

387. Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser: Geruch und molekulare Asymmetrie.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. September 1923.)

Daß die aus unsymmetrischem Material aufgebaute Geruchsnervensubstanz auf die optischen Isomeren eines gegebenen Stoffes verschieden reagieren wird, kann auf Grund dessen, was wir über den verschiedenen Geschmack der rechts und links drehenden Antipoden wissen, von vornherein als recht wahrscheinlich gelten. An sicheren experimentellen Belegen dafür scheint es aber noch ganz zu fehlen.

Wir haben in der Literatur nur zwei diesbezügliche Angaben finden können, die aber beide nicht einwandfrei sind. A. Werner und H. E. Conrad¹⁾ stellten fest, daß sich die Methylester der *d*- und *l*-*trans*-Hexahydro-phthalsäure von einander durch die Intensität ihres Geruchs unterscheiden, aber die Reinigung der Substanzen (einfaches Abdunsten der ätherischen Lösungen, ohne Krystallisation oder Destillation) war unseres Erachtens nicht genügend, um, trotz stimmender Analysen, die Anwesenheit von in geruchlicher Beziehung vielleicht wichtigen Spuren von Beimengungen ganz auszuschließen. Und noch weniger überzeugend erscheint heute die Feststellung von Tiemann und Schmidt²⁾, daß der von ihnen aus Rhodinol erhaltene Aldehyd (*l*-Citronellal) abweichend, und zwar süßlicher riecht als das natürliche *d*-Citronellal; denn während vor einem Vierteljahrhundert die Strukturidentität der Rhodinol- und Citronellol-Reihe fest begründet erschien, hat man heute bekanntlich³⁾ Anlaß zur Annahme, daß im natürlichen Citronellal kein ganz einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch der zwei Isomeren $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ vorliegt, während im Rhodinol nach wie vor die einheitliche Gruppierung $(CH_3)_2C:CH$ angenommen wird.

Für die Prüfung der Geruchsfrage bei optischen Isomeren schien uns nun die Rhodinal- und Citronellal-Reihe sehr geeignet, falls es gelingen würde, das durch die doppelte Bindung bedingte störende Moment auszuschalten: es war zu entscheiden, ob das hydrierte Rhodinol (3.7-Dimethyl-octanol, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, in der linksdrehenden Form) vom hydrierten Citronellol (dem rechtsdrehenden 3.7-Dimethyl-octanol) verschieden riecht oder nicht. Der Verwirklichung dieses scheinbar einfachen Programms stellte sich zunächst eine unüberwindliche Schwierigkeit in den Weg: es war uns nicht möglich, unter den z. Zt. im Handel befindlichen Rhodinal-Präparaten auch nur eins zu finden, das rein genug gewesen wäre, um als zuverlässiges Ausgangsmaterial zu dienen. Durch eine kleine Änderung unserer Marschroute kamen wir aber ans Ziel; denn wir konnten sowohl technisches Citronellal als auch Citral, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CHO$, in völlig reinen Zustand überführen und so ein Material gewinnen, das uns den Geruchsvergleich zwischen einer aktiven (aus Citronellal stammenden) und einer inaktiven (aus Citral stammenden) Modifikation versprach. Die Feststellung eines Geruchsunterschiedes hier mußte aber natürlich auch den Schluß auf eine Geruchsdifferenz zwischen den zwei aktiven Modifikationen zulassen.

¹⁾ B. 32, 3046 [1899]. ²⁾ B. 30, 33 [1897].

³⁾ vergl. Harries und Schauwecker, B. 34, 1498, 2981 [1901].

Die beiden erwähnten Aldehyde lassen sich nun außerordentlich glatt sowohl in ihren Kohlenstoffdoppelbindungen als auch in ihren Carbonylgruppen reduzieren, wenn man sie in der kürzlich⁴⁾ beschriebenen Weise bei Gegenwart von Nickel hydriert, und die zwei dimethylierten Octanole, von denen das inaktive schon mehrfach in letzter Zeit erhalten worden war⁵⁾, erwiesen sich in der Tat als verschieden im Geruch. Allerdings haftete diesem Befund ein unangenehmer Nebenumstand an; der aus Citronellal entstehende, erfrischender als der aus Citral gebildete riechende, Alkohol zeigte in seiner Geruchsnuance, wie eine Reihe geübter Nasen feststellen konnte⁶⁾, deutlichen Anklang an Isopulegol. Und da nicht von der Hand zu weisen war, daß das aus Citronellal sich recht leicht bildende Isopulegol tatsächlich in einer geringen, wenn auch analytisch nicht nachweisbaren Menge, im Reaktionsprodukt enthalten war, so war das Resultat nicht eindeutig und verlangte nach einer Erweiterung. Diese geschah nach zwei Richtungen: einmal gelang es uns, beide Alkohole in die entsprechenden Aldehyde $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ zu verwandeln und sie zweitens über die Bromide $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, Nitrile $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, Säuren $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ und deren Ester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in ihre Homologen, die 4,8-Dimethyl-nonanole, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, überzuführen. Und wiederum zeigte sich, daß das inaktive Dimethyl-octanal deutlich verschieden (angenehmer und intensiver) als der aktive Aldehyd riecht, und daß dem inaktiven Dimethyl-nanol eine intensivere, und zwar rauhere Geruchsnuance als dem aktiven Alkohol zukommt.

Soweit also ein auf rein subjektiven, wenn auch von verschiedenen Seiten stammenden Wahrnehmungen beruhendes Resultat einen objektiven Schluß zuläßt, glauben wir auf Grund der Untersuchung unserer drei Stoffpaare sagen zu können, daß tatsächlich die optische Isomerie sich in der Geruchsnuance bemerkbar machen kann, und wir würden es für wichtig halten, wenn bei Arbeiten auf dem Gebiet optisch aktiver Verbindungen durch gelegentliche Versuche weiteres Material für die Beurteilung der Frage des Zusammenhangs zwischen Geruch und asymmetrischem Bau liefert würde.

Beschreibung der Versuche.

dl-3,7-Dimethyl-octanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Für die Gewinnung des inaktiven Dimethyl-octanols lag, abgesehen von seiner synthetischen Darstellung nach Bouveault und Blanc⁷⁾, die Möglichkeit vor, entweder vom Citral, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}[\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\text{CHO}$, oder vom Geraniol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}[\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\text{CH}_2\text{OH}$, auszugehen. Beide sind bereits von einer Reihe von Forschern der katalytischen Hydrierung unterworfen worden, wobei teils nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens⁸⁾, teils mit Platinmohr⁹⁾, teils mit Palladium-

⁴⁾ B. 56, 2172 [1923]. ⁵⁾ vergl. den Versuchsteil.

⁶⁾ Wir möchten insbesondere Hrn. Prof. Gildemeister in Leipzig und Hrn. Dr. Herold in Düsseldorf für die Ausführung zahlreicher Geruchsprüfungen bei dieser Arbeit herzlichst danken.

⁷⁾ Bl. [3] 31, 1209 [1908]. ⁸⁾ Enklaar, B. 41, 2083 [1908].

⁹⁾ Willstätter und Mayer, B. 41, 1479 [1908].

Sol¹⁰), teils endlich mit Palladium resp. Nickel und Nickeloxyd unter hohem Druck¹¹) gearbeitet worden ist. Die Ausbeute und der Reinheitsgrad des erhaltenen gesättigten Alkohols¹²) waren je nach den angewandten Methoden verschieden. Die günstigen Resultate, die wir kürzlich bei der Hydrierung von Aldehyden mit Nickel unter mittlerem Druck erhalten haben¹³), haben uns veranlaßt, für die Gewinnung des *dl*-Dimethyl-octanols, das wir in größerer Menge benötigten, nicht Geraniol, sondern Citral als Ausgangsmaterial zu verwenden; denn wenn auch damit gerechnet werden mußte, daß ein Teil durch die von uns beschriebene und in ihrem Verlauf noch nicht ganz aufgeklärte Nebenreaktion in einen sekundären Alkohol von doppelter Kohlenstoffzahl übergehen würde, so war auf der anderen Seite mit größter Wahrscheinlichkeit mit der Bildung des reinen, von Kohlenwasserstoff freien, primären Alkohols zu rechnen. Das Resultat der Versuche erwies sich noch günstiger, als wir erwarteten.

Citral, das uns schon in sehr reiner Form in dankenswertester Weise von der Firma Dr. Schmitz & Co. in Düsseldorf überlassen wurde, und das wir durch 2-maliges Rektifizieren im Vakuum noch vollends reinigten (es besaß dann den Sdp.₁₄ 110—112° und die Dichte $d_4^{17} = 0.890$), nimmt bei ca. 150° den Wasserstoff mit genügender Geschwindigkeit (etwa 40 l in der Stde.) auf, und die Aufnahme hört nach der Absorption der für 3 Mol. berechneten Menge völlig auf. Das Reaktionsprodukt siedet im Vakuum zum allergrößten Teil wenig über 100°, nur eine kleine 6—8% betragende Menge destilliert rund 100° höher. Durch 2-maliges Rektifizieren konnten wir aus dieser letzteren Fraktion ein ziemlich einheitlich unter 13 mm bei 189—194° siedendes, schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl isolieren, dessen Dichte $d_4^{19} = 0.892$ betrug und das sehr annähernd die Zusammensetzung $C_{20}H_{42}O$ besaß. Es zeigt Alkohol-Charakter und dürfte unseren früheren¹⁴) Resultaten zufolge der Formel $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CH(CH_3).[CH_2]_2.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).[CH_2]_3.CHI(CH_3)_2$ entsprechen. Es ist bemerkenswert, daß dieses Nebenprodukt der Aldehyd-Reaktion, mit dem ein von Ipatiew auch erhaltener Stoff vielleicht identisch ist¹⁵), hier (und auch bei Verwendung des im folgenden Abschnitt beschriebenen Citronellals) in relativ so geringer Menge entsteht; es mag sein, daß die vom Aldehyd-Komplex nicht allzu sehr entfernte Methylgruppe den Zusammentritt zweier Moleküle hemmt.

Das Hauptprodukt der Reduktion, das wir mit über 80% Ausbeute fassen konnten, siedet nach einmaligem Fraktionieren völlig konstant unter 12 mm bei 104—105°, ist inaktiv, zeigt bei 18° die dem früher gefundenen Wert¹⁶) entsprechende Dichte 0.838 und erweist sich als reines Dimethyl-octanol.

0.0935 g Sbst.: 0.2604 g CO_2 , 0.1168 g H_2O .

$C_{10}H_{22}O$. Ber. C 75.87, H 14.02. Gef. C 75.98, H 13.98

¹⁰) Skita, B. 42, 1634 [1908]; Ishizaka, B. 47, 2453 [1914].

¹¹) Ipatiew, B. 45, 3221 [1912].

¹²) Bei den Versuchen von Skita konnte Citral nur bis zur Citronellal- und Citronellol-Stufe reduziert werden.

¹³) I. c. ¹⁴) I. c.

¹⁵) Skita (I. c.) erhielt aus Citral neben Citronellal und Citronellol eine von ihm als Dialdehyd aufgefaßte Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$ von dem überraschend niedrigen Sdp.₁₅ 139—140°.

¹⁶) vergl. z. B. Willstätter und Mayer, I. c.

Zur Untersuchung auf den Geruch wurde es in der üblichen Weise durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und frisch geschmolzenem Kalium-acetat acetyliert und das Acetylprodukt mit Alkali verseift.

Die Acetylverbindung siedet unter 14 mm bei 108—109°, zeigt die Dichte $d_4^{17} = 0.875$ und riecht nur sehr schwach.

0.1066 g Sbst.: 0.2823 g CO₂, 0.1126 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 71.94, H 12.02. Gef. C 72.24, H 11.82.

Der daraus regenerierte Alkohol ließ weder im Siedepunkt, noch in der Dichte, noch im Geruch die kleinste Verschiedenheit gegenüber dem Ausgangsmaterial erkennen.

d-3.7-Dimethyl-octanol.

Das uns gleichfalls von der Firma Dr. Schmitz & Co. in liberaler Weise zur Verfügung gestellte d-Citronellal war zwar noch nicht völlig rein, konnte aber leicht nach der Vorschrift von Tiemann¹⁷⁾ durch die Bisulfitverbindung gereinigt werden. Der daraus regenerierte Aldehyd siedet unter 12 mm bei 86—89°, besaß die Dichte $d_4^{20} = 0.855$ und zeigte eine spez. Drehung, die nahezu $\pm 12^\circ$ betrug.

Die mit derselben Leichtigkeit wie beim Citral verlaufende Hydrierung lieferte mit fast derselben Ausbeute einen niedriger siedenden Hauptteil und eine kleinere unter 14 mm um 200° siedende Fraktion von der ungefährten Zusammensetzung C₂₀H₄₂O, die wir einstweilen, ebenso wie beim Citral, nicht näher untersucht haben. Die Hauptfraktion (über 80% der Theorie) zeigte folgende Eigenschaften: Sdp.₁₂ 104—106°; $d_4^{19} = 0.838$; $[\alpha]_D = \pm 20^\circ 23'$.

0.1044 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.87, H 14.02. Gef. C 75.83, H 13.85.

Ob das so erhaltene Dimethyl-octanol den reinen dem Citronellal entsprechenden Alkohol darstellt oder ob bei der Hydrierung unter dem Einfluß des hohen Druckes und der hohen Temperatur vielleicht partielle Racemisierung erfolgt, ist von vornherein unsicher. Wir haben, um diese Frage zu entscheiden, bei mehreren Versuchen Druck- und Temperaturbedingungen variiert. Nachdem wir selbst im Temperaturintervall von 200—210° ein Produkt erhalten haben, dessen Drehung kaum eine Abweichung von dem oben angeführten Wert zeigte, glauben wir, daß eine Umlagerung am unsymmetrischen Kohlenstoffatom bei der Hydrierung des Citronellals kaum stattfindet.

Das Acetat des rechtsdrehenden Dimethyl-octanols stellt ein wie bei der inaktiven Verbindung nur ganz schwach riechendes Öl dar, deren Sdp.₁₄ 107—109° und Dichte $d_4^{17} = 0.877$ mit denen der inaktiven Verbindung Übereinstimmung zeigen. Die Drehung $[\alpha]_D$ betrug $\pm 0^\circ 28'$.

0.1725 g Sbst.: 0.4573 g CO₂, 0.1788 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 71.94, H 12.02. Gef. C 72.28, H 11.80.

Der aus der Acetylverbindung regenerierte Alkohol zeigte in der Dichte (0.840) und Drehung ($\pm 20^\circ 31'$) kaum eine Änderung, und auch der Geruch ließ kaum eine Verschiedenheit vom Ausgangsmaterial erkennen. Dieser Geruch ist nun, wie bereits erwähnt, erfrischender und etwas durchdringender als der recht angenehme Geruch des inaktiven Dimethyl-octanols, er läßt aber, auch nach wiederholter Reinigung, eine an Isopulegol erinnernde Nuance hervortreten.

17) B. 32, 817 [1899].

dl- und *d*-Dimethyl-octanal,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.

Beide Alkohole lassen sich zu den entsprechenden Aldehyden oxydieren, wenn man sie, am besten in Mengen von 10 g, innerhalb von 20 Min, mit Kaliumbichromat (6.6 g) und Schwefelsäure (5 g), in Wasser (35 ccm) gelöst, versetzt, und dann 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Man treibt mit Wasserdampf über, fraktioniert, wobei ein kleiner Vorlauf bis 70° (14 mm), die Hauptmenge bei 80° und ein kleiner Teil bis über 100° destilliert, schüttelt die Hauptfraktion mit Bisulfit, preßt die feste Bisulfitverbindung gut ab, wäscht mit Äther und zerlegt mit Alkali. In beiden Fällen erhält man mit fast 40% Ausbeute die Aldehyde als Flüssigkeiten, die gleichen Siedepunkt (79—82° unter 13 mm) und gleiche Dichte besitzen.

d,*l*-Aldehyd: $d_4^{22} = 0.823$.

0.1014 g Sbst.: 0.2869 g CO_2 , 0.1158 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 76.85, H 12.94. Gef. C 76.98, H 13.09.

d-Aldehyd: $d_4^{19} = 0.824$; $[\alpha]_D = +10^{\circ} 2'$.

0.0938 g Sbst.: 0.2639 g CO_2 , 0.1075 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 76.85, H 12.94. Gef. C 76.75, H 12.94.

Das Semicarbazon des inaktiven Dimethyl-octanols krystallisiert aus wässrigem Holzgeist in Nadeln vom Schmp. 92—93°, das weniger gut krystallisierende aktive Semicarbazon schmilzt schon bei 78—79°.

Beide Aldehyde oxydieren sich außerordentlich leicht. Schon nach eintägigem Stehen an der Luft lösen sie sich zum allergrößten Teil in Soda auf. Mineralsäuren setzen dann eine ölige organische Säure in Freiheit, die wir in der inaktiven Reihe in etwas größerer Menge gefaßt haben. Sie siedet unter 13 mm bei 134—137°, besitzt die Dichte $d_4^{18} = 0.897$, deckt sich also in den Eigenschaften sehr weitgehend mit der Decylsäure, die Wallach¹⁸⁾ aus dem Menthon-oxim durch Aufspaltung mit Kali gewonnen hat.

0.1509 g Sbst.: 0.3835 g CO_2 , 0.1507 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 69.6, H 11.6. Gef. C 69.3, H 11.2.

Aus dem Nitril der Decylsäure hat Wallach auch bereits versucht, über das zugehörige Amin und den Alkohol zu dem von uns erhaltenen Aldehyd zu gelangen, konnte ihn aber der schlechten Ausbeuten wegen in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge nicht gewinnen und mußte sich mit der Feststellung seines angenehmen, an Citronen erinnernden Geruchs begnügen.

Die von uns mit mehrfach hergestellten reinen Präparaten ausgeführten, untereinander übereinstimmenden Versuche ergaben, daß beiden Aldehyden, dem aktiven und dem inaktiven, in der Tat ein citronen-ähnlicher, sehr angenehmer Geruch innewohnt, die Nuancen sind aber verschieden. Der inaktive riecht angenehmer und intensiver; er erinnert deutlich an Citronellal, während sich der rechtsdrehende mehr dem Citral nähert.

dl- und *d*-4.8-Dimethyl-nonanol,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OH}$.

Erwärmst man das *dl*-Dimethyl-octanol mit dem doppelten Volum rauchender Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. auf 110—120°, so geht es ziemlich quantitativ in das zugehörige Bromid über, das unter 14 mm bei 103° siedet.

0.1634 g Sbst.: 0.1380 g Ag Br.

$C_{10}H_{21}Br$. Ber. Br 36.07. Gef. Br 35.94.

Dieses liefert mit wäßrig-alkoholischem Cyankalium mit 90 % Ausbeute das Nitril der Undecylsäure, $(CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN)$, als farbloses, unter 14 mm bei $112-114^\circ$ siedendes Öl ($d_4^{18} = 0.836$).

0.1091 g Sbst.: 8.2 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{11}H_{21}N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.56.

Die mit konz. Salzsäure daraus entstehende *dl*-Undecylsäure ist flüssig, siedet unter 14 mm bei $149-152^\circ$ und zeigt die Dichte $d_4^{17} = 0.897$.

0.1336 g Sbst.: 0.3483 g CO_2 , 0.1432 g H_2O .

$C_{11}H_{22}O_2$. Ber. C 70.91, H 11.91. Gef. C 71.17, H 12.01.

Ihr Äthylester siedet unter 13 mm bei $120-122^\circ$ und besitzt keinen sehr ausgeprägten Geruch.

0.1120 g Sbst.: 0.2977 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .

$C_{13}H_{26}O_2$. Ber. C 72.83, H 12.23. Gef. C 72.52, H 12.27.

In der sich vom *d*-Dimethyl-octanol ableitenden Reihe zeigten die (mit gleicher Ausbeute erhaltenen) Derivate folgende Eigenschaften:

Bromid: Sdp.₁₃ 103-105°; $d_4^{19} = 1.083$; $[\alpha]_D = -5^\circ 37'$.

0.1635 g Sbst.: 0.1391 g Ag Br.

$C_{10}H_{21}Br$. Ber. Br 36.07. Gef. Br 36.2.

Undecylsäurenitril: Sdp.₁₄ 111-114°; $d_4^{18} = 0.836$; $[\alpha]_D = +0^\circ 30'$.

0.2493 g Sbst.: 17.5 ccm N (24° , 757 mm).

$C_{11}H_{21}N$. Ber. N 8.38. Gef. N 7.9.

Undecylsäure: Sdp.₁₄ 151-153°; $d_4^{17} = 0.901$; $[\alpha]_D = -0^\circ 35'$.

0.1196 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$C_{11}H_{22}O_2$. Ber. C 70.91, H 11.91. Gef. C 71.30, H 11.84.

Undecylsäure-äthylester. Sdp.₁₄ 124-126°; $d_4^{21} = 0.866$; $[\alpha]_D = +0^\circ 12'$.

0.1267 g Sbst.: 0.3364 g CO_2 , 0.1391 g H_2O .

$C_{13}H_{26}O_2$. Ber. C 72.83, H 12.23. Gef. C 72.43, H 12.29.

Um uns zu vergewissern, daß bei den einzelnen, vom *d*-Dimethyl-octanol zum *d*-Undecylsäure-äthylester führenden Operationen das asymmetrische Kohlenstoffatom unbeeinflußt bleibt, haben wir erstens das aktive Bromid durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig in die Acetylverbindung des *d*-Dimethyl-octanols verwandelt und diese zum *d*-Dimethyl-octanol verseift; wir fanden für das Acetyl-derivat $[\alpha]_D = +0^\circ 27'$, und für den Alkohol $[\alpha]_D = +20^\circ 23'$, in völliger Übereinstimmung mit den Ausgangswerten. Und wir haben zweitens sowohl den Äthylester der Undecylsäure als auch das Nitril durch Kochen mit Alkali verseift und eine Säure erhalten, die dieselbe Drehung zeigte wie die durch saure Verseifung des Nitrils erhaltene Verbindung ($-0^\circ 39'$). Und da die gelinde, in der Umsetzung des Bromids mit Cyankalium bestehende Reaktion noch weniger als die anderen Umwandlungen zu einer Umlagerung Veranlassung geben kann, so dürfte der *d*-Undecylsäure-äthylester dieselbe Konfiguration wie das *d*-Dimethyl-octanol und wie das *d*-Citronellal aufweisen und ebenso einheitlich sein.

Die Natrium-Alkohol-Reduktion verläuft bei den beiden Undecylsäure-estern mit auffallend verschiedener Ausbeute. Unter ganz gleichen Bedingungen liefert die aktive Verbindung 75 %, die inaktive nur 25 % des zugehörigen Alkohols. Die in der üblichen Weise isolierten Dimethyl-nonanole zeigten folgende Eigenschaften:

dl-4.8-Dimethyl-nonanol: Sdp.₁₄ 110-113°; $d_4^{19} = 0.834$.

0.1495 g Sbst.: 0.4186 g CO_2 , 0.1849 g H_2O .

$C_{11}H_{24}O$. Ber. C 76.67, H 14.02. Gef. C 76.43, H 13.84.

d-4.8-Dimethyl-nonanol: Sdp.₁₅ 117—120°; $d_4^{18} = 0.833$; $[\alpha]_D = +20^\circ 7'$.

0.1075 g Sbst.: 0.3018 g CO₂, 0.1345 g H₂O.

C₁₁H₂₄O. Ber. C 76.67, H 14.02. Gef. C 76.59, H 14.21.

Die Acetylverbindungen der beiden Alkohole, Flüssigkeiten von schwachem Geruch, siedeten unter 13 mm bei 124—126°. Für die aktive wurde ermittelt: $d_4^{17} = 0.866$; $[\alpha]_D = +0^\circ 48'$.

0.0950 g Sbst.: 0.2531 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₁₃H₂₆O₂. Ber. C 72.83, H 12.23. Gef. C 72.68, H 12.20.

Es wurde ferner festgestellt, daß der daraus durch Verseifung gewonnene Alkohol sich in der Dichte (0.834) und Lichtdrehung (+20° 12') völlig mit dem Ausgangsalkohol deckte. Und schließlich konnten wir feststellen, daß der bei der Reduktion in der stark alkalischen Flüssigkeit der Verseifung anheimfallende Teil des *d*-Undecylsäure-äthylesters die Undecylsäure von der früheren Drehung zurück liefert, woraus mit hoher Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, daß auch beim Dimethyl-nonanol durch die starke Lauge eine Beeinflussung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms nicht erfolgt.

Der Geruch der beiden Dimethyl-nonole ist ein recht angenehmer und erinnert an Geranienblätter; auch hier sind aber Unterschiede wahrnehmbar; der inaktive Alkohol riecht intensiver und hat eine rauhere Nuance.

d-3.7-Dimethyl-nonal, CH3.CH(CH3).{CH2}3.CH(CH3).CH2.CH2.CHO.

Die geringe bei der Reduktion des *dl*-Undecylsäure-esters zutage tretende Ausbeute an Dimethyl-nonanol hat uns leider nicht in den Stand gesetzt, auch den zugehörigen Aldehyd zu gewinnen. Dagegen konnten wir das Ziel in der rechtsdrehenden Reihe erreichen. Wenn man ganz wie bei der Darstellung des *d*-Dimethyl-octanals verfährt, so erhält man, allerdings nur mit 8% Ausbeute, den in der Überschrift genannten Aldehyd, als eine unter 13 mm bei 93—96° siedende Flüssigkeit, deren Dichte $d_4^{18} = 0.830$ ist und deren Drehung $[\alpha]_D$ nur den geringen Betrag +1° 12' aufweist.

0.0866 g Sbst.: 0.2476 g CO₂, 0.1001 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.58, H 13.03. Gef. C 78.00, H 12.94.

Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Holzgeist bei 67—69°.

Der Geruch entfernt sich sehr von dem der niederen Reihe; er erinnert nur wenig an Citronen und nähert sich dem des *n*-Decylaldehyds.