

177. F. W. Semmler:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (über *enol-n-Heptanal* (Önanthaldehyd)-acetat und *enol-n-Octanal*-acetat)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März 1909.)

Nachdem sich herausgestellt hatte¹⁾, daß sich Aldehyde, die ein tertiäres Wasserstoffatom der Aldehydgruppe benachbart enthalten, außerordentlich leicht in die Enolform isomerisieren lassen unter Bildung von Estern, lag es nahe, in dieser Richtung auch Aldehyde zu untersuchen, die neben der Aldehydgruppe eine CH_2 -Gruppe besitzen. Es lag immerhin die Möglichkeit vor, daß die Verschiebung in die Enolform nur bei tertiären Wasserstoffatomen leicht vor sich geht. Aus diesem Grunde war seinerzeit bereits der Phenylacetaldehyd²⁾ in den Kreis der Untersuchung gezogen worden; aber bei diesem Beispiel lag immerhin die Möglichkeit vor, daß die Phenylgruppe die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe besonders beweglich machte. Um die allgemeine Gültigkeit der Veresterung und Enolisierung auch jener Aldehyde nachzuweisen, die der Aldehydgruppe eine CH_2 -Gruppe benachbart haben, griff ich zu Aldehyden der Fettreihe, und zwar zum *n*-Heptanal (Önanthaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) und *n*-Oktanal, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

Gleichzeitig sollen physikalische Daten und chemische Derivate dieser beiden Aldehyde, die z. T. unbekannt sind, Erwähnung finden. Der Önanthaldehyd wurde von Kahlbaum bezogen und zeigte: $\text{Sdp}_{10} = 42-43^\circ$, $d_{20} = 0.8250$, $n_D = 1.41655$. Das Octanal verdankte ich der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co.; es hatte den Siedepunkt bei 9 mm = $60-61^\circ$, $d_{20} = 0.8211$, $n_D = 1.41955$.

enol-n-Heptanal-acetat, $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_4.\text{CH}:\text{CH}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$.

30 g Önanthaldehyd werden mit 45 g Essigsäureanhydrid und ca. 2 g Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht; alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, und der Äther mit Soda bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein Öl, das im Vakuum wiederholt fraktioniert destilliert wurde. Schließlich ergaben sich folgende 3 Hauptfraktionen:

1. $\text{Sdp}_{10} = 42-45^\circ$, besteht hauptsächlich aus Önanthaldehyd,
2. $\text{Sdp}_{10} = 76-79^\circ$,
3. $\text{Sdp}_{10} = 122-124^\circ$.

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte **42**, 584 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 589 [1909].

Fraktion 1 und 3 betragen je 25 %, während die Mittelfraktion 50 % betrug.

Untersuchung der Fraktion 2: Trotzdem diese Fraktion auch mehrfach fraktioniert wurde, blieb der Siedepunkt konstant, auch änderten sich die übrigen physikalischen Daten nicht.

0.1030 g Sbst.: 0.2613 g CO₂, 0.0969 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.23, H 10.26.

Gef. » 69.19, » 10.45.

d₂₀ betrug 0.888, n_D 1.43258, M = gef. 45.6, ber. für Ester C₉H₁₆O₂ : 45.0.

Untersuchung der Fraktion 3: d₂₀ = 0.963, n_D = 1.427. Diese Fraktion besteht der Hauptsache nach aus dem Diacetat, jedoch scheint schon während des Siedens im Vakuum Essigsäureabsplaltung vor sich zu gehen. Kocht man dieses Diacetat am Rückflußkühler 1 Stunde lang, so entstehen große Mengen Essigsäure resp. -anhydrid, indem gleichzeitig Önanthaldehyd resp. enol - Önanthaldehyd - acetat gebildet werden.

Das Semicarbazon des Önanthaldehyds, in der üblichen Weise bereitet, C₇H₁₄:N.NH.CO.NH₂, zeigt den Schmp. 106—107° (aus Methylalkohol umkrystallisiert).

enol-*n*-Octanal-acetat, CH₃.(CH₂)₅.CH:CH.O.CO.CH₃.

6 g Octanal werden mit 9 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; das Reaktionsprodukt wird in der w. o. beim Önanthol angegebenen Weise weiter verarbeitet. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt ein Öl, das durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum getrennt wurde, auch hier ergaben sich 3 Hauptfraktionen.

1. Fraktion: Sdp₁₀ = 60—65°, besteht der Hauptsache nach aus Octanal.

2. Fraktion: Sdp₁₀ = 90—94°, besteht aus enol-*n*-Octanal-acetat,

3. Fraktion: Sdp₁₀ = 133—136° besteht hauptsächlich aus *n*-Octanal-diacetat.

Untersuchung der Fraktion 2: d₂₀ = 0.88, n_D = 1.43256, M = gef. 50.1, ber. für Ester C₁₀H₁₈O₂, ungesättigt 49.6.

0.1037 g Sbst.: 0.2681 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.51, » 10.64.

Untersuchung der Fraktion 3: Daß in dieser Fraktion hauptsächlich das Diacetat vorliegt, ergibt sich aus der Analyse:

0.1089 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

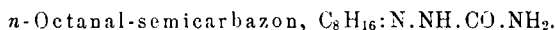
C₁₂H₂₂O₄. Ber. C 62.60, H 9.57.

Gef. » 64.44, » 9.15.

Vergleichen wir mit dieser Analyse den Kohlenstoffgehalt des Monoacetats und des freien Aldehyds, so ist kein Zweifel, daß auch hier wie beim Önanthol eine teilweise Zersetzung während der Destillation vor sich geht.



5 g Octanal werden in wenig Alkohol gelöst, dazu 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4.8 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser gelöst gegeben. Nach 24-stündigem Stehen wird das ganze in Wasser gegossen, wobei sich das Oxim fest ausscheidet. Man äthert am besten aus, siedet den Äther ab und destilliert das Produkt im Vakuum über: $\text{Sdp}_9 = 111-112$, erstarrt und schmilzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 60° .



Das Semicarbazon in der üblichen Weise dargestellt, schmilzt bei 101° .

Die großen Ausbeuten an *enol*-Acetat, sowohl beim Önanthaldehyd als auch beim Octanal beweisen uns, daß die Enolisierung auch bei solchen Aldehyden vor sich geht, die eine CH_2 -Gruppe benachbart enthalten. Demnach dürfte die Veresterung von Aldehyden, die eine CH - oder CH_2 -Gruppe benachbart enthalten, eine ganz allgemeine sein; in vielen Fällen dürfte diese Veresterung leichter vor sich gehen als bei Alkoholen, jedenfalls sich jener der primären Alkohole nähern. Weitere Untersuchungen müssen darüber entscheiden.

Berlin, Mitte März 1909.

178. Hans Meyer und R. Turnau: Zur Kenntnis der Säurechloridbildung.

(Eingegangen am 15. März 1909.)

Im Laufe der letzten Jahre haben sich wiederholt bei der Darstellung von Säurechloriden mittels Thionylchlorid merkwürdige Widersprüche zwischen den Beobachtungen verschiedener Forscher ergeben.

So hatte Hans Meyer¹⁾ beim Behandeln von Dimethyl- und Diäthylmalonsäure mit Thionylchlorid Reaktionsprodukte erhalten, die mit Ammoniak in guter Ausbeute in das entsprechende Säureamid übergeführt werden konnten, also offenbar normale Malonylchloride waren.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 200 [1906].