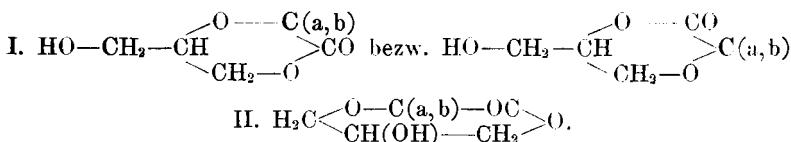


einheitlich waren, oder ob Gemische der theoretisch möglichen beiden strukturisomeren Formen der sechs- (I) und der siebengliedrigen (II) Ringsysteme vorlagen:



377. H. Rupe, S. Pfeiffer und J. Splittergerber:
Über Kondensationen mit Citronellal.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.

I. Über Citronelliden-essigsäure von S. Pfeiffer.

Vor einiger Zeit haben Rupe und Lotz¹⁾ die Citronelliden-essigsäure beschrieben; sie war dargestellt worden durch Kondensation von Citronellal mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin.

Die Reaktion verlief nach der Gleichung: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$

bei der Temperatur des Wasserbades; die Ausbeute betrug etwa 70—80 % der Theorie. Die Säure war flüssig und kochte unter 14 mm bei 175.5—177.5°. Hr. Prof. Knövenagel hatte später die große Freundlichkeit, uns mitzuteilen, die Citronelliden-essigsäure sei auch in seinem Laboratorium schon dargestellt worden von seinem Schüler Colmar Grünhagen²⁾ durch Kondensation von Malonsäure und Citronellal mit Piperidin. Sie habe aber andere Eigenschaften als die unsere, sie sei fest und schmelze bei 51—52°. Nachdem wir von Hrn. Knövenagel ein Exemplar der Dissertation Grünhagens erhalten hatten, überzeugten wir uns von der Richtigkeit der Angaben über die Säure; da nun unsere Säure genau stimmende Analysenzahlen ergeben hatte (es ist von Rupe und Lotz auch ein Methyl-ester dargestellt und analysiert worden), so mußte diese letztere aus einem Gemisch von isomeren Säuren bestehen. Denn schon damals

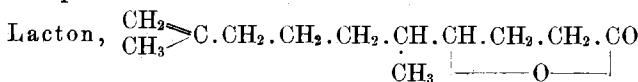
¹⁾ Rupe und Lotz, diese Berichte **36**, 2796 [1903].

²⁾ Colmar Grünhagen, Dissertation 1898.

war uns aufgefallen, daß es nicht leicht war, aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Destillation einen konstant innerhalb eines kleinen Intervall es siedenden Teil zu isolieren, darum konnte der Siedepunkt nur auf 2 Grade genau angegeben werden.

Rupe, Ronus und Lotz¹⁾ fanden vor einigen Jahren, daß bei der Einwirkung von tertiären Basen auf die Ester α -bromierter Säuren unter Abspaltung von Bromwasserstoff nicht nur $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren entstehen, sondern daß die doppelte Bindung zu einem nicht unerheblichen Teile auch in die Stellung $\beta\gamma$ weiter zurückgeschoben wird. Obwohl nun bei der Darstellung der Citronelliden-essigsäure nach unserer Weise die Temperatur von 100° nicht überschritten wurde, so schien doch die wahrscheinlichste Annahme die zu sein, daß auch durch Pyridin schon bei Wasserbadtemperatur die doppelte Bindung teilweise eine Verschiebung erlitten habe, und zwar in die $\beta\gamma$ -Stellung, so daß in unserer Säure eine Gemisch von einer $\alpha\beta$ - mit einer $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure vorgelegen hatte. Diese Annahme erwies sich denn auch als ganz richtig; es gelang, nach der schönen Methode von Fittig²⁾ zu zeigen, daß in der Säure von Rupe und Lotz eine Säure mit einer doppelten Bindung in der $\beta\gamma$ -Stellung enthalten war, da man durch Behandlung mit Schwefelsäure ein Lacton gewinnen konnte. Es geht aus all' dem hervor, daß die Verschiebung der Doppelbindung unter dem Einflusse von Pyridin oder anderer derartiger tertiärer Basen ungemein leicht erfolgt, so daß man vorsichtig sein muß bei der Bestimmung der Konstitution von ungesättigten Säuren, welche durch Kondensation von Aldehyden mit Säuren unter dem Einflusse von Pyridin dargestellt worden sind.

Die Gewinnung des Lactons der $\beta\gamma$ -ungesättigten Citronelliden-essigsäure war nicht ganz leicht, weil das Säuregemisch durch Schwefelsäure sehr stark angegriffen wird, so daß das Lacton in nur kleiner Ausbeute erhalten würde. Schon in der ersten Mitteilung wurde angegeben, daß die Säure durch Schwefelsäure anscheinend in eine höher siedende Substanz verwandelt wird, ohne daß es gelang diesen Körper rein zu erhalten.



Je 10 g Citronelliden-essigsäure, dargestellt nach Rupe und Lotz, wurden mit 60 ccm eines Gemisches gleicher Teile Schwefelsäure, spez. Gew. 1.84, und Wasser am Rücklußkühler erwärmt bis zu dem Punkte, wo die Säure eben zu sieden anfing, und dann unter gutem Umschütteln 5 Minuten lang bei dieser Temperatur ge-

¹⁾ Rupe, Ronus und Lotz, diese Berichte **35**, 4265 [1902],

²⁾ Fittig, Ann. d. Chem. **283**, 51 [1894].

halten. Nach dem Erkalten verdünnte man mit dem doppelten Volumen Wasser und kochte 10 Minuten am Rückflußkühler. Das durch Ausäthern der erkalteten Flüssigkeit gewonnene Gemenge von Lacton und Säure wurde nach Entfernung des Äthers zweimal in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt; die schließlich erhaltene ätherische Lösung wurde mit Sodalösung 3—4 Stunden kräftig durchgeschüttelt, um unveränderte Säure vom Lacton zu trennen. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende rohe Lacton wurde behufs Reinigung in das Calciumsalz der Oxysäure verwandelt durch Kochen mit Kalkwasser. Das durch Eindampfen der wäßrigen, durch Kohlensäure von überschüssigem Kalk betreiten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure erhaltene Salz ist amorph.

0.3340 g Sbst.: 0.0444 g CaO. — 0.2666 g Sbst.: 0.0340 g CaO. — 0.5369 g Sbst.: 0.0671 g CaO.

$C_{24}H_{42}O_6Ca$. Ber. Ca 9.22. Gef. 9.50, 9.11, 8.93.

Das aus dem Calciumsalz in Freiheit gesetzte Lacton siedete nach mehrmaligem Fraktionieren unter verminderter Drucke bei 161 — 163° unter 13 mm.

0.1125 g Sbst.: 0.3032 g CO_2 , 0.1052 g H_2O . — 0.0999 g Sbst.: 0.2695 g CO_2 , 0.0940 g H_2O ,

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.46, H 10.20.

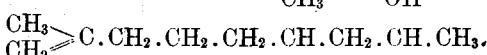
Gef. » 73.50, 73.57, » 10.39, 10.45.

Das Lacton bildet eine dickliche, zähe Flüssigkeit von eigenständigem, unangenehmem, schwer zu beschreibendem Geruche. Es ist in Wasser schwer löslich und löst sich nur sehr langsam in kochender Sodalösung oder in Natronlauge.

II. Über einen sekundären Alkohol und ein Keton aus Citronellal von J. Splitgerber.

Die früheren Untersuchungen von Rupe und Lotz über Kondensationsprodukte des Citronellals waren hauptsächlich ausgeführt worden, um in diesen Körpern den Einfluß der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen zu beobachten. Um diese Versuche fortzusetzen, sind durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Citronellal ein sekundärer Alkohol, aus diesem ein Glykol und ein Keton dargestellt worden.

2.6-Dimethylnonen-(1)-ol-(8),
 CH_3 OH



In eine Lösung von Methylmagnesiumjodid (100 g Äther, 58 g CH_3J , 12 g Mg) wurden unter guter Kühlung 60 g Citronellal eingetropft. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich isoliert.

Der Alkohol siedet unter 10 mm Druck bei 104—105°. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Rosengeruch und bitterem Geschmack. Ausbeute: 50 g.

0.1156 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.1350 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.55, H 13.04.

Gef. » 77.51, » 13.06.

d₄²⁰ = 0.8578. α_D²⁰ = + 0.471°. l = 1 dm. [α]_D²⁰ = + 0.55°.

Das benutzte Citronellal zeigte: [α]_D²⁰ = + 12.3°. Der starke Rückgang der Drehung ist einerseits durch die Aufhebung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, andererseits durch das Auftreten eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu erklären.

Essigsäureester. Entsteht bei mehrstündigem Kochen des Alkohols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

0.1814 g Sbst.: 0.4880 g CO₂, 0.1848 g H₂O.

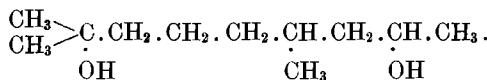
C₁₃H₂₄O₂. Ber. C 73.51, H 11.41.

Gef. » 73.36, » 11.40.

Farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch nach Geranylacetat. Sdp. 118—119° unter 14 mm Druck.

Versuche, aus diesem Alkohol eine cyclische Verbindung darzustellen, blieben erfolglos.

Glykol: 2.6-Dimethylnonandiol-(2.8),



Kocht man den Alkohol 5—6 Stunden lang mit dem gleichen Gewichte 10-prozentiger Schwefelsäure und soviel Äthylalkohol, daß alles gelöst bleibt, so erhält man bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial ein unter 14 mm bei 144—145° siedendes Glykol.

0.1712 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.1931 g H₂O.

C₁₁H₂₄O₂. Ber. C 70.13, H 12.86.

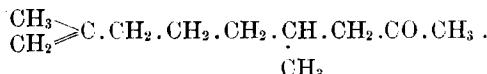
Gef. » 70.09, » 12.62.

Farbloses, zähflüssiges, in Wasser ziemlich leicht lösliches, geruchloses Öl von sehr bitterem Geschmack, aus der wässrigen Lösung mit Salzen auszuscheiden.

Daß das neue Hydroxyl sich an das C-Atom 2 anlagerte, darüber kann kein Zweifel bestehen nach den Ergebnissen der neueren Arbeiten¹⁾ über die unter der Einwirkung von Schwefelsäure erfolgende Addition von Wasser an solche Körper.

¹⁾ z. B. Rupe und Schlochhoff, diese Berichte 38, 1719 [1905].

Keton: 2,6-Dimethyl-nonen-(1)-on-(8),



Eine Lösung von 40 g Kaliumbichromat und 30 g Schwefelsäure in 70 g Wasser wurde mit 10 g des Dimethylnonenalkohols aufangs auf 30°, dann auf 50° und schließlich etwa 6 Stunden auf 80° erwärmt unter häufigem starken Schütteln. Dann wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und mit Soda gewaschen. Bei der fraktionsierten Destillation wurde neben Spuren von unverändertem Alkohol das Keton als ein unter 12 mm bei 93—94° siedendes Öl erhalten. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, an den des Rautenöls lebhaft erinnerndem Geruche.

0.1578 g Sbst.: 0.4556 g CO₂, 0.1760 g H₂O.

C₁₁H₂₀O. Ber. C 78.52, H 11.98.

Gef. » 78.73, » 11.84.

$d^{20} = 0.8650$. $\alpha_D^{20} = +5.10^\circ$. 1 = 1 dm. $[\alpha]_D^{20} = +5.89$.

$n^{20} = 1.4496$. Gef. M 52.21. Ber. M 52.60 mit 1 |—,

Das Keton hat also eine 10-mal größere spezifische Drehung als der Alkohol: einer der asymmetrischen Komplexe in letzterem verschwand, dafür entstand eine C:O-Bindung.

Semicarbazone. Semicarbazidsalz, Kaliumacetat, Alkohol. Weiße, glänzende Blättchen, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Wasser. Schmp. 82—83° nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol.

0.1290 g Sbst.: 21.7 ccm N (19°, 738 mm).

C₁₂H₂₂N₄O. Ber. N 18.69, Gef. N 18.76.

Oxim. Dargestellt mit Hydroxylaminsalz und Soda in Alkohol. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein Öl aus, das ausgeäthert wurde. Das Oxim ist ein farb- und geruchloses Öl; es siedet unter 11 mm Druck bei 133—134°.

0.1489 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₁H₂₁NO. Ber. N 7.66. Gef. N 7.84.

Das Keton wird weder durch Kochen mit 20-prozentiger Schwefelsäure und Alkohol, noch mit Essigsäureanhydrid verändert.