

695. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 3004) findet sich eine Arbeit von Claus und Trainer, in welcher diese Chemiker auf das verschiedene Verhalten der Phenole dem Acetaldehyd gegenüber aufmerksam machen und nachweisen, dass einige derselben, wie Phenol und α -Naphthol, mit Acetaldehyd und Salzsäure behandelt eigentliche Condensationsproducte

$C_2 H_4 \begin{cases} C_6 H_4 \cdot OH \\ C_6 H_4 \cdot OH \end{cases}$ und $C_2 H_4 \begin{cases} C_{10} H_6 \cdot OH (\alpha) \\ C_{10} H_6 \cdot OH (\alpha) \end{cases}$ liefern, während β -Naphthol unter solchen Bedingungen nur eine acetalartige Verbindung $C_2 H_4 \begin{cases} O \cdot C_{10} H_7 \\ O \cdot C_{10} H_7 \end{cases}$ erzeugt. In diesem directen

Nachweis, dass sich bei derselben Reaction das α -Naphthol wie ein Phenol, das β -Naphthol dagegen wie ein fetter Alkohol verhält, erblicken Claus und Trainer ein gewichtiges Argument für die von dem Ersteren aufgestellte unsymmetrische Naphthalinformel, in welcher die aromatischen Eigenschaften nicht sowohl durch die geschlossene Ringform, als vielmehr durch die diagonale Bindung ihre Erklärung finden.«

Was zunächst das Aethylidendiphenol betrifft, so ist diese Verbindung schon vor 8 Jahren von Fabinyi im hiesigen Laboratorium dargestellt und als Diphenolaethan in diesen Berichten¹⁾ beschrieben worden. Der von Claus und Trainer als gelbgraues Harz beschriebene Körper bildet nach Fabinyi's Angabe weisse, bei 122° schmelzende Blättchen, die sich mit Benzol zu einer schönkrystallisirten Doppelverbindung, $2 C_{14} H_{14} O_2 + C_6 H_6$, vereinigen und durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in ein krystallinisches, bei 152° schmelzendes

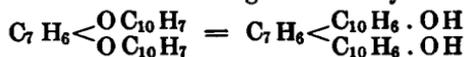
Dibenzoat $C_2 H_4 \begin{cases} C_6 H_4 \cdot O (C_7 H_5 O) \\ C_6 H_4 \cdot O (C_7 H_5 O) \end{cases}$ überführbar sind.

Mit der Einwirkung von Aldehyden auf die beiden Naphtole habe ich mich selbst längere Zeit beschäftigt und die Resultate dieser Arbeit

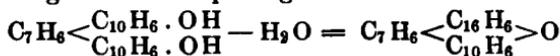
¹⁾ Diese Berichte XI, 283; vergl. auch die Abhandlungen von Jäger, ter Meer und Steiner (diese Berichte VII, 1197, 1201 und XI, 287), die, wie es scheint, wenig bekannt geworden sind, da sie von keinem der Chemiker, die sich später mit diesen Phenolaldehydcondensationen beschäftigt haben, wie Michael, Trzcinski, Bourquin u. s. w., erwähnt werden.

in einer an die Redaction der Annalen eingesandten, wahrscheinlich im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheinenden Abhandlung mitgetheilt. Das α -Naphtol zeigt in seinem Verhalten wenig Bemerkenswerthes; mit Benzaldehyd z. B. verbindet es sich zu einem weissen, pulverigen Condensationsproducte, das sich an der Luft bräunt, in Alkalien leicht löslich ist und in dieser alkalischen Lösung durch Oxydation rasch eine dunkelrothviolette, übrigens wenig beständige Färbung annimmt. Dieser Körper besitzt also ähnliche Eigenschaften wie das Döbner'sche Benzaldiphenol ¹⁾ $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$ und wird sehr wahrscheinlich als ein analog constituirtes Benzaldi- α -naphtol $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot OH (\alpha) \\ C_{10}H_6 \cdot OH (\alpha) \end{matrix}$ anzusprechen sein.

Anders verhält sich das β -Naphtol. Eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von Benzaldehyd und β -Naphtol in Eisessig scheidet, wenn man sie einige Tage bei recht niedriger Temperatur stehen lässt, in grosser Menge einen krystallinischen Körper ab, der, in passender Weise gereinigt, bei 203—205° schmilzt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in wässerigen Alkalien garnicht löslich ist. Zusammensetzung und Eigenschaften des Körpers lassen leicht erkennen, dass hier kein eigentliches Condensationsproduct, sondern ein Benzalglycoldinaphtylacetal $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} O C_{10}H_7 \\ O C_{10}H_7 \end{matrix}$ vorliegt, als welches ich den Körper auch in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben habe. Diese Verbindung ist wenig beständig; mit Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, geht sie unter Wanderung des Aldehydrestes in den Kern



und gleichzeitiger Wasserabspaltung



in das prächtig krystallisirende, gleichfalls alkaliumlösliche, bei 189—190° schmelzende Benzaldinaphtyloxyd ²⁾ über, das sich leicht auch

¹⁾ Diese Berichte XII, 1464.

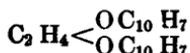
²⁾ Dieses Benzaldinaphtyloxyd $C_7H_6 < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > O$ (β) ist identisch mit dem von Trzcinski aus Benzaldehyd und β -Naphtol dargestellten Condensationsproducte » $C_{68}H_{46}O_3$ «, das sich durch Zusammenritt gleicher Moleküle β -Naphtol und Benzaldehyd nach folgendem Schema bilden soll:



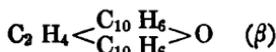
Die Zahlen für beide Verbindungen liegen allerdings nahe zusammen, doch konnte durch quantitative Versuche leicht festgestellt werden, dass nicht, wie Trzcinski meint, ein, sondern zwei Moleküle β -Naphtol mit dem

direct gewinnen lässt, wenn man Benzaldehyd, β -Naphtol und Eisessig mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt oder ohne Zusatz von Condensationsmitteln auf 200° erhitzt.

Ganz ähnlich verhält sich der Acetaldehyd; auch hier kann die Reaction nach Belieben so geleitet werden, das entweder das Aethylidendinaphtylacetal

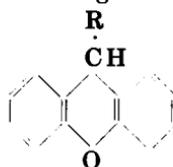


oder das eigentliche Condensationsproduct (Aethyliden- β -Dinaphtyloxyd)



erhalten wird. Beides sind schön krystallisirende, alkaliunlösliche Körper, von denen der erstere bei 200—201°, der letztere bei 173° schmilzt. Die von Claus und Trainer beschriebene, ebenfalls als Dinaphtylacetal angesprochene, aber 40° niedriger schmelzende Verbindung habe ich bei meinen Versuchen nicht beobachtet.

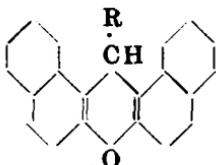
α - und β -Naphtol verhalten sich also in der That insofern verschieden, als das erstere mit Aldehyden alkalilösliche Condensationsproducte $\text{R} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{OH} \end{array} \right.$ bildet, während beim β -Naphtol die Reaction noch einen Schritt weiter geht und alkaliunlösliche innere Anhydride $\text{R} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_{10} \text{H}_6 \\ \text{C}_{10} \text{H}_6 \end{array} \right\rangle \text{O}$ erzeugt werden. Dieser Unterschied dürfte aber weniger auf eine verschiedene Constitution der beiden Phenole wie darauf zurückzuführen sein, dass im ersteren Falle der Aldehydrest in Para-, im letzteren in Orthostellung zu den Phenolhydroxylgruppen tritt. Die Anhydridbildung erklärt sich dann einfach aus der Tendenz, durch Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring



zu bilden, wie ein solcher auch im Diphenylenketonoxyd, Euxanthon u. s. w. angenommen wird und wie er sich immer mit Leichtigkeit zu bilden scheint, wenn zwei Phenolmoleküle durch ein zu beiden Hydroxylgruppen in Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom ver-

Benzaldehyd in Reaction treten. Selbstredend werden auch die Abkömmlinge dieses Körpers, die Nitroverbindung und die »Melinointrisulfosäure« durch andere als die von Trzcinski angenommenen Formeln auszudrücken sein. (Vergl. diese Berichte XVI, 2838 und XVII, 499.)

kettet sind. Die so aus dem β -Naphtol resultirenden Condensationsproducte



stehen, wie ersichtlich, in naher Beziehung zu den Hydronaphtacridinen und werden sich, worüber ich mir weitere Versuche vorbehalten, durch Einwirkung von Ammoniakalsalzen wohl in solche umwandeln lassen.

Auf die von Claus und Trainer so sehr betonte Thatsache, dass das α -Naphtol mit Aldehyden direct Condensationsproducte, das β -Naphtol zunächst (und, wie jene Chemiker anzunehmen scheinen, nur) Acetale bildet, möchte ich kein allzu grosses Gewicht legen. Ich glaube, dass bei allen diesen Phenolaldehydcondensationen zunächst die betreffenden Acetale entstehen, die indess von ungleicher Beständigkeit sind und sich nur in einzelnen Fällen isoliren lassen, während sie in der Regel sich sofort in die isomeren Condensationsproducte umlagern. Auf Grund zahlreicher Versuche halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass die so ausgesprochene Neigung der Phenole, sich mit Aldehyden zu condensiren, in erster Linie auf die leichte Austauschbarkeit des Hydroxylwasserstoffs gegen Aldehydreste zurückzuführen ist. Anders würde es kaum zu erklären sein, dass unter den Bedingungen, wo die Phenole selbst mit Aldehyden in Reaction treten, ihre Aether und Ester sich indifferent verhalten resp. nur dann einwirken, wenn während der Reaction die substituierende Gruppe wieder entfernt wird.¹⁾ Die Sache liegt offenbar ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Diazokörpern auf primäre, aromatische Amine, wo bisweilen direct Amidoazoverbindungen, bisweilen auch zunächst die intermediären Diazoamidokörper erhalten werden. So wenig man

¹⁾ β -Naphtylacetat z. B., mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (oder selbst Acetylchlorid) auf 150—200° erhitzt, bleibt vollkommen unverändert; beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Eisessig und etwas wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade wird, unter Eliminirung der Acetylgruppe, das schon beschriebene Benzaldinaphtyloxyd gebildet. β -Dinaphtyloxyd, von dem man doch erwarten sollte, dass es leichter noch wie β -Naphtol sich mit Benzaldehyd zu Benzal- β -dinaphtyloxyd verbinden würde, liefert unter den angegebenen Bedingungen keine Spur dieses Körpers. Diese Phenolderivate verhalten sich eben Aldehyden gegenüber nicht mehr wie Phenole, sondern wie Kohlenwasserstoffe und werden sich wie letztere erst bei erhöhter Temperatur und durch sehr stark wasserentziehende Agentien mit jenen verbinden lassen.

hieraus auf eine verschiedene Constitution zweier solcher Amine schliessen wird, so wenig wird man, glaube ich, den weitgehenden Schlussfolgerungen beipflichten, die Claus und Trainer aus dem verschiedenen Verhalten des α - und β -Naphthols hinsichtlich der Constitution dieser Phenole und der Structur des Naphthalins selbst ableiten.

696. C. L. Reimer und W. Will: Ueber einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure.

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 13. December 1886.)

Die merkwürdige Eigenschaft der Oelsäure und verschiedener homologer Säuren, durch salpetrige Säure in isomere Verbindungen übergeführt zu werden, ist bereits sehr lange bekannt, trotzdem ist das Wesen dieser Reaction ebenso wie die Constitution der isomeren Säuren noch vollkommen räthselhaft. Die bisherigen Untersuchungen über die Hypogäasäure, Oelsäure und Erucasäure und ihre Isomeren haben sich im Allgemeinen auf die Darstellung von Derivaten beschränkt, welche durch Addition oder Substitution in dem Kohlenwasserstoffradical der Säuren entstehen. Es schien uns deshalb von Interesse, auch solche Abkömmlinge zu untersuchen, welche durch Substitution in der Carboxylgruppe erhalten werden. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, haben wir zunächst einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure dargestellt, weil diese Säuren meist gut krystallisirende Verbindungen liefern und mit Leichtigkeit in beliebiger Menge und vollkommener Reinheit gewonnen werden können.

Darstellung der Erucasäure.

Die Erucasäure ist bisher im Senföl, Rüböl und Traubenkernöl aufgefunden worden. Zu ihrer Trennung von beigemengten flüssigen Säuren hat man meist die betreffenden Oele mit Bleiglätte verseift, die Bleiseife mit Aether ausgezogen und aus dem Rückstande die Erucasäure durch Salzsäure abgeschieden. Dies Verfahren ist bei grösseren Mengen sehr unbequem und liefert auch häufig kein besonders reines Product, wir haben deshalb die folgende, sehr einfache Methode angewendet. Rüböl wird mit alkoholischem Kali verseift, aus der Lösung werden, nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt ist, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man löst