

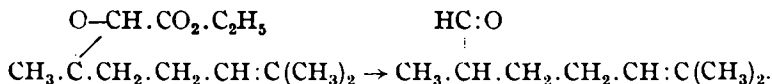
367. G. Fester und D. Pucci: Vereinfachte Kondensation mit Natriumäthylat (2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(7)).

[Aus d. Chem. Fakultät d. Litoral-Universität, Santa Fe, Argentinien.]

(Eingegangen am 29. Mai 1936.)

Im Verlauf unserer Arbeiten über das Drüsensekret der Alligatoren¹⁾ hatten wir die Vermutung geäußert, daß der von uns Yacarol benannte Körper mit dem von J. Doeuvre²⁾ dargestellten 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(7) identisch sei. Diese Auffassung hat sich nicht bestätigt, vielmehr sind die aus beiden Substanzen von uns hergestellten Semicarbazone der Brenztraubensäure-ester verschieden, wie aus Schmelzpunkt und Elementaranalyse hervorgeht³⁾.

Da der von Doeuvre zur Darstellung des Dimethyl-heptenols aus Methylheptenyl-magnesiumbromid mit Trioxymethylen eingeschlagene Weg sehr langwierig ist und schlechte Ausbeuten liefert, haben wir nach einer anderen, teils von dem gleichen Autor⁴⁾ und teils von Verley⁵⁾ herrührenden Methode gearbeitet, die vom Methyl-heptenon über den Glycidester zum Dimethyl-heptenaldehyd führt:



Unser Beitrag zu diesem Verfahren besteht in der Reduktion des Aldehyds zum Dimethyl-heptenol und dessen Überführung in das Semicarbazon des Brenztraubensäure-esters, ferner in der Abänderung der Herstellung des Natriumäthylats; die Vermeidung des lästigen Trocknens läßt die Methode auch für andere Reaktionen mit diesem Kondensationsmittel empfehlenswert erscheinen.

Beschreibung der Versuche.

1) Natriumäthylat und Kondensation.

Etwa 6 g Natrium werden unter 60 ccm Ligroin (Sdp. 100—120°) gewogen und der spätere Ansatz auf diese Natriummenge berechnet. Man läßt unter Rückfluß 60 ccm absol. Alkohol allmählichzutreten, zuletzt unter Erwärmung auf dem Wasserbade, weil sonst das auskristallisierende Äthylat die Lösung des Natriums hintanhält. Beim Abkühlen unter Schütteln erhält man so eine feinkrystallinische Paste des Äthylats.

Zu der auf —5° abgekühlten Paste wird eine ebenfalls vorgekühlte Mischung äquimolekularer Mengen von käuflichem Methyl-heptenon und Chloressigester unter Schütteln allmählich zugegeben. Nach 16-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird mit absteigendem Kühler im Ölbad zuerst 5 Stdn. auf etwa 80° und 1 Sde. bis gegen 100—120° erhitzt, wobei überschüssiger Alkohol und ein Teil des Ligroins übergehen. Weiter wird genau so verfahren, wie von Doeuvre angegeben, d. h. nach Versetzen mit Eis und Essigsäure wird ausgeäthert und schließlich im Vakuum destilliert. Wir haben

¹⁾ B. 67, 365 [1934].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 45, 403 [1929].

³⁾ Vorläufig sei mitgeteilt, daß wir im Yacarol das *d*-Citronellol als wesentlichen Bestandteil fast sicher nachgewiesen haben. — Dimethyl-heptenol könnte höchstens als Nebenbestandteil vorhanden sein.

⁴⁾ I. c. S. 710. Wir sind dem Autor für briefliche Hinweise dankbar.

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 85, 608 [1924].

zuerst bei 5 mm bis über 60° vordestilliert und dann den Glycidester erhalten, der bis gegen 117° überging (Sdp.₁₈ nach Doeuvre 143—145°). Ausbeute 23 g Ester aus 6 g Natrium, d. h. 50% mehr als bei Verwendung trocknen Äthylats.

2) Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung.

Nach Doeuvre wird mit 10-proz. alkohol. Kalilauge in geringem Überschuß verseift und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ausgeäthert. Die Glycidsäure wird zweckmäßig durch Ausschütteln mit Natronlauge von etwas im Äther gelöst bleibendem Methyl-heptenon getrennt. Nach erneutem Ansäuern, Ausäthern und Trocknen wird im Vakuum destilliert, wobei das Dimethyl-heptenal bei etwa 60° (12 mm) übergeht. Sdp.₁₉ nach Doeuvre 80°.

3) Reduktion, Veresterung, Semicarbazon.

1 g Dimethyl-heptenal in 20 ccm 96-proz. Alkohol wurde mit einigen Tropfen Eisessig und Phenolphthalein versetzt und dann mit 9 g Natriumamalgam (2-proz.) unter Schütteln reduziert, wobei die Reaktion durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer gehalten wurde. Nach etwa 40 Min. wurde mit Wasser und etwas Sodalösung versetzt und ausgeäthert.

Eine kleine Menge des so erhaltenen Dimethyl-heptenols wurde über den Phthalsäure-ester gereinigt; es zeigte jetzt $n_D^{25} = 1.4586$ statt 1.4547, war also noch nicht ganz rein⁶⁾. Der Geruch ist dem des rohen Yacarols ähnlich, aber weniger intensiv rosenartig.

Ferner wurde 1 g mit 1.3 ccm Brenztraubensäure 3 Stdn. im Ölbad erhitzt (Außentemperatur 120—130°), mit verd. Sodalösung versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde eine Lösung von 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1.5 g Kaliumacetat in 5—10 ccm Wasser zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, wobei das zunächst ölig ausfallende Semicarbazon fest wurde. Nach mehreren Stdn. wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit wenig Wasser und dann aus Petroläther mit etwas Benzol wurde das Semicarbazon in Form von Nadeln oder undeutlichen, oft zu kugeligen Aggregaten vereinten Prismen vom Schmp. 100° (korr.) erhalten⁷⁾.

$C_{13}H_{23}O_3N_3$. Ber. C 57.96, H 8.61, N 15.61.

Gef. „ 58.73, „ 8.66, „ 15.02.

⁶⁾ An dieser Stelle sei der Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias für die leihweise Überlassung eines Refraktometers gedankt.

⁷⁾ Das entsprechende Semicarbazon des Yacarols schmilzt bei 109° und die Analyse stimmt auf einen Alkohol C_{10} .

Berichtigungen.

Jahrg. 69 [1936], Heft 7, S. 1769, 20 mm v. u. lies: „Benzyl... 91.9“ statt „Benzyl... 92“; ebenda S. 1771 ist das in Tab. 5 für die Umsetzung von NH_4Cl mit $C_2H_5 \cdot MgCl$ angebrachte Minuszeichen — durch ein einfaches Pluszeichen + zu ersetzen.

Jahrg. 69 [1936], Heft 7, S. 1792, 6. Zeile v. o. lies: „1933“ statt „1930“.