

ISTVÁN ALKONYI

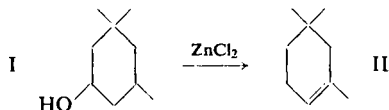
Notiz zur Konstitution des Dehydratationsproduktes von Dihydroisophorol

Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs

(Eingegangen am 7. Dezember 1959)

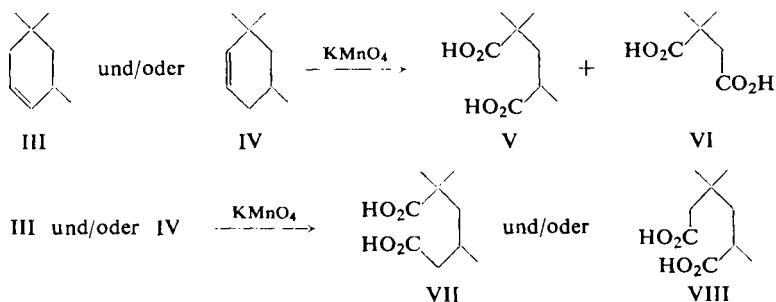
Durch oxydativen Abbau wird bewiesen, daß der durch Dehydratation des Dihydroisophorols entstehende Kohlenwasserstoff ein Gemisch darstellt, in dem sich das von O. WALLACH als einziges Produkt bezeichnete α -Cyclogeraniolen nur in untergeordneter Menge befindet.

O. WALLACH teilte im Jahre 1902 mit ¹⁾, daß die Wasserabspaltung aus dem von E. KNOEVENAGEL ²⁾ dargestellten Dihydroisophorol (I) vom Schmp. 34.5°³⁾ zu α -Cyclogeraniolen (II) führe.



An der Gewinnung von reinem α -Cyclogeraniolen interessiert, überprüfte ich diese Methode. Wallach führte den Beweis für die Bildung von II durch Herstellung eines Nitrosats vom Schmp. 104° aus dem Reaktionsprodukt. Das erwähnte Nitrosat bildet sich jedoch nach eigenen Versuchen nur in 7-proz. Ausbeute. Nach oxydativem Abbau des Dehydratationsproduktes konnte die erwartete Isogeronsäure nicht isoliert werden.

Der Kohlenwasserstoff von Wallach mußte nach diesen Befunden aus einem Gemisch bestehen, was sich durch Kaliumpermanganatabbau beweisen ließ. Das erhaltene Gemisch der Abbausäuren wurde mit überschüss. Diazomethan methyliert, sodann wurden die durch Vakuumfraktionieren der Methylester gewonnenen Fraktionen nach Hydrolyse und Reinigung identifiziert. So konnten in kristallisiertem Zustande α,α,α' -Trimethyl-glutarsäure (V) und α,α -Dimethyl-bernsteinsäure (VI) isoliert werden. Die erstere kann nur aus den Kohlenwasserstoffen III bzw. IV entstanden sein.



¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **324**, 115 [1902].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **297**, 194 [1897].

³⁾ Zur Konfiguration der Dihydroisophorole siehe a) E. G. PEPPIAT und R. J. WICKER, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3122. b) I. ALKONYI, Chem. Ber. **92**, 1130 [1959].

Aus den höheren Fraktionen konnte eine ölige Säure der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_4$ gewonnen werden. Das Ausbleiben der Kristallisation liegt wahrscheinlich darin begründet, daß ein Gemisch der beiden möglichen Säuren VII und VIII vorlag.

Wiederholung dieser Versuche, ausgehend vom Dihydroisophorol vom Schmp. 56.5°, lieferte das gleiche Ergebnis.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wasserabspaltung aus den Dihydroisophorolen: Eine gepulverte Mischung von 152 g (1.07 Mol) Dihydroisophorol und 230 g (1.68 Mol) $ZnCl_2$ wurde 2 Stdn. unter Rückfluß bei 160° gehalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert und der übergetriebene Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen. Nach Trocknen mit $CaCl_2$ und Abdampfen des Äthers hinterblieb eine Flüssigkeit, die bei Normaldruck überwiegend zwischen 135 und 140° übergang. Diese Fraktion wurde anschließend über metallischem Natrium destilliert. Sdp.₇₆₀ 138–140°. Ausb. 101 g (76% d. Th.).

C_9H_{16} (124.1) Ber. C 87.03 H 12.99 Gef. C 87.10 H 12.92

Nitrosat des α -Cyclogeraniols: 10 ccm (8 g, 0.064 Mol) Kohlenwasserstoff löste man in 25 ccm Eisessig, vermengte mit 10 ccm (7.5 g, 0.07 Mol) frisch bereitetem Isoamylnitrit und kühlte das Gemenge in einer Kältemischung. Der unter 0° gekühlten Mischung wurden unter ständigem Schütteln 12 ccm konz. Salpetersäure tropfenweise zugesetzt. Nach kurzer Zeit schied sich eine farblose, krist. Substanz aus, die filtriert, erst mit Wasser, dann mit Äther gründlich gewaschen und sodann über $CaCl_2$ im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Ausb. 1.0 g. Schmp. 103–104°.

$C_9H_{16}N_2O_4$ (216.2) Ber. N 12.96 Gef. N 13.00, 13.10

Oxydativer Abbau des Kohlenwasserstoffgemisches der Zusammensetzung C_9H_{16} : Eine Lösung von 101 g (0.81 Mol) des Kohlenwasserstoffgemisches in 500 ccm reinem Benzol wurde mit der Lösung von 343.2 g (2.17 Mol) $KMnO_4$ und 250 g (2.3 Mol) Na_2CO_3 in 5.5 l Wasser (in zwei Ansätzen) in der Schüttelmaschine bis zum Verschwinden der violetten Farbe geschüttelt. Sodann wurde die heterogene Mischung mit 50-proz. Schwefelsäure stark angesäuert und das ausgeschiedene Mangandioxyd durch Zutropfen einer 25-proz. Wasserstoffperoxydlösung in Lösung gebracht. Nach Trennung der wäßr. von der benzolischen Schicht wurde die erstere in einem Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Die sauren Spaltprodukte entzog man der benzol. Lösung mit 5 mal 20 ccm und dem äther. Extrakt mit 14 mal 30 ccm gesätt. Hydrogencarbonatlösung. Die vereinigten Auszüge wurden mit Phosphorsäure kongo-sauer gemacht und mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung hinterließ 43.5 g einer zähen Flüssigkeit, die, in 100 ccm Äther gelöst, mit überschüss. äther. Diazomethan-Lösung versetzt wurde. Das nach Trocknen und Abdampfen des Äthers verbliebene rohe Estergemisch ergab bei der Vakuumdestillation (2.5 Torr) folgende Fraktionen:

1. 50–62°	9.7 g	farblose Flüssigkeit
2. 62–78°	11.6 g	„ „
3. 78–90°	4.5 g	„ „
4. 90–95°	4.5 g	„ „
5. Destillationsrückstand ..	13.6 g	braune Flüssigkeit

Jede der Fraktionen 1–4 verseifte man mit 15-proz. Salzsäure in gleicher Weise und identifizierte die Säuren. Als Beispiel sei die *Hydrolyse der 3. Fraktion* wiedergegeben:

Man kochte den Ester (4.5 g) mit 200 ccm 15-proz. Salzsäure 12 Stdn. unter Rückfluß, versetzte die abgekühlte Lösung mit 1 g Aktivkohle und dampfte nach dem Filtrieren auf

einem Dampfbad bis zur Sirupkonsistenz ein. Den Rückstand alkalisierte man mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und entzog der Lösung die neutralen Anteile mit Äther. Die alkalisch-wäßr. Lösung engte man auf dem Dampfbad bis zur Trockne ein, löste den Rückstand in möglichst wenig Wasser, machte mit konz. Salzsäure kongosauer und zog 7 mal mit 30 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte hinterließen 3.1 g farbloses Öl, das teilweise kristallisierte.

Identifizierung der Hydrolysenprodukte

Die 1. *Frakt.* (vollständig kristallin) wog 6.4 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *a.a-Dimethyl-bernsteinsäure* (VI) („Merck“) 138°.

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.33 H 6.90 Gef. C 49.40 H 6.85 Äquiv.-Gew. 73.97, 73.37

Die 2. *Frakt.* (hauptsächlich kristallin) wog 9.3 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. mit *Dimethylbernsteinsäure* (VI) 138°.

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.33 H 6.90 Gef. C 49.38 H 6.84 Äquiv.-Gew. 73.73

Die 3. *Frakt.* (halb kristallin, halb ölig) wog 3.1 g. Die abfiltrierten Kristalle (1.5 g) werden dreimal aus Wasser umkristallisiert: Schmp. 96–96.5°. *a.a.a'-Trimethyl-glutarsäure* (V).

$C_8H_{14}O_4$ (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 Gef. C 55.07 H 8.01 Äquiv.-Gew. 87.83

Der ölige Anteil dieser Fraktion (1.6 g) zeigte keine Kristallisationsneigung. Mit 5 ccm Wasser zweimal aufgeköcht, abgekühlt, dekantiert und im Vakuumexsikkator getrocknet, wog er noch 1.2 g. Es kann VII oder VIII vorliegen.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.44 H 8.56 Gef. C 57.38 H 8.60 Äquiv.-Gew. 94.6

Die 4. *Frakt.* (vollständig ölig) wog 3 g. Mit Wasser wie oben behandelt, verblieben noch 2.4 g. Es kann VII oder VIII vorliegen.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.44 H 8.56 Gef. C 57.40 H 8.55 Äquiv.-Gew. 94.4