylchlorid in Pyridin in ihre Chlorwasserstoffsäureester IIIa und IIIb überführen. Da sich diese Verbindungen nicht ohne weiteres in Äther grignardieren lassen<sup>6)</sup>, wurden die Erfahrungen von H. NORMANT<sup>14)</sup> und amerikanischen Autoren<sup>15)</sup> über die Darstellung von Vinylmagnesiumverbindungen mit Erfolg genutzt und die beiden stereoisomeren Hexenylchloride IIIa und IIIb in Tetrahydrofuran in ihre Magnesiumverbindungen verwandelt. Diese konnten dann mit 1-[*N*-Methyl-anilino]-propen-(1)-al-(3) in 71–75-proz. Ausbeute (bez. auf eingesetztes Halogenid) zu den gewünschten Nonadienalen Ia und Ib umgesetzt werden.



Die Eigenschaften von Ia und aller seiner dargestellten Derivate stimmen mit den Literaturangaben für das reine Naturprodukt völlig überein. In der Verbindung Ib

<sup>8)</sup> L. RUZICKA, H. SCHINZ und B.-P. SUSZ, *Helv. chim. Acta* **27**, 1561 [1944].

<sup>9)</sup> S. TAKEI und M. ONO, *J. agric. chem. Soc. Japan Bull.*, Kyoto Univ. **14**, [1938]; zit. nach C. **1938** II, 3696.

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 4040 [1952].

<sup>11)</sup> J. C. LUNT und F. SONDHEIMER, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 3361; R. A. RAPHAEL und F. SONDHEIMER, ebenda **1951**, 2693.

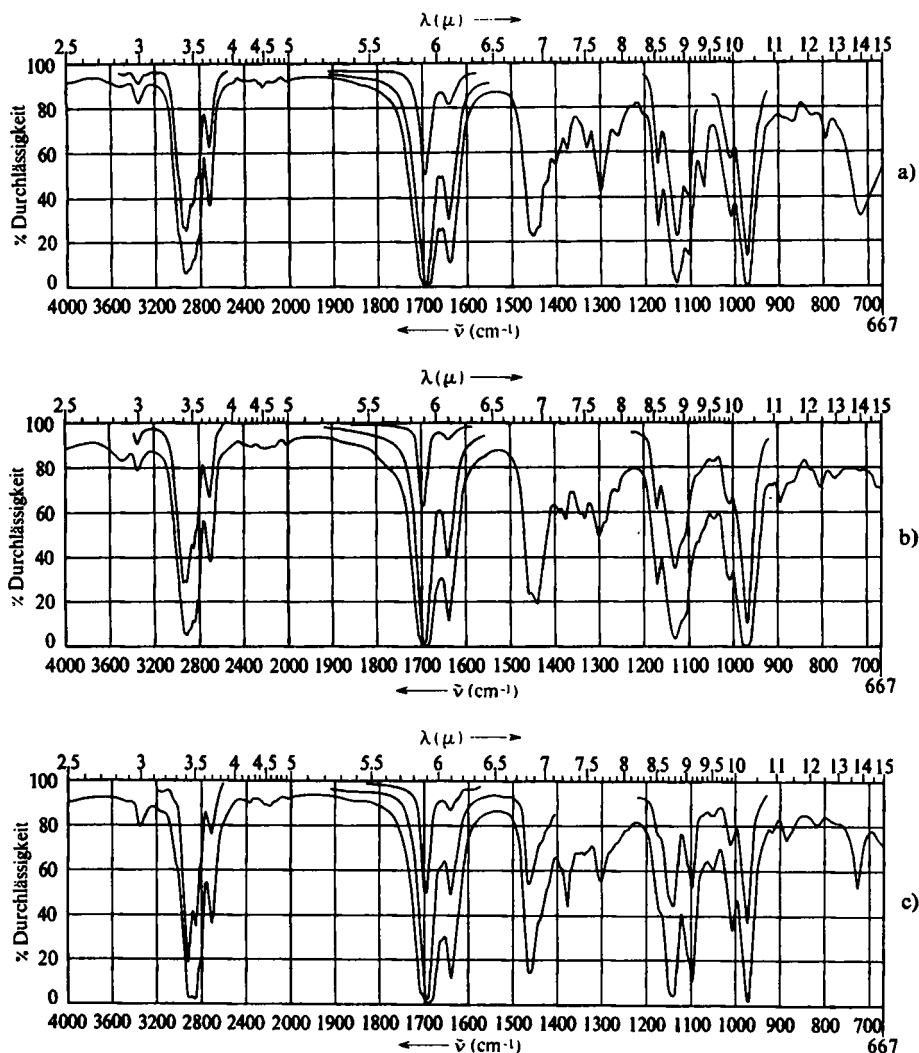
<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] **1950**, 877.

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] **1931**, 740.

<sup>14)</sup> H. NORMANT und Mitarbb., *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **242**, 202 [1957], und frühere Arbeiten in *Bull. Soc. chim. France* etc.

<sup>15)</sup> H. E. RAMSDEN, J. R. LEEBRICK, S. D. ROSENBERG u. a., *J. org. Chemistry* **22**, 1602 [1957].

haben wir erstmals die reine *trans,trans*-Verbindung in Händen, kenntlich an den scharfen und hohen Schmelzpunkten seiner Derivate. Misch-Schmelzpunkte entsprechender Derivate von Ia und Ib zeigen nämlich keine deutlichen Depressionen,



IR-Spektren (reine Substanzen als Film) von a) *trans,cis*-Nonadien-(2.6)-al-(1) (Ia),  
b) *trans,trans*-Nonadien-(2.6)-al-(1) (Ib), c) *trans*-Nonen-(2)-al-(1)

sondern liegen unscharf zwischen denen der reinen Verbindungen. Zum Vergleich wurde außerdem noch Nonen-(2)-al-(1) aus n-Hexylbromid synthetisiert.

Die IR-Spektren der reinen unverdünnten drei C<sub>9</sub>-Aldehyde zeigen untereinander viele Gemeinsamkeiten. So finden sich bei allen drei Aldehyden folgende scharfe Absorptionsbanden (Abbild.):

Die C—H-Valenzschwingung der Aldehydgruppe bei  $\sim 2720/\text{cm}$ , die C=O-Valenzschwingung, durch Konjugation mit der benachbarten Doppelbindung nur schwach in den langwelligeren Bereich verschoben, bei  $\sim 1695/\text{cm}$  und die —C=C-Valenzschwingung in Konjugation mit dem Aldehydcarbonyl bei  $\sim 1640/\text{cm}$ . Die typische „out of plane“-Schwingung von *cis*-Olefinen zeigt nur Aldehyd Ia bei  $\sim 718/\text{cm}$ , sie fehlt erwartungsgemäß bei der *trans*-Verbindung Ib. Als Folge von mehr als 4 CH<sub>2</sub>-Gruppen in einer Kette — hier 5 — tritt im Spektrum von Nonen-(2)-al-(1) eine Absorption durch „rocking“-Schwingung bei  $\sim 727/\text{cm}$  auf. Auch sonst zeigt die Feinstruktur der drei Spektren charakteristische Unterschiede.

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln und Förderung sei Herrn Prof. Dr. St. GOLDSCHMIDT an dieser Stelle aufrichtig gedankt, ebenso Herrn Dr. E. BIEKERT am Max-Planck-Institut für Biochemie für die Freundlichkeit, die IR-Spektren zu deuten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE <sup>16)</sup>

*Hexin-(3)-ol-(1)*: Nach SONDHEIMER <sup>10)</sup> konnten aus  $2 \times 40$  g Na-Metall, Acetylen, 250 g Äthyljodid und 141 g Äthylenoxyd in flüssigem Ammoniak 80 g des Alkohols (51 % d. Th.) nach zweimaliger, sorgfältiger Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne gewonnen werden. Sdp.<sub>12</sub> 63—64°;  $n_D^{25}$  1.4554 (Lit. <sup>10)</sup>; Sdp.<sub>23</sub> 73.5—74.5°;  $n_D^{17}$  1.4579).

*cis-Hexen-(3)-ol-(1)*, sog. „Blätteralkohol“ (IIa): In Abänderung der Originalvorschrift <sup>10)</sup> wurde die Lösung von 44 g *Hexin-(3)-ol-(1)* in 200 ccm Methanol mit ca. 5 g aktivem Raney-Nickel  $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt, davon abfiltriert und nach Zugabe von 2.5 g Lindlar-Katalysator (5 % Pd enthaltend) unter gelegentlichem Kühlen mit Eiswasser hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff (ca. 1100 ccm H<sub>2</sub>, 10°/710 Torr = 0.99 Mol) kam die Wasserstoffaufnahme praktisch zum Stillstand. Nach Fraktionierung über eine kleine Kolonne wurden 40 g (90 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch nach grünen Blättern erhalten; Sdp.<sub>11</sub> 59—59.5°;  $n_D^{25}$  1.4408 (Lit. <sup>10)</sup>; Sdp.<sub>765</sub> 156—157°, Sdp.<sub>29</sub> 74—75°;  $n_D^{17}$  1.4430).

*trans-Hexen-(3)-säure-(1)* (in Anlehnung an BOXER und LINSTEAD <sup>13)</sup>): 150 g techn. Tri-äthanolamin wurden mit 122 g (aus Essigester-Petroläther umkristallisierter) *Malonsäure* unter Kühlung verrührt, dann 85 g frisch destillierter *Butyraldehyd* zugegeben, gut durchgeschüttelt, mehrere Stdn. stengelassen (CO<sub>2</sub>-Entwicklung) und noch 8 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch schied beim Einrühren in 1.2 l 2*n* HCl sofort ein schwach gelb gefärbtes Öl aus, das abgetrennt und mit den äther. Auszügen —  $4 \times$  je 100 ccm Äther — der wäßr. Phase vereinigt wurde. Aus der Ätherlösung konnte die Säure durch Ausschütteln mit 10-proz. wäßr. Natriumcarbonatlösung in zahlreichen 100-ccm-Portionen (bis zum Ende der CO<sub>2</sub>-Entwicklung und deutlich alkalischer Reaktion des letzten Extraktes) herausgelöst werden. Die wäßr. Salzlösung wurde zur Entfernung von Verunreinigungen noch 2mal mit Äther gewaschen und die Hexensäure durch Ansäuern mit genügend 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kongosauer) freigesetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers aus der mit CaCl<sub>2</sub> scharf getrockneten Lösung ging die reine Säure über eine Vigreux-Kolonne bei Sdp.<sub>12</sub> 104—107° über;  $n_D^{25}$  1.4385 (Lit. <sup>13)</sup>;  $n_D^{17}$  1.4402). Ausb. 62—70 g (46 bis 52 % d. Th.).

Zur Darstellung des *trans-Hexen-(3)-säure-(1)-äthylesters* wurden 60 g der freien Säure 5 Stdn. mit 250 ccm absol. Alkohol in Gegenwart von 5 g  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure gekocht. Nach Abdestillieren von ca. 180 ccm Alkohol unter vermindertem Druck (Badtemp. ca. 50°)

<sup>16)</sup> Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. RICHTER, München-Obermenzing, durchgeführt.

goß man den restlichen Kolbeninhalt in 300 ccm Wasser und nahm den abgeschiedenen Ester in Äther auf. Durch Waschen mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser wurde die äther. Esterlösung von Säurespuren befreit, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert. Über eine Vigreux-Kolonnen wurden 67 g (90 % d. Th.) des Esters, Sdp.<sub>12</sub> 63–64°,  $n_D^{24}$  1.4233, erhalten.

Zum Vergleich wurde durch Kondensation der Malonsäure mit Butyraldehyd in Pyridin-Piperidin die *trans*-Hexen-(2)-säure (I) und daraus deren Äthylester dargestellt: Sdp.<sub>12</sub> 58 bis 59°;  $n_D^{24}$  1.4313.

*trans*-Hexen-(3)-ol-(1) (IIb): 66 g des Äthylesters in 150 ccm absol. Äther ließ man langsam unter Rühren zu einer Suspension von 10 g  $\text{LiAlH}_4$  in 350 ccm Äther zutropfen (die  $\text{LiAlH}_4$ -Suspension soll zumindest 10 Min. vor der ersten Zugabe von äther. Esterlösung bereit sein). Die Zugabe erfolgte in dem Maße, daß die Mischung stets in gelindem Sieden blieb; zuletzt wurde das etwas zäh gewordene Reaktionsgemisch schwach erwärmt. Überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  im Gemisch wurde durch Zugabe von 40 ccm Essigester in einem Schuß zersetzt. Zur Zerlegung des nun sehr zähe gewordenen Gemisches von organischen Aluminiumverbindungen fügte man zunächst unter Außenkühlung in langsamer Tropfenfolge, dann rascher, insgesamt 400 ccm 2*N* HCl. Die organische Phase des klar gewordenen Kolbeninhaltes wurde abgetrennt, mit Wasser und wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Über eine Vigreux-Kolonnen destillierten nach Verdampfen des Äthers, Essigesters und Spuren Äthanol 46.5 g (98 % d. Th.) eines einheitlichen Produktes. Sdp.<sub>12</sub> 61–62°;  $n_D^{21.5}$  1.4370 (Lit.<sup>6)</sup>; Sdp.<sub>13</sub> 62–63°;  $n_D^{20}$  1.4368).

Die Alkohole IIa und IIb wurden nach L. RUZICKA<sup>6)</sup> mit Thionylchlorid und Pyridin (in etwas Chloroform) in ihre Chlorwasserstoffsäureester übergeführt. 1-Chlor-*cis*-hexen-(3) (IIIa): Sdp.<sub>60</sub> 61–61.5°, Sdp.<sub>11</sub> 29°, Ausb. 65 % d. Th.; 1-Chlor-*trans*-hexen-(3) (IIIb): Sdp.<sub>62</sub> 63°, Ausb. 73 % d. Th.

*trans,cis*-Nonadien-(2.6)-al-(1) (Ia): Unter völligem Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren gab man zu 3.5 g feinen Mg-Spänen (Merck) in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran bei 40–50° tropfenweise 11.8 g (0.1 Mol) IIIa in 20 ccm Tetrahydrofuran. Ein sicheres und sofortiges Anspringen der Reaktion – kenntlich an einer schwachen Graufärbung der Mischung – konnte durch vorherige Zugabe von 3–4 Tropfen Äthylbromid zum Kolbeninhalt erzielt werden. Die Zutropfgeschwindigkeit der Halogenidlösung wurde so geregelt, daß die Reaktion gleichmäßig in Gang blieb und die Innentemperatur durch schwache Außen-erwärmung auf ca. 40–50° gehalten wurde (Dauer ca. 1–1½ Stdn.). Zuletzt erhitze man noch ½ Stde. bis zum beginnenden Sieden der Mischung auf 60–70°. Die eigentliche Umsetzung erfolgte durch tropfenweise Zugabe der frisch bereiteten, durch etwas Glaswolle filtrierten Hexenyl-magnesiumchlorid-Lösung zur Lösung von 32 g (0.2 Mol) 1-[*N*-Methylanilino]-propen-(1)-al-(3) in einem Gemisch von 150 ccm absol. Benzol und 80 ccm absol. Äther unter lebhaftem Rühren und Außenkühlung mit Eis/ $\text{N}_2\text{Cl}$ . Fast augenblicklich schied sich die Additionsverbindung in schwach gelblichen Flocken aus und bildete am Ende des Zutropfens einen Brei. Es wurde noch ½ Stde. ohne Kühlung weitergerührt, dann nach vorheriger erneuter Außenkühlung mit Eis/ $\text{NaCl}$  das Reaktionsgemisch durch Zutropfen von 200 ccm *n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt, wobei alle festen Partikel in Lösung gingen. Nach Abtrennen der eigentümlich zart hellvioletten, wäßr. Schicht wurde die schwach gelbliche organische Lösung des stark riechenden Aldehyds nacheinander 3 mal mit wenigen ccm 2*N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 mal mit Wasser und mit wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Auch die wäßr. saure Schicht ätherte man noch 3 mal aus, behandelte die vereinigten Extrakte wie die Hauptlösung und fügte sie zu dieser. Äther, Benzol und entstandene flüchtige Nebenprodukte wurden aus der über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Aldehydlösung über eine Vigreux-Kolonnen am Wasserbad entfernt, zuletzt unter schwach vermindertem Druck. Bei Sdp.<sub>11</sub> 87–92° gingen 10.4 g (75 %

d. Th.) des rohen Aldehyds über. Der größte Teil des nicht umgesetzten *N*-Methylanilino-propenals befand sich dann noch im Destillationskolben und konnte durch Hochvakuum-Destillation zurückgewonnen werden. *Ia* siedet nach nochmaliger Destillation bei 88–88.5°/11 Torr;  $n_D^{20}$  1.4732 (Lit.: Sdp.<sub>12</sub> 89–90°<sup>6</sup>);  $n_D^{24}$  1.4700<sup>8</sup>); Sdp.<sub>10</sub> 88°,  $n_D^{21}$  1.4710<sup>10</sup>).

**Semicarbazon:** Aus Benzol/Petroläther und wäbr. Methanol in silbrig glänzenden, weißen Blättchen, Schmp. 156–157° (Lit.: 155–156°<sup>4</sup>), 157.5°<sup>9</sup>), 157–158°<sup>8</sup>), 156–157°<sup>10</sup>).

$C_{10}H_{17}N_3O$  (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 Gef. C 61.81 H 9.04 N 21.58

***p*-Nitro-phenylhydrazon:** Aus *n*-Hexan und wäbr. Methanol orangegelbe feine Nadeln und Sterne, Schmp. 97–98° (Lit.<sup>10</sup>): 97.5–98.5°).

$C_{15}H_{19}N_3O_2$  (273.3) Ber. C 65.91 H 7.01 N 15.38 Gef. C 65.99 H 7.27 N 15.51

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Aus Methanol schöne, rote Nadeln, Schmp. 112–113° (Lit.: 113°<sup>9</sup>), 112–113°<sup>10</sup>).

$C_{15}H_{18}N_4O_4$  (318.3) Ber. C 56.59 H 5.70 N 17.60 Gef. C 56.80 H 5.98 N 17.63

***trans,trans*-Nonadien-(2.6)-al-(1):** In genau gleicher Weise wie *Ia* wurde sein Isomeres *Ib* aus *1*-Chlor-hexen-(3) (III b) dargestellt. Es destillierten 9.8–9.9 g des Aldehyds (71–72 % d. Th.) bei Sdp.<sub>11</sub> 86–90° über. Nach nochmaliger Destillation, Sdp.<sub>10</sub> 88–89°;  $n_D^{21}$  1.4689 (Lit.<sup>8</sup>):  $n_D^{24}$  1.4642).

**Semicarbazon:** Aus Benzol + Spur Äthanol und wäbr. Methanol in silbriggänzenden, weißen Blättern, Schmp. 167–168° (Lit.: 162–164°<sup>8</sup>), 160–161°<sup>7</sup>).

$C_{10}H_{17}N_3O$  (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 Gef. C 61.40 H 9.01 N 21.39

***p*-Nitro-phenylhydrazon:** Orangegelbe, glänzende Blättchen oder verfilzte Nadeln (aus wäbr. Methanol), Schmp. 111°.

$C_{15}H_{19}N_3O_2$  (273.3) Ber. C 65.91 H 7.01 N 15.38 Gef. C 65.96 H 7.03 N 15.18

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Leuchtend ziegelrote Blättchen (aus Äthanol oder Methanol), Schmp. 137°.

$C_{15}H_{18}N_4O_4$  (318.3) Ber. C 56.59 H 5.70 N 17.60 Gef. C 56.86 H 5.78 N 17.35

**Pelargonaldehyd-semicarbazon (Nonanal-semicarbazon):** Durch Hydrierung von *Ib*-Semicarbazon in Methanollösung in Gegenwart von Pd-Tierkohle (5-proz.) mit 2 Moll. H<sub>2</sub>. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan und wäbr. Methanol wurden ca. 80 % d. Th. der Verbindung in weißen glänzenden Nadeln und Büscheln, Schmp. 97–98°, erhalten. Misch-Schmp. mit einer authent. Probe des Semicarbazons 97–98° (Lit.<sup>17</sup>): 100°).

$C_{10}H_{21}N_3O$  (199.3) Ber. C 60.26 H 10.62 Gef. C 60.50 H 10.70

**Pelargonaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon:** Aus dem Semicarbazon durch Einwirkung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Äthanol/Phosphorsäure. Aus wäbr. Methanol tiefgelbe Nadeln, Schmp. 106–107° (Lit.<sup>17</sup>): 100°).

$C_{15}H_{22}N_4O_4$  (322.4) Ber. N 17.34 Gef. N 17.35

**Nonen-(2)-al-(1):** Die Umsetzung einer *Hexylmagnesiumbromid*-Lösung aus 33 g *n*-Hexylbromid (0.2 Mol) und 5 g Mg-Spänen in insgesamt 60 ccm Äther mit 60 g *N*-Methylanilino-propenal in 150 ccm Benzol und 50 ccm Äther ergab 13 g des Aldehyds (46.5 % d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 87–91°; nach nochmaliger Fraktionierung, Sdp.<sub>10</sub> 89.5°;  $n_D^{20}$  1.4522 (Lit.<sup>18</sup>): Sdp.<sub>12</sub> 98–100°;  $n_D^{27}$  1.4240).

**Semicarbazon:** Aus Benzol und wäbr. Methanol weiße glänzende Blättchen, Schmp. 164 bis 165° (Lit.<sup>18</sup>): 167°).

$C_{10}H_{19}N_3O$  (197.3) Ber. C 60.88 H 9.71 N 21.30 Gef. C 60.86 H 9.56 N 21.14

<sup>17</sup>) J. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 57, 858 [1935].

<sup>18</sup>) P. Z. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. 79, 889 [1957].

*p*-Nitro-phenylhydrazon: Aus *n*-Hexan (schwer löslich) und wäbr. Methanol feine goldgelb schillernde Blättchen, Schmp. 106.5—107.5°.

$C_{15}H_{21}N_3O$  (275.3) Ber. C 65.43 H 7.69 N 15.26 Gef. C 65.58 H 7.81 N 15.08

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Methanol ziegelrote glänzende Nadeln, Schmp. 124 bis 125° (Lit.<sup>18)</sup>: 127°).

$C_{15}H_{20}N_4O_4$  (320.3) Ber. C 56.24 H 6.29 N 17.50 Gef. C 56.44 H 6.20 N 17.28

JOSEF NICKL

## Die Friedel-Crafts-Reaktion von Resorcin-carbonsäure-(4)-methylester mit $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäurechlorid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 12. Januar 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die Umsetzung von Resorcin-carbonsäure-(4)-methylester mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäurechlorid nach der Methode von FRIEDEL und CRAFTS liefert hauptsächlich zwei Reaktionsprodukte, den 7-Hydroxy- und den 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-chromanon-(4)-carbonsäure-(6)-methylester (VIa und IIa). Die Konstitution der beiden Verbindungen wird bewiesen. Die daraus erhaltenen Carbonsäuren liefern nach Reduktion mit Natriumborhydrid und Wasserabspaltung in vorzüglicher Ausbeute die 7-Hydroxy- und die 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-[1,2-chromen]-carbonsäuren-(6) (IX und I).

Vor kurzem wurde die Synthese von  $\beta$ -Tubasäure (I) beschrieben<sup>1)</sup>. Die geringe Ausbeute, mit der diese Verbindung aus Resorcin-carbonsäure-(4)-methylester und 2-Methyl-butan-(3)-ol-(2) erhalten worden war, gab Veranlassung, nach einer besseren Synthesemöglichkeit zu suchen. Hierzu schien es am vorteilhaftesten, von der 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-chromanon-(4)-carbonsäure-(6) (IIb) auszugehen. Diese sollte durch Reduktion zum entsprechenden Chromanol und durch Wasserabspaltung in  $\beta$ -Tubasäure übergeführt werden<sup>2)</sup>. Somit ergab sich als erste Aufgabe die Synthese der bisher nicht bekannten Verbindung IIb.

2,2-Dimethyl-chromanone-(4) erhält man durch Friedel-Crafts-Acylierung von Phenolen mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäurechlorid (IV)<sup>3)</sup>. Aus *Resorcin* (IIIc) entsteht auf diese Weise das ungesättigte Keton Vc, welches unter den anzuwendenden Reaktionsbedingungen nicht faßbar ist und zum 7-Hydroxy-2,2-dimethyl-chromanon-(4) (VIc)<sup>4)</sup> cyclisiert wird. Um im Resorcin den Acylrest in *o,o*-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen einführen zu kön-

<sup>1)</sup> J. NICKL, Chem. Ber. **91**, 1372 [1958].

<sup>2)</sup> Diese Methode war schon, z. B. zur Synthese des Lapachenols, angewandt worden, R. LIVINGSTONE und R. B. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3701.

<sup>3)</sup> K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **421**, 12, 91 [1920].

<sup>4)</sup> W. BRIDGE, A. CROCKER, T. CUBIN und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1532; H. OFFE und W. BARKOW, Chem. Ber. **80**, 458 [1947].