

296. F. W. Semmler:

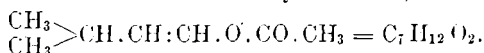
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über *enol-Isovaleraldehyd-acetat*, über *enol-Citronellal-acetat* und seine Umwandlung in die Isopulegol-Reihe.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Mai 1909.)

Es war durchaus nötig, daß das Material betreffend die Enolisierung der Aldehyde¹⁾ durch weitere Beispiele vermehrt wurde, da die bisher in Reaktion gebrachten Aldehyde eine Konstitution besitzen konnten, die gerade für die Enolisierung besonders günstig war. Es soll nun im Folgenden über das Ergebnis der Untersuchung des Isovaleraldehyds und des Citronellals berichtet werden: beide Aldehyde besitzen im Gegensatz zu dem neulich untersuchten Octanal und Heptanal eine verzweigte Kette, indem sie ebenfalls zur aliphatischen Reihe gehören. Der Isovaleraldehyd ist gesättigt, das Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, einfach-ungesättigt.

Es sei vorausgeschickt, daß auch diese beiden Aldehyde sich Essigsäureanhydrid usw. gegenüber vollkommen verhalten wie Alkohole, und zwar wie substituierte Vinylalkohole. In Bezug auf die Ausführung der Reaktion ist zu erwähnen, daß es genügt, wenn der in Reaktion zu bringende Aldehyd mit der molekularen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht oder in der Bombe bei der entsprechenden höheren Temperatur erhitzt wird.

enol-Isovaleraldehyd-acetat,

20 g Isovaleraldehyd werden mit ca. 25 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat im Autoklaven oder mit geringeren entsprechenden Mengen in der Bombe auf ca. 200° 1 Stunde lang erhitzt; das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen usw. Der Äther hinterließ ein Öl, das bei gewöhnlichem Druck fraktioniert destilliert wurde. Es ergaben sich 3 Fraktionen, von denen die I. bis ca. 110° siedete, II. 110—140°, III. 140—180°.

Die I. Fraktion bestand im wesentlichen aus unverändertem Isovaleraldehyd. Die II. Fraktion wurde wiederholt fraktioniert und er-

¹⁾ Vergl. die letzte Arbeit: F. W. Semmler, diese Berichte **42**, 1161 [1909].

gab bis zu 50% Ausbeute vom angewandten Isovaleraldehyd das *enol*-Isovaleraldehyd-acetat mit folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{760.} = 127-133^{\circ}$, $d_{20} = 0.8818$, $n_D = 1.41655$, während der freie Isovaleraldehyd zeigt: $Sdp_{760.} = 92^{\circ}$, $d_{20} = 0.8089$, $n_D = 1.39488$.

0.1055 g Sbst.: 0.2526 g CO_2 , 0.0316 g H_2O .

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.62, H 9.38.

Gef. » 65.30, » 9.65.

Das Isovaleraldehyd-Semicarbazon, $C_5H_{10}.N:NH.CO.NH_2$, schmolz bei 107° .

Die III. Fraktion, welche am höchsten siedet, besteht im wesentlichen aus Isovaleraldehyd-diacetat, das bei 195° sieden soll; jedoch beobachtete ich, daß während der Destillation der hochsiedenden Anteile fortwährend Essigsäure abgespalten wurde, also aus dem Diacetat sich wohl ungesättigtes Monoacetat bildete; schließt man die I. Fraktion, die im wesentlichen aus Isovaleraldehyd besteht, von neuem mit Essigsäureanhydrid in die Bombe ein, so erhält man wiederum zu ca. 50% ungesättigtes Monoacetat; auf diese Weise gelingt es schließlich, sämtlichen Isovaleraldehyd in *enol*-Isovaleraldehyd-acetat überzuführen, wobei nur wenig Diacetat entsteht, das seinerseits ebenfalls Monoacetat liefert.

enol-Citronellal-acetat, $C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3 = C_{12}H_{20}O_2$ ¹⁾.

Vom Citronellal wies ich seinerzeit nach, daß es im Gegensatz zu der damaligen Annahme der Ketonatur ein Aldehyd sei. Tiemann und Schmidt²⁾ ließen Essigsäureanhydrid auf den Aldehyd einwirken, um eventuell eine Invertierung hervorzurufen; es gelang diesen Forschern, von dem aliphatischen Citronellal aus zum cyclischen Isopulegol zu kommen. War nun die von mir aufgestellte Theorie, daß alle Aldehyde, die ein benachbartes H-Atom besitzen, wie ungesättigte Vinylalkohole reagieren, richtig, so mußte auch das Citronellal sich dieser Regel fügen, da es der Aldehydgruppe benachbart eine CH_2 -Gruppe enthält. In der Tat stellte es sich nun heraus, daß das Citronellal primär sich vollständig in das *enol*-Citronellal-acetat überführen läßt. Ist dies aber der Fall, so muß die von Tiemann und Schmidt beobachtete Reaktion eine sekundäre sein, und das aliphatische *enol*-Acetat ist bisher ganz übersehen worden.

Das angewandte Citronellal zeigte: $d_{20} = 0.8627$, $n_D = 1.45262$, $[\alpha]_D = +10^{\circ}$, (100 mm). $Sdp_{10.} = 83.5-87.5^{\circ}$.

1) Konstitutions- und Umsetzungsformeln siehe weiter unten.

2) Diese Berichte **30**, 27 [1897].

Je 30 g Citronellal werden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt, alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Soda alkalisch gemacht. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein Öl, das fraktioniert destilliert wurde:

I. Fraktion: Sdp_{10} . bis 105° , besteht im wesentlichen aus unverändertem Citronellal.

II. Fraktion wurde wiederholt fraktioniert und schließlich in der Form des *enol*-Citronellal-acetats erhalten, das folgende Daten zeigte: Sdp_{10} . = $110-115^{\circ}$, $d_{20} = 0.902$, $n_D = 1.45762$, $[\alpha]_D = -1^{\circ}$ (100 mm).

Es ist charakteristisch, daß bei der Schaffung einer doppelten Bindung beim Übergang von Citronellal in die Enolform die Rechtsdrehung abnimmt und das Monoacetat geringe Linksdrehung zeigt.

0.1099 g Sbst : 0.2967 g CO_2 , 0.1044 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.63, » 10.56.

Die III. Fraktion zeigt Sdp_{10} . = $125-150^{\circ}$ und enthält außer *enol*-Citronellal-acetat das Diacetat des Citronellals; aber beim Destillieren scheint auch hier geringe Essigsäure-Abspaltung vor sich zu gehen.

Behandelt man das in der I. Fraktion zurückgewonnene Citronellal von neuem mit Essigsäureanhydrid, so erhält man wiederum *enol*-Acetat, so daß es gelingt, schließlich das ganze Citronellal in den ungesättigten Ester umzuwandeln, indem nur wenig Diacetat gebildet wird.

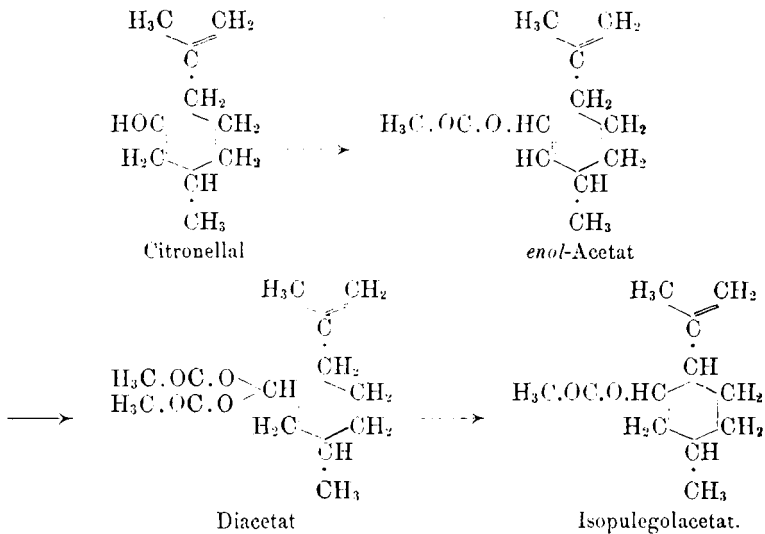
Überführung des *enol*-Citronellal-acetats in Isopulegol-acetat.

10 g des *enol*-Citronellal-acetats werden mit ca. 7 g Essigsäureanhydrid, dem etwas Eisessig beigemischt ist, am Rückflußkühler ca. 20 Stunden gekocht; das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen usw. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein Produkt, das folgende Eigenschaften zeigt: Sdp_{10} . = $100-105^{\circ}$, $d_{20} = 0.925$, $n_D = 1.459$, $[\alpha]_D = \pm 0^{\circ}$ (100 mm).

Wir erkennen, daß der Siedepunkt abgenommen und das Volumgewicht zugenommen hat; ebenso ist die Linksdrehung verschwunden. Verseift man dieses Produkt, so erhält man Isopulegol mit allen seinen Eigenschaften, während bei der Verseifung des *enol*-Citronellal-acetats Verharzung eintritt.

Aus dieser Invertierung des *enol*-Citronellal-acetats in Isopulegol-acetat muß geschlossen werden, daß sich von neuem Essigsäure an die doppelte Bindung anlagert, daß hierbei intermediär das Diacetat gebildet wird, das nun seinerseits unter Abspaltung von Essigsäure

und Ringschluß in Isopulegolacetat umgewandelt wird. Wir haben demnach folgende Übergänge:



Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daß sowohl der Isovaleraldehyd als auch das Citronellal sich unter geeigneten Bedingungen in das *enol*-Aldehyd-acetat umwandeln lassen und damit der allgemeinen Regel folgen.

Berlin, Ende Mai 1909.

297. Emil Schiller: Über Thionyl-weinsäureester.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 22. Mai 1909.)

Bei Versuchen, in dem Weinsäure-diäthylester die freien Hydroxylgruppen durch Chlor oder Brom zu ersetzen, fand ich, daß Thionylchlorid recht glatt einwirkt, aber unter Bildung von Thionylestern.

Aus den einfachen Alkoholen hat Carius¹⁾ Schwefligsäureester durch Thionylchlorid dargestellt. Bei mehrwertigen Alkoholen ist die

¹⁾ Ann. d. Chem. 111. 94 [1859].