

Rückstandsöl

Die Destillationsrückstände aus 2 kg rohem Citronellöl (etwa 170 g) wurden über eine Kolonne mit hohem Rücklaufverhältnis fraktioniert: 1. Sdp.₁₁ bis 120°: 33 g, d₂₀ 0,881, n_D²⁰ 1,4792, 2. Sdp.₁₁ 120—127°: 48 g, d₂₀ 1,010, n_D²⁰ 1,5380. 3. Sdp.₁₁ 128—140°: 19 g, d₂₀ 0,909, n_D²⁰ 1,5021. 4. Sdp.₁₁ 140—148°: 12 g, d₂₀ 0,9118, n_D²⁰ 1,5028. 5. Sdp.₁₁ 155—170°: 25 g, d₂₀ 0,968, n_D²⁰ 1,5216.

Eugenol und Methyleugenol

Der nelkenartig riechenden Fraktion 2 konnte durch 3proz. Natronlauge Eugenol entzogen werden. Benzoesäureester: Schmp. 69°. Phenylurethan: Schmp. 95°.

Die nichtphenolischen Anteile enthielten Methyleugenol, das durch Oxydation zur Veratrumsäure, Schmp. 179° und als Bis-(isomethyleugenol) vom Schmp. 106° identifiziert wurde.

Cadinen und Elemol

Fraktion 3 enthielt Cadinen, das mit HCl-Gas in ätherischer Lösung ein Hydrochlorid vom Schmp. 118° bildete. Aus der gleichen Fraktion ließ sich über den Benzoesäureester, der destillativ gereinigt wurde, nach der Verseifung Elemol isolieren, das bei 47° schmolz.

Vanillin

Der letzten Fraktion konnte über die Hydrogensulfitverbindung Vanillin entzogen werden. Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 270—271°

Anschrift: Prof. Dr. M. Mühlstädt, Leipzig C 1, Liebigstr. 18.

2264. F. Eiden und B. S. Nagar

9-(N-Acyl-aminomethylen)-fluorenderivate

4. Mitt. über Untersuchungen an Acyl-enaminen¹⁾

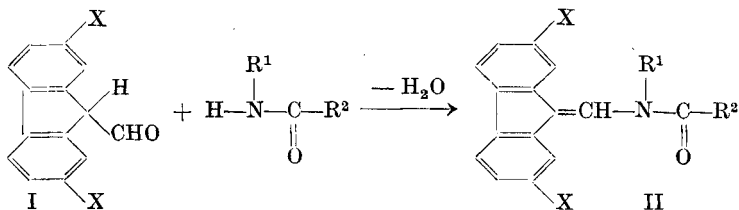
Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 5. April 1963)

Wie wir kürzlich berichtet haben, gelingt es in einfacher Weise und in guten Ausbeuten, Diphenylacetaldehyd und einige seiner Derivate mit primären und sekundären Säureamiden, Urethanen, Harnstoff- und Acylhydrazinderivaten zu Enamiden zu kondensieren¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Reaktionsfähigkeit von 2,2'-verknüpften Diphenylacetaldehyd-derivaten nach der gleichen Methode — nämlich Erhitzen mit Säureamiden und Schleppmitteln am Wasserabscheider unter Zusatz einer kleinen Menge Säure — untersucht. Das Ergebnis ist, daß sich aus 9-Formylfluoren (I, X = H) oder 2,7-Dibrom-9-formylfluoren (I, X = Br) ohne Schwierigkeiten Enamide darstellen lassen:

¹⁾ 3. Mitt. F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 296, 445 (1963).

II. X=H, R¹=Ha) R² = CH₃d) R² = NHCH₃X = Br, R¹ = Hb) R² = C₆H₅X = H, R¹ = CH₃f) R² = C₆H₅c) R² = OC₂H₅e) R² = NHCH₃g) R² = NHCH₃

Die Verbindungen IIa—g sind kristallin und von schwach gelber Farbe. Ihre UV-Spektren besitzen im Vergleich zu Spektren entsprechender Diphenylacetaldehyd-derivate¹⁾ Maximal-Absorptionen im Langwelligen, die bathochrom verschoben sind:

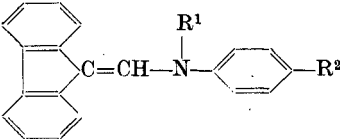
	$\lambda_{\text{max.}}$ [m μ]	Lösungsmittel
	275	Methanol
	328	Methanol
	310	Methanol
	345	Dioxan

Ist der Stickstoff in diesen Verbindungen mit einem aromatischen Säurerest verknüpft (IIb, IIc), so liegt das Hauptmaximum weiter im Sichtbaren als bei aliphatischer Substitution. Bromatome in 2- und 7-Stellung des Fluorenrestes bewirken

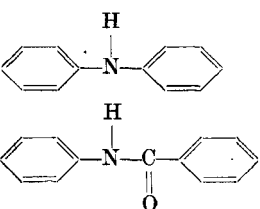
ebenfalls eine Rotverschiebung des Maximums (II f: $\lambda_{\max} = 350 \text{ m}\mu$; II g: $\lambda_{\max} = 340 \text{ m}\mu$).

Auch mit vinylogenen Säureamiden ließ sich Formylfluoren bei Anwendung der Schleppmittelmethode kondensieren; dies wurde am Beispiel der Reaktion mit p-Nitroanilin gezeigt. In guten Ausbeuten erhielten wir III c, eine braungelbe, kristalline Substanz.

Nach der gleichen Methode wurden auch Anilin und N-Methylanilin zu III a und b umgesetzt. Solche Verbindungen lassen sich jedoch auch direkt aus dem Aldehyd I ($R = H$) und primären oder sekundären Aminen mit oder ohne Lösungsmittel herstellen²⁾ — die Anwendung der Schleppmittelmethode bietet hierbei kaum Vorteile.

	$\lambda_{\max} [\text{m}\mu]$	Lösungsmittel
III a) $R^1 = R^2 = H$	376	Methanol
b) $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = H$	385	Methanol
c) $R^1 = H$, $R^2 = \text{NO}_2$	420	Dioxan

Bemerkenswert ist der Vergleich der Spektren von II b und III a: durch das Stickstoffatom in den Verbindungen III a, b, c werden zwei chromophore Systeme, der Fluorenylidmethan- und der Phenylrest, verknüpft; diese Verknüpfung wird durch Dazwischenschieben einer Carbonylgruppe in II b unterbrochen. Als Ergebnis dieser Unterbrechung liegt das Hauptmaximum des UV-Spektrums von II b rund $30 \text{ m}\mu$ weiter im Kurzwelligen als bei III a. Vergleichbar sind die Verhältnisse bei den Absorptionskurven von Diphenylamin und Benzanilid:

	$\lambda_{\max} [\text{m}\mu]$	Lösungsmittel
Diphenylamin	286 ³⁾	Äthanol
Benzanilid	270 ⁴⁾	Äthanol

²⁾ W. Wislicenus und M. Waldmüller, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 785 (1909); W. Wislicenus und K. Russ, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2719 (1910).

³⁾ B. G. Gowenlock und J. Trotman, J. chem. Soc. (London) 1955, 1454.

⁴⁾ A. Koteva, S. Shibata und K. Soue, J. Amer. chem. Soc. 77, 6183 (1955).

Auch hier läßt sich als Ergebnis der Trennung der Stickstoffbrücke von einem der Phenylreste durch eine Carbonylgruppe eine hypsochrome Verschiebung des Hauptmaximums messen.

Der Verlauf der Absorptionskurven von IIIa und b ist ähnlich. Das langwellige Maximum des tertiären Amins IIIb liegt etwas weiter im Sichtbaren als beim sekundären Amin IIIa. Dies entspricht den Untersuchungen von *Miller* und *Wagner*⁵⁾, die die Spektren von 9-(Aminomethylen)-fluoren und 9-(Piperidino-methylen)-fluoren gemessen und diskutiert haben, um die Frage: Aminomethylen $>N-CH=C<$ oder Iminomethan $-N=CH-CH<$ zu klären. Die amerikanischen Autoren benutzten die Ähnlichkeit der Spektren des unsubstituierten Aminomethylenderivates und des Piperidinderivates (das nicht als Iminomethan vorliegen kann) als Stütze für ihre Vorstellungen vom Enamincharakter solcher Verbindungen. Die gleichen Überlegungen gelten für die von uns dargestellten Verbindungen und ihre Lösungsspektren.

Die IR-Spektren der hier beschriebenen Enamide IIa—g zeigen neben zu erwartenden NH-Banden im Gebiet von 3000 cm^{-1} C=C-Absorptionen bei 1635 bis 1650 cm^{-1} sowie C=O-Banden bei 1660 — 1700 cm^{-1} (Carbamidsäureester IIc: 1730 cm^{-1}).

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Angaben: Schmp. wurden mit einem Linström-Gerät bestimmt und nicht korrigiert. Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit einem Zeiss-Spektralphotometer M 4 Q in den angegebenen Lösungsmitteln. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221 in KBr gemessen. Ausbeuteangaben beziehen sich auf einmal umkristallisierte, getrocknete Reaktionsprodukte.

9-Formyl-fluoren und 2,7-Dibrom-9-formyl-fluoren wurden durch Claisen-Kondensation von Fluoren bzw. 2,7-Dibromfluoren mit Ameisensäureäthylester dargestellt⁶⁾.

Darstellung der Verbindungen IIa-g und IIIa—c

Je 0,02 Mol des Aldehyds und des Säureamids bzw. aromatischen Amins wurden mit 80—100 ml des angegebenen Schleppmittels versetzt und 2 Tropfen Schwefelsäure hinzugegeben. Dann wurde am Wasserabscheider destilliert, bis die Wasserspaltung vollständig war. Das Schleppmittel wurde bis auf 5 ml abdestilliert, der Rest i. Vak. entfernt und der Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

⁵⁾ *F. D. Miller* und *E. C. Wagner*, *J. org. Chemistry* **16**, 279 (1951).

⁶⁾ *W. Wislicenus* und *M. Waldmüller*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 785 (1909); *W. G. Brown* und *B. A. Bluestein*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1082 (1943); *J. Von* und *E. C. Wagner*, *J. org. Chemistry* **9**, 155 (1944).

Substanz, Summenformel (Mol.-Gew.)	Eigenschaften, UV-Maximum, Ausbeute	Schlepp- mittel	Analysen %		
			C	H	N
IIa $C_{16}H_{13}NO$ (235,3)	Schwach gelbe Kristalle (Dioxan), Schmp. 206°, 330 m μ (Dioxan), 78% d. Th.	Benzol	Ber.: 81,70 Gef.: 81,55	5,53 5,65	5,96 5,80
IIb $C_{21}H_{15}NO$ (297,4)	Schwach gelbe Nadeln (Benzol), Schmp. 163°, 345 m μ (Dioxan), 81% d. Th.	Toluol	Ber.: 84,84 Gef.: 84,45	5,05 5,03	4,71 4,55
IIc $C_{17}H_{15}NO_2$ (265,3)	Schwach gelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 127°, 328 m μ (Methanol), 68% d. Th.	Toluol	Ber.: 76,98 Gef.: 76,86	5,66 5,94	5,28 5,21
IId $C_{16}H_{14}N_2O$ (250,3)	Schwach gelbe Nadeln (Dioxan), Schmp. 225°, 330 m μ (Dioxan), 74% d. Th.	Benzol	Ber.: 76,80 Gef.: 76,46 76,64	5,58 6,31 6,30	11,20 10,90 10,35
IIe $C_{17}H_{16}N_2O$ (264,3)	Schwach gelbe Nadeln (Benzol), Schmp. 149°, 328 m μ (Dioxan), 72% d. Th.	Toluol	Ber.: 77,27 Gef.: 77,31	6,05 6,09	10,63 10,56
II f $C_{21}H_{13}Br_2NO$ (455,2)	Schwach gelbe Nadeln (Dioxan), Schmp. 250°, 350 m μ (Dioxan)	Toluol	Ber.: 55,39 Gef.: 55,05	2,85 3,06	3,07 2,97
II g $C_{16}H_{12}Br_2N_2O$ (408,2)	Schwach gelbe Kristalle (Dimethylformamid), Schmp. 310°, 340 m μ (Dioxan), 76% d. Th.	Toluol	Ber.: 47,06 Gef.: 47,35	2,94 3,21	6,86 6,76
IIIa $C_{20}H_{15}N$ (269,3)	Gelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 155°, 376 m μ (Methanol), 78% d. Th.	Xylol	Ber.: 89,21 Gef.: 89,26	5,57 5,82	5,22 5,18
IIIb $C_{21}H_{17}N$ (283,4)	Gelbe Kristalle (Ligroin), Schmp. 120°, 385 m μ (Methanol), 80% d. Th.	Xylol	Ber.: 89,04 Gef.: 88,81	6,02 6,18	4,94 5,10
IIIc $C_{20}H_{14}N_2O_2$ (314,3)	Tief gelbe Nadeln (Di- oxan), Schmp. 234°, 420 m μ (Dioxan), 67% d. Th.	Xylol	Ber.: 76,43 Gef.: 76,39	4,46 4,67	8,92 8,05

Anschrift: Doz. Dr. F. Eiden, Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6.