

trockne Säuren erzeugen, dem Fuchsin analog constituirt sind, und es wird deshalb von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, ob diese Salze mit trockenem Ammoniak das von uns dargestellte Anhydrid oder vielleicht die monomolekulare Form desselben liefern. Man sieht, dass hier die Aussicht eröffnet ist, das so viel erörterte Problem der Constitution der Rosanilinsalze auf experimentellem Wege zu lösen, und wir haben daher auch sogleich die entsprechenden Versuche bei dem Fuchsin begonnen. Trocknes, saures *p*-Rosanilin wurde mit Pyridin übergossen und trocknes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit entfärbte sich unter Abscheidung von farblosen Krystallen, die wohl Salmiak sind, und verhält sich ganz so wie die Homolka'sche Farbbase. Bei der Wiederaufnahme der Arbeiten nach den Ferien sollen diese Versuche sofort zu Ende geführt werden, und wir veröffentlichen diese unvollkommenen, vorläufigen Beobachtungen nur, um einige Zeit ungestört den Gegenstand bearbeiten zu können.

Schliesslich bemerken wir, dass unser Anhydrid in einer einfachen Beziehung zu den Anhydriden des *p*-Aminobenzylalkohols steht, welche in Beilstein's Handbuch (Ergänzungsbd. II, 646) unter dem Namen Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol beschrieben sind, da das *p*-Aminotriphenylcarbinol nichts Anderes als Diphenyl-*p*-aminobenzylalkohol ist. Diese durch Einwirkung von Säuren auf *p*-Aminobenzylalkohol erhaltenen Substanzen deuten je nach der Darstellung auf einen verschiedenen Grad der Polymerisation hin; es ist daher auch nicht ausgeschlossen, dass es gelingen kann, einen monomolekularen Repräsentanten dieser Gruppe zu erhalten.

477. Hans Rupe und Walther Lotz: Ueber einige Condensationen mit Citronellal.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli 1903.)

Zur Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen war es nöthig, auch solche ungesättigte Verbindungen zu berücksichtigen, welche den asymmetrischen Complex in derselben Kette haben, in der sich auch die Doppelbindungen befinden, während bei den von uns bisher bearbeiteten Menthylestern der ungesättigte Rest, selbst optisch inactiv, erst mit dem optisch activen Menthol vereinigt werden musste. Wir beabsichtigen aus diesem Grunde, eine Reihe von Condensationsproducten des einzigen, leicht zugänglichen, optisch activen Aldehydes,

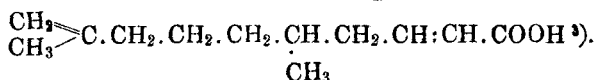
des Citronellals, zu untersuchen, und haben zunächst die Citronelliden-Essigsäure und das Citronelliden-Aceton dargestellt.

Es liegen noch sehr wenige systematische Untersuchungen vor — obgleich zahlreiche derartige Fälle bekannt sind — über den Einfluss, den der Eintritt einer Kohlenstoffdoppelbindung in einem asymmetrischen Complex auf das Drehungsvermögen einer optisch activen Substanz ausübt, ferner wie das Rotationsvermögen durch Veränderungen, welche die doppelte Bindung erfährt, in Mitleidenschaft gezogen wird.

Solche Arbeiten sind eigentlich erst von Haller¹⁾ und seinen Schülern, sowie von Zelinsky²⁾ ausgeführt worden.

Unsere Untersuchungen ergaben bis jetzt, dass, wenn eine Doppelbindung in eine der vier Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms des Citronellals eintritt, die ursprüngliche Rechtsdrehung des Aldehydes in eine Linksdrehung übergeht; die Combination der doppelten Bindung mit der Carboxylgruppe in der Citronellidenessigsäure bewirkt eine starke, die mit der in diesem Falle weniger einflussreichen Carbonylgruppe in dem Condensationsproducte mit Aceton, eine geringere Linksdrehung. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Umkehrung des Drehungsvermögens eine durch die ungesättigten Complexe bedingte starke Beeinflussung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms vorstellt.

Citronelliden-Essigsäure,



Zur Gewinnung einer Säure von dieser Constitution standen verschiedene Wege offen. Zunächst wurde die Einwirkung von Brom-

¹⁾ Haller und Müller, Compt. rend. 128, 1370 [1899]; Haller und Minguin, Compt. rend. 130, 1362 [1900].

²⁾ Zelinsky, diese Berichte 35, 2488 [1902]; Zelinsky und Zelikow, diese Berichte 34, 3255 [1901].

In einer vor Kurzem erst erschienenen Abhandlung: Compt. rend. 136, 1222 [1903], giebt Haller auch eine Zusammenstellung derjenigen bisher bekannt gewordenen Einflüsse, durch welche das Drehungsvermögen optisch activer Körper verstärkt wird. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn alle Fachgenossen, welche mit optisch activen Verbindungen zu arbeiten haben, auf diese Dinge besonders Rücksicht nehmen würden.

³⁾ Wir benutzen für diese Formeln die jetzt zumeist angenommene Citronellalformel von Barbier und Leser, Compt. rend. 124, 1308 [1897], die neuerdings von Harries und Schauwecker, diese Berichte 34, 2931 [1901], bestätigt wurde, indessen mit einem gewissen Vorbehalt, da, wie uns scheint, doch nicht alle Reactionen des Citronellals mit dieser Constitutionsformel in Einklang zu bringen sind.

essigester und Zink auf Citronellal versucht, die Reaction geht auf dem Wasserbade anfangs lebhaft, dann aber bald sehr träge vor sich; nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Oel erhalten, das zum grössten Theile, wie die Destillation zeigte, aus Isopulegol bestand (Sdp. 82—94°, B. = 9.5 mm). Die höher siedenden Antheile lieferten beim Verseifen mit Natronlauge nur sehr wenig Säure. Eine Wiederholung des Versuches, wobei als Verdünnungsmittel Benzol angewandt wurde, gab dasselbe Resultat.

Nun wurde versucht, das (unten zu beschreibende) Citronelliden-Aceton mit unterbromigsaurem Alkali zu oxydiren. Schüttelt man das ungesättigte Keton mit einer Lösung, welche die berechnete Menge Hypobromit enthält, auf der Maschine, so beginnt bald die Abscheidung von Bromoform, und die zuerst gelbe Mischung wird farblos. Entfernt man dann das Bromoform durch Ausschütteln mit Aether, säuert an und extrahirt mit Aether, so erhält man eine stark bromhaltige Säure, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren und aus der sich das Brom nicht mit alkoholischem Kali oder mit Chinolin entfernen lässt.

Schliesslich wurde nun versucht, Citronellal mit Malonsäure zu condensiren.

Dies gelang denn auch, und zwar unter Anwendung des von Döbner zu diesen Zwecken empfohlenen Pyridins als Condensationsmittel.

Das von uns zur Darstellung dieser Säure benutzte Citronellal war von Schimmel & Co. bezogen worden; wie uns von der Firma freundlichst mitgetheilt wurde, ist der Aldehyd durch die Bisulfitverbindung gereinigt worden. Er destillirte unter 14 mm Druck zum grössten Theile bei 91—92° (F. i. D.); $d_4^{20} = 0.8549$, $[\alpha]_D = +12.89^\circ$.

50 g Citronellal, 53 g Malonsäure und 90 g Pyridin werden 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Hauptmengen des Pyridins und des unverbrauchten Aldehydes werden mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende Oel wird auf eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Verjagen des Aethers wird die Säure unter vermindertem Drucke destillirt. Sie kocht unter 14 mm Druck bei 175.5—177.5° (F. i. D.). Man erhält etwa 60—70 pCt. vom angewandten Citronellal. Die Säure bildet eine farblose und geruchlose, dicke Flüssigkeit, die auch bei —20° nicht fest wird.

0.1495 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.1420 g H₂O. — 0.0932 g Sbst.: 0.2515 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₃. Ber. C 73.40, H 10.28.
Gef. » 73.36, 73.60, » 10.63, 10.35.

Die Titration mit $\frac{1}{10}$ -*n*.-Natroudlauge ergab:

0.1918 g Sbst.: 9.78 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*.-NaOH. Ber. 9.85 ccm.
 $d_4^{20} = 0.9326$, $\alpha_D = -6.06^\circ$, $[\alpha]_D = -6.49^\circ$.

Die Säure ist in Wasser so wenig löslich, dass eine Bestimmung der Leitfähigkeit nicht ausgeführt werden konnte.

Die Salze dieser Säure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer löslich, sie fallen aus der neutralen, ammoniakalischen Lösung beim Versetzen mit Metallsalzen meist schleimig-gelatinös aus; nur das Silber-, das Nickel- und das Kobalt-Salz konnten in fester Form erhalten werden. Das in trockenem Zustande hellgrüne Nickel-salz wurde analysirt.

0.2248 g Sbst.: 0.0364 g NiO.
 $(C_{12}H_{19}O_2)_2Ni$. Ber. Ni 13.08. Gef. Ni 12.83.

Methylester der Citronellidenessigsäure.

Der Ester wurde durch Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf das Silbersalz im Rohr bei 100° dargestellt. Er siedet unter 14 mm Druck bei $135-137^\circ$ (F. i. D.) und stellt eine wasserhelle, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit vor, von charakteristischem, angenehmem Geruche.

0.1450 g Sbst.: 0.3952 g CO_2 , 0.1352 g H_2O .
 $C_{13}H_{22}O_2$. Ber. C 74.22, H 10.54.
 Gef. » 74.34, » 10.42.

Der Ester wurde in alkoholischer Lösung polarisirt.

$p = 9.7179$, $d_4^{20} = 0.8177$, $\alpha_D = -0.76^\circ$, $[\alpha]_D = -9.56^{(1)}$.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Citronellidenessigsäure.

3 g Säure wurden 12 Stunden lang mit wässriger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure geschüttelt und dann noch eben so lange stehen gelassen. Es wurde auf Eis gegossen, das schwere Oel mit Aether extrahirt, der Aether oftmals mit Eiswasser gewaschen und dann im Exsiccator verdunstet. Da das dunkle, zähflüssige Oel nach mehreren Tagen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde es analysirt.

0.2052 g Sbst.: 0.1577 g $AgBr_2$.
 $C_{12}H_{21}O_2Br$. Ber. Br 29.02. Gef. Br 32.70.

Es hatte sich hier also hauptsächlich das Monohydrobromid gebildet. Nun liessen wir die Säure, in bei 0° gesättigtem Eisessig-

¹⁾ Die Beobachtungsröhre hatte die Länge von 1 dm, das Licht wurde durch eine 6-procentige Lösung von Kaliumdichromat filtrirt, der Apparat war ein Halbschattenapparat, System Lippich.

bromwasserstoff gelöst, 48 Stunden im Eisschrank stehen und verarbeiteten im Uebrigen das gebildete Bromderivat wie oben angegeben; auch dieses Product wollte nicht krystallisiren.

0.1797 g Sbst.: 0.1813 g AgBr. — 0.2315 g Sbst.: 0.2320 g AgBr.

$C_{12}H_{22}O_2Br_2$. Ber. Br 44.87. Gef. Br 42.94, 42.65.

Zieht man in Betracht, dass man aus solchen zähflüssigen, nicht destillirbaren Oelen auch durch längeres Stehen im Vacuum niemals Aether, Essigsäure u. s. w. vollständig entfernen kann, so stimmt diese Analyse also genügend genau auf ein Dihydrobromid. Kocht man dieses Bromderivat, in Holzgeist gelöst, mit alkoholischer Kalilauge, so wird alles Brom in kurzer Zeit herausgenommen. Die bromfreie Säure zeigt keinen ganz constanten Siedepunkt, indessen konnte hauptsächlich eine Fraction von 184—188° unter 15 mm Druck isolirt werden; dieses Product scheint identisch zu sein mit dem gleich zu erwähnenden, vermittelt Schwefelsäure entstehenden Körper.

Es wurde nun versucht, das Dihydrobromid zur Dimethyldecan-säure zu reduciren. Auf die gewöhnliche Weise in Eisessig mit Zinkstaub behandelt, wird daraus eine bromfreie Substanz erhalten; zur weiteren Reinigung wurde diese mit Permanganat in Sodalösung von noch ungesättigten Verbindungen befreit. Die so gewonnene Säure liess sich jedoch schlecht destilliren, sie schäumte dabei auf und spaltete augenscheinlich Wasser ab, wie auch das Destillat Permanganat wieder stark reducirte, offenbar hatten sich bei der Oxydation Oxy-säuren gebildet. Deswegen sollte nun versucht werden, an die Citronellidenessigsäure Hydroxyle anzulagern, in der Erwartung, auf diese Weise zu einer Tetraoxysäure zu gelangen. Es wurde in eiskalter Lösung unter guter Kühlung mit der berechneten Menge $\frac{1}{2}$ -procentiger, eiskalter Permanganatlösung oxydirt und die vom Manganschamm abfiltrirte Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft.

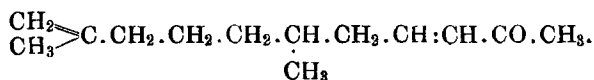
Nach dem Ansäuern wurde 20 Mal mit Aether extrahirt und der Aetherrückstand über Schwefelsäure in's Vacuum gestellt. Das Reactionsproduct war ein braunes, sehr zähflüssiges, in Wasser (bis auf wenig Harz) leicht lösliches Oel; da es nach 2 Wochen nicht krystallisiren wollte, versuchten wir, es zu destilliren, in der Hoffnung, vielleicht eine neue ungesättigte Säure zu erhalten. Es war aber nicht möglich, irgend eine constant siedende Fraction zu isoliren, auch waren die Destillate braun und schmierig.

Unter dem Einflusse von Schwefelsäure scheint die Citronellidenessigsäure in eine höher siedende Säure überzugehen. Schüttelt man die Säure längere Zeit mit 50-procentiger Schwefelsäure, so destilliren etwa 2 Drittel der angewandten Substanz von 179—187° (14 mm Druck), also circa 6° höher als das Ausgangsmaterial, und die Ausbeute an der neuen Verbindung wird noch besser, wenn man einige

Stunden mit 10-procentiger Schwefelsäure kocht, dagegen verharzt viel Säure, wenn man sie in concentrirte Schwefelsäure einträgt oder mit 60-procentiger Säure schüttelt. Es scheinen jedoch hier gleichzeitig zwei nahe an einander siedende Verbindungen zu entstehen. Dies zeigt sich besonders, wenn die Citronellidenessigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure esterificirt wird. 20 g Säure, gelöst in 100 g Methylalkohol, wurden mit 2 g reiner concentrirter Schwefelsäure 8 Stunden lang im Sieden erhalten. Der entstandene Ester wurde in 4 Fractionen zerlegt (unter 14 mm Druck): 1. 142—146° = 1.1 g. 2. 146—150° = 7.4 g. 3. 151—158° = 9.1 g. 4. 159—164° = 3.8 g. Man sieht daraus, dass hierbei nur eine minimale Spur des schon oben beschriebenen Esters der Citronellidenessigsäure gebildet worden ist, daneben entstanden jedoch die Ester von wahrscheinlich zwei neuen, höher siedenden Säuren. Die beiden Fractionen 2 und 3 wurden in 10-procentiger, alkoholischer Lösung polarisirt.

Fraction 2 drehte im 1 dm-Rohr 0.44° nach links, Fraction 3 0.19° nach links. Die weitere Untersuchung der Säure behalten wir uns vor.

Citronellalaceton,



Das Citronellalaceton ist bereits von Tiemann¹⁾ dargestellt worden, findet sich jedoch nur in der Patentliteratur erwähnt. Wir lassen deswegen hier eine kurze Beschreibung seiner Gewinnung und Eigenschaften folgen.

Die Condensation des Citronellals mit Aceton kann sowohl unter dem Einfluss von Barytwasser als auch von verdünnten Aetzkalken ausgeführt werden, nach dem letzteren Verfahren ist aber die Ausbeute besser und das Product leichter zu reinigen. Je 20 g Aldehyd wurden mit 30 g Aceton und 150 ccm einer 1-procentigen Natronlauge 12—15 Stunden geschüttelt, wobei anfangs gekühlt wird. Es wird sodann angesäuert, wieder mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aether wird über geglühtem Glaubersalz getrocknet, und der nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand fractionirt destillirt. Das Citronellalaceton kocht unter 14 mm Druck bei 142—144.5° (F. i. D.); übrigens ist die Ausbeute schlecht, es werden etwa 30 pCt. des Aldehydes zurückgewonnen, neben allerlei höher siedenden Antheilen.

¹⁾ Diese Berichte 27, R. 768 [1894], D. R. P. 75128. (Zusatz zum Jonon-Patent 73089.)

Das Keton bildet ein farbloses, mässig leicht bewegliches Oel von schwachem, an Citronellal erinnerndem Geruch. Es ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, in organischen Solventien leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

0.1726 g Sbst.: 0.5071 g CO₂, 0.1720 g H₂O.

C₁₃H₂₂O. Ber. C 80.34, H 11.41.

Gef. » 80.13, » 11.27.

$d_4^{20} = 0.8737$, $n_D = 1.360$, $[\alpha]_D = -2.70^\circ$.

Das für diesen Körper benutzte Citronellal sott unter 14 mm Druck bei 90—91°, hatte das spec. Gew. $d_4^{20} = 0.8570$ und $[\alpha]_D = +12.41^\circ$. Der angesäuerten, alkalischen Flüssigkeit entzieht Aether eine kleine Menge einer Substanz, welche den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften der Citronellasäure besitzt.

Einwirkung von Semicarbazid auf Citronellalaceton.

Lässt man das Keton mit einer wie üblich bereiteten Lösung von 1 Mol.-Gew. Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat stehen, so erhält man beim Eingiessen in Wasser nur schmierige Producte. Nimmt man dagegen etwas mehr als 2 Mol.-Gew. an Semicarbazid-Chlorhydrat, so beginnt bald eine Krystallisation weisser, zu Warzen vereinigter Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich sind, schmelzen sie bei 167°.

Wie die Analyse zeigt, hat sich hier nicht nur ein Semicarbazon gebildet, sondern es lagerte sich noch ein zweites Mol. Semicarbazid an, vermuthlich an die in der α - β -Stellung zur Ketogruppe befindliche Doppelbindung.

0.1080 g Sbst.: 25.35 ccm N (21°, 746 mm). — 0.1113 g Sbst.: 25.8 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₅H₃₀O₂N₆. Ber. N 25.78. Gef. N 26.21, 25.75.

Für die Formel des Semicarbazons: C₁₄H₂₅ON₃, berechnet sich N 16.75.

Da uns das Material ausging, musste die Untersuchung vorläufig abgebrochen werden; wir behalten uns aber vor, darauf zurückzukommen.

Basel. Universitätslaboratorium II.