

Phenylfluoron ist aber viel schwächer farbig als die roten zugehörigen Salze.

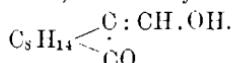
Es liegt diesem Körper, wie allen Phenolphthaleinen und Fluoresceinen als Chromogen das Fuchson zugrunde. Damit stimmt die Beobachtung von R. Meyer über die Übereinstimmung der Spektralkurven von Fluoresceinen und Phthaleinen. Seine Farbe entspricht der, die man von einem »Fuchson-oxyd« erwarten sollte.

88. F W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weiterer Abbau des Eksantalals; Enolisierung der Aldehyde durch Überführung in die zugehörigen ungesättigten Ester; über *enol-Phenylacetaldehyd-monoacetat*.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Februar 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich Ketone und Aldehyde in die Enolform umwandeln lassen, resp. in der Enolform reagieren. Wir kennen demnach sowohl Ketone und Aldehyde in freiem Zustande in dieser Form, wonach das Sauerstoffatom doppelt gebunden auftritt, als auch in der tautomeren Enolform, wo der zweiseitig an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff eine Valenz vom Kohlenstoffatom abtrennt und sie mit Wasserstoff absättigt, also in die Hydroxylform übergeht; alsdann muß ein ungesättigter Alkohol entstehen. Die Enolform der Ketone stellt demnach ungesättigte, tertiäre Alkohole, die Enolform der Aldehyde ungesättigte sekundäre Alkohole dar; die Enolformen der Aldehyde lassen sich auch als substituierte Vinylalkohole auffassen. In freiem Zustande jedoch sind die Enolformen der Ketone und Aldehyde immerhin selten; ich zeigte, daß der Buccocampher, $C_{10}H_{16}O_2$, ein derartiges Keto-Enol ist, also gleichzeitig ein Keton und ungesättigter tertiärer Alkohol. Als klassisches Beispiel für die Aldehyde in Enolform werden immer die Oxymethylenverbindungen Claisens angesehen, z. B. Oxymethylen-campher



Häufiger sind Derivate der Enolform der Ketone bekannt; ich erinnere an die Arbeiten v. Pechmanns, an die Ester der Enolform der cyclischen Ketone, z. B. des Buccocamphers, des Menthons¹⁾ usw. Ich erhielt s. Zt. die Ester des Buccocamphers durch Kochen

¹⁾ Vergl. Mannich und Häne, diese Berichte **41**, 564 [1908].

sowohl der Ketoform als auch Enolform mit Säuren resp. deren Anhydriden. Scheiden wir die Claisenschen Oxymethylenverbindungen aus, die die Enolform zweifellos dem in der Nachbarschaft stehenden Ketosauerstoff zu verdanken haben, so wissen wir von der freien Enolform der Aldehyde so gut wie gar nichts, ebenso wenig von ihren Derivaten. Dies ist um so mehr zu bedauern, als z. B. die Ester dieser ungesättigten Alkohole, deren Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das mit einer doppelten Bindung an einen benachbarten Kohlenstoff gekettet ist, Licht verbreiten würde auch über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der freien Alkohole.

Gelegentlich meiner Arbeiten über die Bestandteile ätherischer Öle begegnete ich häufig sogenannten anormalen Reaktionen der Aldehyde; während z. B. die Oxydation der sekundären Alkohole zu Ketonen mit Chromsäure in Eisessiglösung ziemlich glatt verläuft und gute Ausbeuten liefert, hat man bei dieser Darstellung der Aldehyde Schwierigkeiten, indem neben den Aldehyden immer höher siedende Produkte entstehen. Da man nämlich zum Schluß der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmen muß, so erscheint es mir nach meinen jetzigen Erfahrungen zweifellos, daß der Eisessig bei dieser erhöhten Temperatur auf den primär entstandenen Aldehyd einwirkt und, wie wir gleich sehen werden, esterartige Verbindungen entstehen. Ferner treten bei dieser Oxydation immer geringe Mengen von kohlenstoffärmeren Oxydationsprodukten auf. Hier muß die Umwandlung der Aldehydformen in Vinylalkoholformen eine Rolle spielen; auf demselben Umstand scheint mir die ganze Polymerisations- und Kondensationsfähigkeit der Aldehyde zu beruhen. In einem anderen Falle wollte ich β -Tetrahydronaphthoesäurealdehyd nach Perkin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die der Zimtsäure entsprechende Säure überführen; dies gelang aber auch nicht spurenweise, sondern es bildeten sich dabei immer höher als der Aldehyd siedende Produkte, deren Untersuchung aber damals liegen blieb. Als ich alsdann späterhin aus dem Santol, $C_{15}H_{24}O$, einen gesättigten Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ durch Oxydation mit Ozon abspaltete, mußten Mittel und Wege gefunden werden, diesen Aldehyd weiter abzubauen; aus gewissen Eigenschaften schloß ich, daß die Aldehydgruppe wahrscheinlich an einen Kern gebunden war; es mußte nun zunächst festgestellt werden, ob dieses Kern-Kohlenstoffatom, das die Aldehydgruppe trägt, noch ein Wasserstoffatom besitzt. Aus diesem Grunde versuchte ich den Aldehyd $C_{10}H_{15} \cdot CHO$ in die Vinylform $C_{10}H_{14} \cdot CH \cdot OH$ zu isomerisieren; es gelang mir dies spielend leicht durch Kochen des Aldehyds, z. B. in Eisessig resp. Essigsäureanhydrid oder anderen organischen Säuren oder deren Anhydriden am Rückflußkübler: ich erhielt das Monoacetat

des substituierten Vinylalkohols, also die Verbindung $C_{10}H_{14}:CH.O.CO.CH_3$. Mit der Bildung dieser Verbindung war aber bewiesen, daß das benachbarte Kern-Kohlenstoffatom, an das die Aldehydgruppe gebunden ist, noch ein Wasserstoffatom trägt; andererseits konnte ich nunmehr durch Oxydation dieses Esters ein Kohlenstoffatom abspalten und wahrscheinlich zu einem Keton $C_{10}H_{14}O$ gelangen (vergl. unten).

Durchmustern wir die Literatur über die Einwirkung der Säuren resp. der Anhydride auf Aldehyde, so ist bekannt, daß viele Aldehyde Diacetate bilden, oder nach Perkin ungesättigte Säuren liefern, indem sich die Elemente der Essigsäure mit der CHO-Gruppe verkuppeln. So konnte man einerseits das Diacetat des Acetaldehyds, des Valerals, des Benzaldehyds, des Zimtaldehyds usw., andererseits die Bildung der Zimtsäure aus Benzaldehyd bewerkstelligen. Von einer Isomerisierung in die Vinylalkohol-Form ist hierbei nirgends die Rede; es konnte nun in der Tat in den meisten Fällen auch keine Tautomerisierung eintreten, da sich mit Ausschluß der aliphatischen Reihe in den hauptsächlich zur Verfügung stehenden Aldehyden in der Nachbarschaft der Aldehydgruppe kein Wasserstoffatom befindet. Meine oben angegebene Beobachtung gelegentlich der Isomerisierung des Eksantalals ließ in mir die Frage entstehen, ob nicht alle Aldehyde, die ein labiles Wasserstoffatom benachbart haben, befähigt sind, Monoester zu bilden, wobei also die Aldehydform in die Vinylform übergeht. Es hat sich nun in der Tat herausgestellt, daß alle derartigen Aldehyde mehr oder weniger leicht bei der Behandlung mit Säuren oder deren Anhydriden ungesättigte Monoacetate der Enolform bilden. Aus der Reihe der von mir in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen teile ich die Resultate mit, die mit dem Eksantalal und Phenylacetataldehyd erzielt wurden.

Tricyclisches *enol*-Eksantalal-Monoacetat,
 $C_{10}H_{14}:CH.O.CO.CH_3$ (Dehydro-Eksantalolacetat).

Als Bezeichnung dieser neuen Klasse von Verbindungen aus den Aldehyden setzt man am besten vor den Namen des Aldehyds die Bezeichnung »*enol*« und fügt ferner zum Unterschiede von den Diacetaten die Bezeichnung Monoacetat hinzu. Man kann diese Ester auch auffassen als die Ester der Dehydroalkohole, die zu den Aldehyden gehören.

Das Eksantalal¹⁾ wurde aus dem »Santalol«, das in der Hauptsache aus einem tricyclischen Alkohol $C_{15}H_{24}O$ besteht, durch Oxydation mit Ozon dargestellt; der auf diese Weise gewonnene Roh-Aldehyd wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt und zeigt Sdp. 10.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1488 [1908], vergleiche auch die weitere Literatur.

= 112—113°, $d_{20} = 0.987$, $n_D = 1.4881$, drehte im 100-mm-Rohr ca. 12° nach rechts. Das Eksantalal muß seiner Molekularrefraktion nach ein gesättigter tricyclischer Aldehyd sein. Tricyclische Verbindungen haben wir selbst in der Terpenchemie nur wenige; ich erinnere an die Teresantalsäure und ihre Derivate; der primäre tricyclische Alkohol Teresantalol, $C_{10}H_{16}O$, zeigt $Sdp_9 = 95—96^\circ$, das Acetat $d_{20} = 1.019$; also dürfte dem Alkohol $d_{20} = \text{ca. } 1.0$ ca. zukommen. Der hohe Siedepunkt des Eksantalals und seiner Derivate zwingt uns dazu, anzunehmen, daß wir es bei diesem Aldehyd nicht mit einem gewöhnlichen Terpenabkömmling (Tanaceton, Pinen, Campher) zu tun haben, sondern wahrscheinlich mit einem hydrierten Naphthalinderivat. Um einen Einblick in seine Konstitution zu erhalten, versuchte ich die CHO-Gruppe abzuspalten. Zu diesem Zweck wurde zunächst das *enol*-Monoacetat dargestellt.

10 g Eksantalal werden mit ca. 20 g Essigsäureanhydrid ca. 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Alsdann gießt man in Wasser, macht mit Soda alkalisch und äthert aus. Der Äther hinterläßt ein Öl, das im Vakuum fraktioniert destilliert wurde.

Nach einem geringen Vorlauf gewinnt man die Hauptfraktion mit folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{10} = 132—135^\circ$, $d_{20} = 1.023$, $n_D = 1.4881$.

0.1012 g Sbst.: 0.2801 g CO_2 , 0.0802 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.74.

Gef. » 75.49, » 8.81.

Ber. für Ester $C_{13}H_{18}O_2$ = 57.11. Gef. M. 58.0.

Der Ester drehte im 100-mm-Rohr 7° 15' links; man erkennt demnach eine Umkehr der Drehung des Eksantalals gegenüber.

Außer dieser Hauptfraktion (ca. 80 %) und dem geringen Vorlauf wurde auch ein geringer Nachlauf von folgenden Eigenschaften erhalten:

$Sdp_{10} = 150—165^\circ$.

0.1209 g Sbst.: 0.3068 g CO_2 , 0.0958 g H_2O .

Diacetat $C_{15}H_{22}O_4$. Ber. C 67.67, H 8.27.

Gef. » 69.21, » 8.80.

Man erkennt danach, daß diesem Diacetat noch Monoacetat beigemengt ist, wonach das Volumgewicht des Diacetats noch etwas größer und der Brechungsexponent noch etwas kleiner sein dürfte.

Obiges Hauptprodukt $C_{13}H_{18}O_2$ wurde nun durch fraktionierte Destillation zu zerlegen versucht, da man eventuell annehmen könnte, daß ein Gemenge von Eksantalal mit Diacetat vorliege; aber der Siedepunkt bleibt konstant, und die einzelnen Teilstoffe zeigen fast die gleichen physikalischen Daten und ergeben auch dieselben Analysen-

zahlen. Außerdem liegt auch der Siedepunkt des Diacetats im allgemeinen ca. 60° und darüber höher als jener des freien Aldehyds. Aus dem Verhalten der Hauptfraktion ist zu folgern, daß in ihr ein Körper $C_{13}H_{18}O_2$ vorliegt. Daß wir es aber andererseits mit einem Ester zu tun haben, ergibt sich aus dem Aufspalten mit Wasser oder verdünnten anorganischen Säuren in der Bombe bei 110°; hierbei entsteht der Aldehyd Eksantalal zurück, daneben konnte Essigsäure nachgewiesen werden.

Was nun die Konstitution des Esters anlangt, so ergibt sie sich einmal aus der Reduktion, dann auch aus dem Abbau durch Oxydation mittels Ozon. Bei der Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol wurde Eksantalol, $C_{11}H_{18}O$, in guter Ausbeute erhalten.

Tricyklisches Nor-Eksantalon, $C_{10}H_{14}O$.

5 g *enol*-Eksantalalmonoacetat, $C_{13}H_{18}O_2$, werden in 5 g Benzol gelöst, ca. 1 g Wasser hinzugesetzt und ein lebhafter Strom von Ozon während 3 Stunden hindurch geleitet. Das Einwirkungsprodukt wird mit Wasserdampf zersetzt, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt ein Öl, das folgende Eigenschaften zeigt:

$Sdp_{10.}$: 101—102° neben wenig Vorlauf und Nachlauf, während das Enolacetat bei 132—135° und das Eksantalal bei 112—113° siedet. Dieser Körper gibt mit Semicarbazid sofort quantitativ einen kristallinischen Niederschlag.

Semicarbazone, $C_{10}H_{14}N_2$.

Schmp. 216°, während das Semicarbazone des Eksantalals bei ca. 156° schmilzt.

0.1411 g Sbst.: 0.3318 g CO_2 , 0.1057 g H_2O .

$C_{11}H_{17}ON_3$. Ber. C 63.77, H 8.21.

Gef. » 64.14, » 8.32.

Hieraus geht hervor, daß die Oxydation mittels Ozon aus dem Ester $C_{10}H_{14}O$ das Keton $C_{10}H_{14}O$, das ich Nor-Eksantalon nenne, entstanden ist. Diese Verbindung, die ich als Keton bezeichne, zeigt ferner $d_{20} = 0.988$, $n_D = 1.485$, $M = 43.51$, während sich für ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{14}O$ $M = 42.92$ berechnet; inaktiv oder nur schwach aktiv.

Nor-Eksantalon-oxim, $C_{10}H_{14}N$.

5 g Nor-Eksantalon werden mit 4 g NH_2OH , HCl und 4.8 g $NaHCO_3$ in Alkohol auf dem Wasserbade ca. 24 Stunden bei 60° digriert; das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther abgesiedet. Das Oxim hinterbleibt als zähflüssiges Öl vom $Sdp_{10.}$ 142—144°; es gibt mit Essigsäureanhydrid ein Acetat.

Nor-Eksantalol, $C_{10}H_{16}O$.

5 g Ketone werden mit 6 g Natrium in Alkohol reduziert.

Eigenschaften des Alkohols: $Sdp_{10.} = 116-118^\circ$.

Aus den soeben gemachten Mitteilungen ergibt sich mit Gewißheit, daß bei der Oxydation des ungesättigten *enol*-Eksantalal-Monoacetate mit Ozon an der Stelle der doppelten Bindung Spaltung eingetreten sein muß. Das entstandene Oxydationsprodukt charakterisiert sich vorläufig als Keton. Demnach müßte das Acetat aufgefaßt werden als $C_9H_{14} > C : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Hieraus ergibt sich aber ferner, daß bei der Behandlung des gesättigten Aldehyds Eksantalal mit Essigsäure resp. Essigsäureanhydrid zunächst die Enolform entsteht, die alsdann acetyliert wird, resp. daß sich zunächst aus dem Aldehyd das Diacetat bildet und aus letzterem Eisessig abgespalten wird. In analoger Weise reagieren mit Eksantalal andere Säuren resp. deren Anhydride oder Chloride. Über die Natur der hierbei entstehenden ungesättigten Ester gibt uns die Oxydation mit Ozon in diesem Falle die beste Aufklärung, da Eksantalal selbst mit Ozon kein Kohlenstoffatom abspaltet, also ein gesättigter Aldehyd ist.

enol-Phenylacetaldehyd-Monoacetat, $C_8H_8 \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$.
(Phenyl-vinylacetat, Dehydro-phenyläthylacetat.)

Als weiteres Beispiel für die verhältnismäßig glatte Überführung der Aldehyde in die zugehörigen ungesättigten Enolester wählte ich zunächst einen Aldehyd, der nicht ein tertiäres Wasserstoffatom benachbart gebunden erhält, sondern eine CH_2 -Gruppe aufweist. Besonders labil scheint mir der Wasserstoff durch die Gegenwart von Phenyl gemacht zu werden; aus diesem Grunde nahm ich den Phenylacetaldehyd. Da in der Literatur die physikalischen Daten dieses Aldehyds sehr verschieden angegeben werden, so bestimmte ich sie der Sicherheit halber nochmals; ich fand $Sdp_{10.} = 85-86^\circ$, $d_{20} = 1.0252$, $n_D = 1.53191$, $M = 36.9$, während sich berechnet für Aldehyd C_8H_8O $\beta = 35.82$, für Alkohol $C_8H_8O \cdot 4 = 36.70$.

10 g Phenylacetaldehyd werden zum Beispiel mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler eine Stunde gekocht. Die Umwandlung ist auch hier eine sehr glatte. Das Reduktionsprodukt wird in Wasser gegossen, alsdann mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Äther abgesiedet. Nach einem geringen Vorlaufe zeigte die Hauptmenge (ca. 80 %) folgende Eigenschaften:

$Sdp_{10.} 119-121^\circ$, $d_{20} = 1.065$, $n_D = 1.5483$, $M = 48.21$. Ber. Ester $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 4 = 46.32$.

0.1182 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.0644 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 73.83, » 6.05.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde aufgeklärt durch die Reduktion und durch die Oxydation mittels Ozon. Bei der Reduktion entstand Phenyl-äthylalkohol; es verlief demnach die Reduktion dieser Ester ähnlich der sonstigen Reduktion der Ester, wobei zwei Alkohole entstehen. Im vorliegenden Falle kann der zweite Alkohol nur Äthylalkohol sein, der aus der Essigsäure gebildet werden muß. Bei der Oxydation der Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ mit Ozon entsteht glatt Benzaldehyd (Sdp₁₀. 63—66°) und Benzoësäure (Schmp. 121°, kombinierter Schmelzpunkt ebenfalls 121°), während Phenylacetaldehyd zeigt Sdp₁₀. 85—86° und Phenylessigsäure einen Schmelzpunkt von 76° hat.

Ferner läßt sich die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ spalten durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten organischen Säuren im Rohr auf 100—110° in Phenylacetaldehyd und Essigsäure. Mit dieser Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ als Phenyl-vinylacetat, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, stimmt auch das starke Inkrement überein, das diese Verbindung besitzt, genau so wie andere Propenylbenzole.

Auf dieselbe Weise, wie die Aldehyde Eksantalal und Phenylacetaldehyd in der Enolform reagieren und ungesättigte Ester bilden, ergaben alle bisher untersuchten Aldehyde, wie Onanthaldehyd, Citral, Citronellal usw. derartige ungesättigte *enol*-Monoester. Vom Citronellal wußte man bisher, daß es bei sehr langer Einwirkung resp. in der Bombe bei hoher Temperatur Isopulegolacetat bildet, also Ringschluß stattfindet. Ich habe nun gefunden, daß diesem Ringschluß die Bildung des Enolacetats vorangeht. Bei den gesättigten aliphatischen Aldehyden hat sich bisher herausgestellt, daß es nötig ist, die Einwirkungsdauer zu verlängern resp. bei höherer Temperatur zu arbeiten, um eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Ergebnisse.

1) Alle bisher untersuchten Aldehyde, welche neben der CHO-Gruppe ein oder mehrere labile Wasserstoffatome besitzen, sind imstande, mit organischen Säuren oder Säureanhydriden in der tautomeren Enolform zu reagieren und ungesättigte Monoester zu bilden.

2) Diese ungesättigten Ester sieden bei den Aldehyden, die ca. 8—12 Kohlenstoffatome aufweisen, ca. 25—30° höher als die Aldehyde; je weniger Kohlenstoffatome das Molekül besitzt, desto höher wird natürlich die Differenz im Siedepunkte werden. Danach werden die freien ungesättigten Enolalkohole etwas höher, als die Aldehyde selbst sieden. Das Volumengewicht der ungesättigten Enolacetate ist höher als das der Aldehyde, und zwar bei den oben angegebenen Beispielen ca. 4 Einheiten in der zweiten Dezimale; danach ist das

Volumengewicht der freien unbekannten Enolalkohole ungefähr 2 Einheiten in der zweiten Dezimale höher, als das der Aldehyde; analoge Regelmäßigkeiten lassen sich bei dem Brechungsexponenten konstatieren, natürlich sind derartige Gesetzmäßigkeiten gewissen Änderungen je nach der Größe und dem Bau des Moleküls unterworfen. Aber diese Regelmäßigkeiten der physikalischen Konstanten geben uns andererseits ein Mittel an die Hand, die auf chemischem Wege geprüfte Konstitution zu bestätigen oder bei nicht stattfindender Übereinstimmung zu revidieren.

3) Die Enolester der Aldehyde gestatten uns ferner, diese Aldehyde durch die Oxydation um die CHO-Gruppe abzubauen, so daß man zu einem um 1 Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyd resp. Keton gelangen kann.

4) Die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde unter Bildung der Enolester zeigt uns, daß bei der Bestimmung der prozentualen Quantität des etwa vorhandenen Alkohols z. B. in ätherischen Ölen die größte Vorsicht zu gebrauchen ist, da bisher sicherlich dieser prozentuale Alkoholgehalt vielfach zu hoch angegeben sein dürfte.

5) Aus den Enolestern lassen sich die Aldehyde durch Verseifung mit Wasser oder ganz verdünnten anorganischen Säuren regenerieren; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen die zu den Aldehyden zugehörigen gesättigten Alkohole, wobei aber immer zum Teil Verharzung auftritt, wie bei dem Freiwerden der Enole, die sich in den meisten Fällen sofort in Aldehyde umwandeln, nicht anders zu erwarten ist.

Berlin, Anfang Februar 1909.

89. A. Kliegl: Neue Bildungsweisen von Acridon.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 2. Februar 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Beobachtungen, die ich beim Fraktionieren und Analysieren von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylmethan gemacht hatte¹⁾), veranlaßten mich, die Zersetzung zu studieren, die *o*-Nitro-diphenylmethan bei höherer Temperatur erleidet. Erhitzt man 10—20 g davon in einer tubulierten, mit Thermometer versehenen Retorte, die höchstens zu ein Drittel gefüllt ist, langsam mit einem Sparbrenner, so tritt gegen 300° eine lebhafte Reaktion ein. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, der durch

¹⁾ Diese Berichte 41, 1847 (1908).