Alkohol. In ganz reinem Zustande lag der Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 108°. Die Analyse ergab:

0,1025 g gaben 0,2532 g CO₂ und 0,087 g H₂O.
0,0997 g gaben 14,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ ON ₃ :	Gefunden:
C 67,47	67,37 %
H 9,24	9,48 „
N 16,87	16,62 „

β-Isojonon-p-bromphenylhydrazon.

p-Bromphenylhydrazin (Schmp. 107—109°), frisch aus Wasser umkrystallisiert, wurde in der Kälte in Eisessig gelöst. 5 ccm dieser Lösung wurden mit 6 Tropfen *β*-Isojonon versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser schied sich ein braunes Öl ab, das nach einigen Tagen zu Krystallen erstarrte, die bei 150—152° schmolzen. Die braun gefärbten Krystalle sind unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und konnten schwer umkrystallisiert werden. Acetyl-bromphenylhydrazin schmilzt bei 163°. Der Mischschmelzpunkt beider ging auf 130° herunter, so daß das Vorliegen von Acetylbromphenylhydrazin ausgeschlossen ist.

Citrylidenbisacetessigester,

[Nach Versuchen von Mamontoff und Stang.¹⁾]

Zwei Moleküle frisch destillierter Acetessigester (100 g) werden mit einem Molekül Citral (59 g) in einer weithalsigen, gut schließenden Flasche zusammengebracht. Das Reaktionsgemisch kühlt man in Eis und Kochsalz auf mindestens -5° und fügt alsdann 3—5 g Piperidin in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln hinzu, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über 0° steigt.

¹⁾ Stang, Diss. Heidelberg 1898.

330 Knoevenagel: Untersuchungen in der Citralreihe.

Das Reaktionsgemisch, das sich bald nach Zugabe des Piperidins durch Wasserabspaltung trübt, verbleibt etwa 48 Stunden in der Kältemischung. Nach dieser Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden und vermehren sich nun schneller, wenn man das Gemisch jetzt aus der Kältemischung entfernt und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach 3 bis 4 Tagen ist das ganze zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden mit wenig Alkohol gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so farblosen Citrylidenbisacetessigester vom Schmp. 64° . Die Ausbeute an umkrystallisiertem Ester betrug im Durchschnitt 61% der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Äther, sowie in warmem Ligroin.

Berechnet für $C_{22}H_{36}O_6$:		Gefunden:
C	67,00	67,44 %
H	8,63	8,50 „

Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Piperidins mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Da es nicht gelang, sie ebenfalls zur Krystallisation zu bringen, wurde sie im Vakuum destilliert. Der größte Teil geht, in Übereinstimmung mit Mamontoffs Notizen, bei einem Druck von 15 mm zwischen 210 — 220° als dickes, gelbes Öl über.

Eine Analyse, die Mamontoff von einer bei 219° unter 15 mm Druck siedenden Fraktion ausführte, ergab fast die für Citrylidenbisacetessigester berechnete Zusammensetzung:

Gef. C 66,13; H 8,64%,

war aber nicht zum Erstarren zu bringen. Wird der feste Ester im Vakuum destilliert, so lieferte er unter teilweiser Zersetzung dasselbe Produkt wie die Mutterlauge und erstarrt nicht wieder.

Oxim des Citrylidenbisacetessigesters. Ein Mol des Citrylidenbisacetessigesters (3 g) wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und diesem Gemenge eine wäßrige Auflösung von etwas mehr als einem Mol (0,65 g) salzsauren Hydroxylamins zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Eintritt schwach alkalischer Reaktion mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung

und mit so viel Alkohol versetzt, daß klare Mischung erfolgt. Nach etwa 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das abgeschiedene Oxim abfiltriert, auf dem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 164°. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{22}H_{35}O_6N$:		Gefunden:	
C	64,55	64,24	64,31 %
H	8,55	8,72	8,68 „

Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-
cyclohexenon-5,

Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein Mol (50 g) des Citrylidenbisacetessigesters in der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 4 Molen Kaliumhydroxyd (20 g KOH in 150 g Alkohol) 3—4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade in lebhaftem Sieden gehalten. Nach dem Ansäuern mit Mineralsäure bis zur schwach sauren Reaktion wird der Alkohol unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes im Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.

Zwischen 197—198° (15 mm) geht ein wasserhelles, dünnflüssiges Öl in einer Ausbeute von etwa 69% der Theorie über.

Die bei der Darstellung des Citrylidenbisacetessigesters zurückgebliebene Mutterlauge gab bei der Behandlung mit alkoholischem Kali den gleichen Körper.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O$:		Gefunden:	
C	82,76	82,84 %	
H	10,35	10,70 „	

Spez. Gew. 0,933 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$; 0,932 $\left(\frac{16,5^\circ}{4^\circ}\right)$;

n_D 1,50846 (20°); 1,50974 (16,5°).

Mol.-Refr.: Ber. $\bar{v}$ 72,50. Gef. 74,82; 75,08.

Bromadditionsprodukt des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5. Die drei Doppelbindungen des Hexenons konnten mit Brom erkannt werden.

Wenn alle drei Doppelbindungen des Körpers Brom aufnehmen, müssen von 1 g des Körpers 2,06 g Brom addiert werden.

Tatsächlich werden in Kältemischung von 1 g Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5 beim langsamen Einfließen einer Bromlösung in Chloroform (1 ccm enthaltend 0,143 g Brom) in das in Chloroform gelöste Hexenon 2,086 g Brom addiert. Selbst wenn die Lösung nach beendeter Bromaufnahme sofort im Vakuumexsiccator verdunstet wird, konnte keine feste Verbindung erhalten werden, da starke Bromwasserstoffabspaltung eintrat.

**Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-
cyclohexanol-5,**

10 g des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5 wurden mit der 10 fachen Menge Alkohol (am besten in Anteilen zugesetzt) und 12 g Natrium unter Erwärmen reduziert. Nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure und Abdampfen des Alkohols mit Fraktionieraufsatz läßt sich ein Öl isolieren, das bei 163—164° (11 mm) dünnflüssig und wasserhell übergeht.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$:

C	81,35
H	11,86

Gefunden:

81,11	81,22 %
11,90	11,87 „

Die folgenden Konstanten sind mit Produkten aus verschiedenen Darstellungen ermittelt; doch wurde zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des entsprechend angeführten Brechungsexponenten stets der gleiche Körper benutzt.

Spez. Gew. 0,900 $\left(\frac{18,5^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$; 0,902 $\left(\frac{16,5^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$; 0,902 $\left(\frac{18,5^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

n_D 1,49182 (18,5°); 1,49258 (16,5°); 1,49197 (18,5°).

Mol.-Refr.: Ber. $\bar{r}_2$ 74,48. Gef. 76,05; 75,98; 75,90.

Bromadditionsprodukt des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5. Bei der Bromierung konnten zwei Doppelbindungen festgestellt werden. In drei Fällen wurden von 1 g Substanz in Chloroform gelöst: 9,0, 9,4 und 9,7 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm enthaltend 0,143 g Brom) gebraucht, entsprechend 1,287, 1,334 und 1,387 g Brom. Zwei Doppelbindungen würden erfordern 1,35 g Brom.

Ein festes Bromadditionsprodukt wurde nicht erhalten, da bald nach Beendigung der Reaktion eine reichliche Bromwasserstoffabspaltung eintrat. Nach dem Verdunsten des Chloroforms in der Kälte blieb ein braunes, dickes Öl zurück.

Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-
cyclohexanon-5,

10 g des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5 wurden unter Umschütteln mit 90 g Beckmannscher Chromsäuremischung oxydiert unter Einstellung der Temperatur auf etwa 50°, wobei anfangs gekühlt und zum Schluß etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt wurde.

Das rohe, durch Aufnahme mit Äther gewonnene Keton wurde nach Verdunsten des Äthers mit ungefähr dem doppelten Volumen Natriumbisulfitlauge längere Zeit geschüttelt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde beginnt eine Krystallabscheidung, die nach 24 Stunden beendet ist. Die Bisulfitverbindung des Ketons wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Äther gewaschen und durch Sieden mit Pottaschelösung wieder zerlegt. Das sich abscheidende wasserhelle, leicht bewegliche Öl siedete bei 172° (15 mm).

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$:

C 82,05
H 11,11

Gefunden:

81,87 %
11,46 „ .

334 Knoevenagel: Untersuchungen in der Citralreihe.

Spez. Gew. 0,907 $\left(\frac{18,5^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$; n_D 1,49163 (18,5°).

Mol.-Refr.: Ber. $\bar{r}_2$ 72,97. Gef. 74,80.

Bromadditionsprodukte des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5. 1 g des reinen Hexanons in wenig Chloroform wird mit Kältemischung gekühlt und aus der Bürette mit Brom in Chloroform (1 ccm der Lösung enthaltend 0,20 g Brom) versetzt. Es wurden 7 ccm verbraucht, entsprechend 1,40 g Brom. Zwei Doppelbindungen in der Seitenkette des Hexanons sollten 1,36 g Brom verbrauchen.

Beim Verdunsten des Chloroforms im Vakuum hinterbleibt ein Öl, das nicht erstarrt. Es zersetzt sich andauernd unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung.

Bei der Reduktion des Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanon-5 mit Natrium und Alkohol wurde dasselbe Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5 wie aus dem Hexenon erhalten. Es siedete bei 163° (11 mm).

Methyl-1(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexen,

5 g Methyl-1-(dimethyl-2,6-heptadienyl-3)-cyclohexanol-5 wurden mit 3 g Phosphorsäureanhydrid versetzt und im Ölbad auf 190° erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich anfangs braunschwarz, wird erst dickflüssig und gegen Ende der Reaktion dünnflüssig. Nach etwa einer Stunde ist das Ende der Reaktion daran zu erkennen, daß alles Phosphorsäureanhydrid verflüssigt ist. Das abgeschiedene Öl wird zur Rein-darstellung mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält ein wasserhelles, dünnflüssiges Öl, das zwischen 143—144° (15 mm) übergeht.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$:

C	88,07
H	11,92

Gefunden:

88,15	87,91 %
11,98	12,04 „

Übersicht über die isomeren Citrylidenacetessigester und ihre Derivate.

Sehlers α -Ester (Gemeenge beider)

¹⁾ Die Bezeichnung war seinerzeit gewählt, ehe Tiemann die Namen α - und β -Jonon für die beiden bekannten Riechstoffe einführte (vgl. Sehler, Diss. Heidelberg 1897). Sie ist indessen nur in der Dissertation angewandt worden. Ich habe sie jetzt fallen lassen, um keine Verwirrung in der Literatur anzurichten.

Spez. Gew. 0,920 $\left(\frac{16,5^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$; 0,923 $\left(\frac{18,5^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

n_D 1,5040 (16,5°); 1,4988 (18,5°).

Mol.-Refr.: Ber. $\bar{r}_s$ 72,49. Gef. 70,17; 69,33.

Der Versuch zur quantitativen Bromaufnahme mit Brom in Chloroform scheiterte daran, daß der erste Tropfen Bromlösung eine intensiv blaurote Färbung hervorrief, die in fünf Minuten in ein reines Dunkelblau und bei längerem Stehen in Grauschwarz überging. Sehr bald trat nach Zusatz von Brom auch eine reichliche Bromwasserstoffabspaltung ein.