

199. Zur Kenntnis des Rosenöls

1. Mitteilung

Über die tiefsiedenden Bestandteile des bulgarischen Rosenöls

von C. F. Seidel und M. Stoll

(9. VII. 59)

Das bulgarische Rosenöl ist schon von mehreren Autoren untersucht worden. Die wichtigsten Bestandteile sind (–)-Citronellol¹⁾ ²⁾ und Geraniol¹⁾, die bis zu 80% der Gesamtsubstanz ausmachen können. Ferner wurden, in geringerer Menge, folgende Komponenten isoliert: Phenyläthylalkohol²⁾ ³⁾, Linalool²⁾ ⁴⁾, Nerol⁵⁾, Farnesol⁵⁾, Nonylaldehyd²⁾, Citral²⁾, Benzaldehyd⁶⁾, Eugenol⁵⁾, Eugenol-methyläther⁷⁾ und Carvon⁷⁾.

Wir haben in den zwischen ca. 40 und 105°/10 Torr siedenden Anteilen eines bulgarischen Rosenöls ausser Benzaldehyd, Phenyläthylalkohol, Citronellol und Linalool einige weitere Substanzen nachgewiesen, nämlich Önanthaldehyd, Methylheptenon, n-Hexylalkohol und ein unbekanntes Oxyd C₁₀H₁₈O.

Eine roh vordestillierte Vorlaufraction (Sdp. 40°/14 Torr – 130°/0,3 Torr) von bulgarischem Rosenöl wurde in einer PODBIELNIAK-Kolonne fraktioniert. Von den 78 Fraktionen wurden diejenigen näher untersucht, welche nach Geruch und spektroskopischen Daten am interessantesten schienen, nämlich 5, 8, 10, 13, 14, 17–24, 35 und 60.

Auf Grund der IR.-Spektren und der physikalischen Konstanten bestehen die Fraktionen 24–29 aus Linalool und die Fraktionen 50–77 aus annähernd reinem Citronellol (vgl. Tab. 1). Diese Komponenten wurden ausserdem durch Derivate identifiziert (s. S. 1839).

Es wurden ferner Önanthaldehyd aus Fraktion 5 und Methylheptenon aus 8 und 10 als Semicarbazone isoliert, Hexylalkohol wurde aus 8, 10, 12 und 13 als Allophanat identifiziert. Das Oxyd C₁₀H₁₈O (Oxyd A) erhielten wir aus den Fraktionen 13–21. Diese neue Verbindung wurde eingehender untersucht.

Isolierung und Konstitutionsermittlung des Oxyds C₁₀H₁₈O (Oxyd A)

Das Oxyd C₁₀H₁₈O (A) bildete den wichtigsten Bestandteil der Fraktionen 13–21. Zur Reinigung der Verbindung wurden die betreffenden Fraktionen (Sdp. 66°/15 Torr bis 75°/10 Torr) durch Behandlung mit Semicarbazid-Lösung von Aldehyden und Ketonen, und hierauf mit Triäthylborat von Alkoholen befreit. Das übrig bleibende Gemisch von Oxyden und Kohlenwasserstoffen trennte man durch Chromatographie

¹⁾ L. S. GLICHITSCH & Y. R. NAVES, *Parf. France* **12**, 7 (1934).

²⁾ H. WALBAUM & K. STEPHAN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2302 (1900).

³⁾ H. v. SODEN & W. ROJAHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1720 (1900); H. WALBAUM, *ibid.* **33**, 1903, 2299 (1900).

⁴⁾ *Ber. Schimmel & Co.*, Oktober 1900, 57.

⁵⁾ H. v. SODEN & W. TREFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1094 (1904).

⁶⁾ A. KOBLER, *Diss. ETH*, Zürich 1950, S. 117.

⁷⁾ Y. R. NAVES, *Helv.* **32**, 967 (1949).

Tabelle 1. Fraktionierung von 622 g Vorkaufraktion von bulgarischem Rosenöl



Frakt.-Nr.	Menge ml	Siedepunkt	Analyse %C %H	Laut IR.-Spektrum vorhandene Gruppen	Konstanten	Isolierte Substanzen
1	28,1	36–40°/15 Torr				
2	5,4	40–43°/15 Torr			$n_D^{22} = 1,4460$ $\alpha_D = -27,7^\circ$	
3	10,5	43–45°	79,80 12,50 akt. H 0,51	OH	$d_4^{19} = 0,8403$ $\alpha_D = -23,6^\circ$ $n_D^{22} = 1,4446$	
3a	18,8	45–46°				
4	8,3	46–55°				
5	9,8	55–56,5°				Benzaldehyd Önanthol
6	9,4	56–58°	84,15 11,71 akt. H 0,16	OH 	$d_4^{18,5} = 0,8253$ $\alpha_D = -1,1^\circ$ $n_D^{23} = 1,4654$	
7	9,4	58–59°				
8	9,3	59–61,5°	80,48 11,10	OH 	$d_4^{19} = 0,8558$ $\alpha_D = +0,55^\circ$ $n_D^{23} = 1,4663$	Benzaldehyd Methylheptenon Hexylalkohol
9	9,5	61°				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

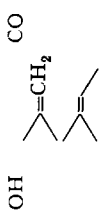



Frakt.-Nr.	Menge ml	Siedepunkt	Analyse %C %H	Laut IR.-Spektrum vorhandene Gruppen	Konstanten	Isolierte Substanzen
10	9,4	61-62°	79,89 12,52 akt. H 0,26	OH 	$d_4^{19} = 0,8356$ $n_D^{23} = 1,4514$ $\alpha_D = -0,17^\circ$	Methylheptanon Hexylalkohol
11	9,6	62°				
12	9,4	62-74°				Hexylalkohol
13	9,7	73-74°	80,34 12,04	OH -C-O-C-	$d_4^{19} = 0,8597$ $n_D^{22} = 1,4615$ $\alpha_D = -23,4^\circ$	Hexylalkohol Oxyd A
14	5,0	66-72°				Oxyd A
15-17	11,3	72°/15 Torr - 68°/10 Torr				Oxyd A
18	4,4	68-69°/10 Torr			$d_4^{20} = 0,8722$ $n_D^{22} = 1,4615$ $\alpha_D = -31^\circ$	Oxyd A
19	5,2	66-69°	77,33 11,95		$d_4^{20} = 0,8756$ $n_D^{22} = 1,4570$ $\alpha_D = -35,7^\circ$	Oxyd A
20	5,1	66-68°			$d_4^{20} = 0,8826$ $n_D^{22} = 1,4592$ $\alpha_D = -28^\circ$	Oxyd A
21	3,7	68-75°				Oxyde A & B

Tabelle 1 (Fortsetzung)







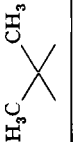



Frakt.-Nr.	Menge ml	Siedepunkt	Analyse %C %H	Iaut IR.-Spektrum vorhandene Gruppen	Konstanten	Isolierte Substanzen
22	2	76,5–80°				Oxyd B
23	5	79–81°				Oxyd B
24–29	36,2	78–81°	78,77 11,34 b)	OH ^{c)} –CH=CH ₂	$d_4^{20} = 0,8618$ $n_D^{22} = 1,4640$ $\alpha_D = -1,7^\circ$ ^{c)}	Linalool
30	3,4	81–84,5°				
31	3,4	84,5–86°		OH –CH=CH ₂		
32	3,6	86–87,5°		OH		
33	3,2	87,5–91,5°		OH 		
34	2,2	89–91,5°		OH 		
35	4,2	89–92°	78,96 10,78 akt. H 0,75	OH 	$d_4^{19} = 0,9427$ $n_D^{22} = 1,4938$ $\alpha_D = -2,9^\circ$	Phenyl- äthylalkohol
36–40	14,5	92–95°				
41	4,4	95°	77,92 9,76 akt. H 0,61	OH COOR AcO  H ₃ C 	$d_4^{20} = 0,9550$ $n_D^{23} = 1,4955$ $\alpha_D = -1,8^\circ$	
42	2,5	95–97°				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Frakt.-Nr.	Menge ml	Siedepunkt	Analyse %C %H	Laut IR.-Spektrum vorhandene Gruppen	Konstanten	Isolierte Substanzen
43	3	97–100°		OH · COOR AcO 		
44	4,4	100–101,5°	76,34 9,84	OH COOR AcO 	$d_4^{20} = 0,9403$ $\alpha_D = -3,5^\circ$ $n_D^{23} = 1,4797$	
45–46	10,3	101–103°		OH AcO 		
47–65	105,2	102–104°	76,82 12,52 d)	OH e) 	$d_4^{20} = 0,8610$ $n_D^{20} = 1,4609$ $\alpha_D = -4,9^\circ$	Citronellol
66–76	58,8	95–98°/7,8–7,2 Torr		OH f) 	$d_4^{20} = 0,8574$ $n_D^{22,5} = 1,4577$ $\alpha_D = -4,2^\circ$	
77–78	15,5	81,5–88°/4–3,5 Torr	76,89 12,45 h)		$d_4^{19} = 0,8550$ $\alpha_D = -4,0^\circ$	

a) Bei allen Angaben von α_D ist $l = 1$ dm
b) Fraktion 24
c) Fraktionen 24 und 27
d) Fraktion 50; Citronellol: C₁₀H₂₀O Ber. C 76,86 H 12,90%

e) Fraktionen 50, 52, 55, 57, 61, 65

f) Fraktionen 69, 72, 74, 77

g) Fraktion 69

h) Fraktion 77

an Aluminiumoxyd. Bei der Destillation der oxydischen Bestandteile, die sich geruchlich stark von den Kohlenwasserstoffen unterschieden, liess sich eine einheitliche Fraktion vom Sdp. 69–70°/12 Torr der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und $\alpha_D = -41,5^\circ$ ($l = 1$ dm) abtrennen, deren Menge ca. 1%/₀₀ des ursprünglichen Rosenöls betrug.

Das gleiche Oxyd liess sich auch durch Schütteln einer mit Triäthylborat vorbehandelten Fraktion mit einer wässrigen Lösung von Ferrocyannwasserstoffsäure isolieren. Es wurde aus der gebildeten Komplexverbindung mit Soda in Freiheit gesetzt.

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig nahm das Oxyd 1 Mol. Wasserstoff auf. Es ist also einfach ungesättigt und monocyclisch. Im IR.-Spektrum der reinen Verbindung tritt bei 1098 cm^{-1} eine sehr starke Oxydbande auf. Banden bei 823 und 1684 cm^{-1} lassen auf dreifache Substitution an der Doppelbindung schliessen⁸⁾. Bei der Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid bleibt es unverändert. Es kann also kein 1,2-Oxyd vorliegen.

Von Fraktion 21 an trat neben dem mit A bezeichneten Oxyd ein weiteres Oxyd oder Oxydgemisch⁹⁾ mit höherer Dichte und intensiverem Geruch auf. Die Analyse einer Fraktion vom Sdp. 76–79°/11 Torr deutete auf ein Gemisch von Oxyden $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ hin. Das IR.-Spektrum dieser Fraktion zeigt eine Oxydbande bei 1100 cm^{-1} und ($>C=CH-$)-Banden bei 828 und 1684 cm^{-1} und ist auch im übrigen dem Spektrum des Oxyds A ähnlich. Es besitzt aber ausserdem einige Banden, die bei A nicht vorkommen (bei 702, 784, 935, 1080, 1117 und 1750 cm^{-1}).

Bei der Ozonisation des Oxyds A erhielt man Aceton und einen Aldehyd $C_7H_{12}O_2$, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 166–166,5° schmolz. Ferner entstand eine Säure $C_7H_{12}O_3$ vom Smp. 103–104°, in der nach dem IR.-Spektrum die Oxydgruppe noch vorhanden war. Der entsprechende Methylester zeigte Sdp. 88–89°/12 Torr und $\alpha_D = -34^\circ$ ($l = 1$ dm).

Die gleiche Säure konnten wir durch Oxydation mit $KMnO_4$ in grösserer Menge herstellen. Dabei entstand als Nebenprodukt eine neutrale Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$ vom Sdp. 80–81°/0,1 Torr, die zwei aktive H-Atome aufwies und wohl aus einem durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung entstandenen Diol bestand.

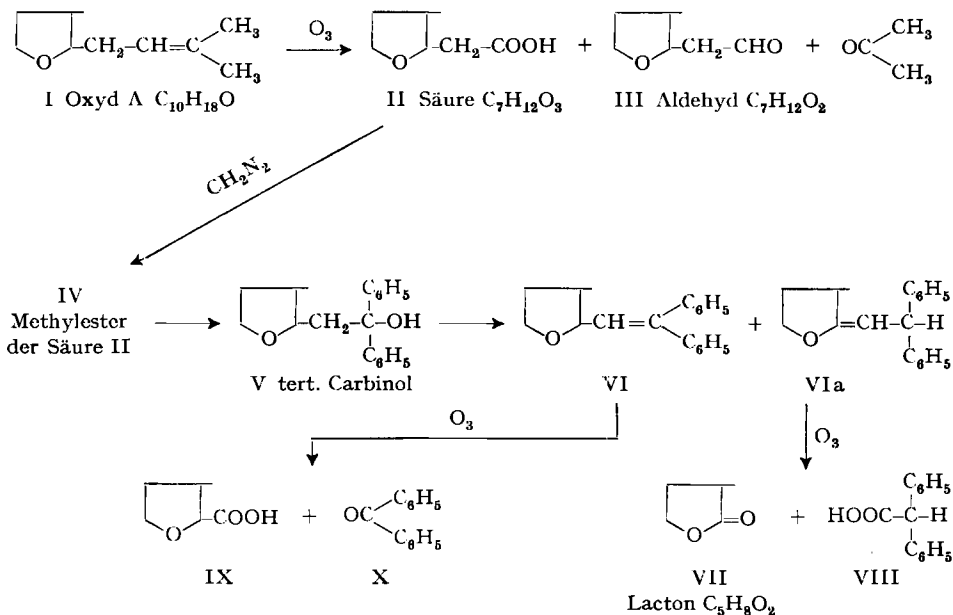
Versuche zur Aufspaltung der Oxydbindung in der Abbausäure $C_7H_{12}O_3$ zeigten, dass diese sehr beständig ist. Mit konz. HCl trat keine Veränderung ein. Erst beim Kochen mit konz. HJ-Lösung entstand eine stark jodhaltige Säure, die nach Umsetzen mit Silberoxyd in eine jodfreie Verbindung überging. Letztere lieferte beim Erhitzen die ursprüngliche Oxydsäure zurück. Dies spricht für das Vorliegen eines cyclischen Oxyds, und zwar eines hydrierten Furan- oder Pyranringes.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution von Oxyd A haben wir die Säure $C_7H_{12}O_3$ nach der WIELAND'schen Methode weiter abgebaut. Der Methylester der Säure wurde mit C_6H_5MgJ umgesetzt, das erhaltene tertiäre Carbinol V durch Erhitzen mit Benzolsulfosäure dehydratisiert und das entstandene ungesättigte Oxyd

⁸⁾ Ferner ist eine starke Bande bei 885 cm^{-1} vorhanden, die aber in der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Säure noch anwesend ist und somit nicht einer endständigen Doppelbindung zugeschrieben werden kann.

⁹⁾ In Tabelle 1 mit Oxyd B bezeichnet.

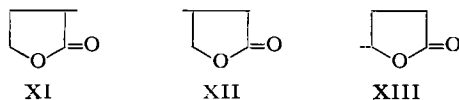
bzw. Oxydgemisch VI + VIa ozonisiert. Dabei wurden Diphenylessigsäure (VIII), Smp. 144–145°, ein Lacton $C_5H_8O_2$ (VII) und eine flüssige, nicht näher bestimmte Säure vom Sdp. 120–130°/12 Torr erhalten (wahrscheinlich IX). Aus dem Lacton gewann man das stark (-)-drehende Hydrazid der entsprechenden Hydroxysäure, das bei 116–117° schmolz.



Aus den neutralen Spaltprodukten wurde Benzophenon (X) isoliert. Daraus geht hervor, dass bei der Wasserabspaltung aus dem Carbinol zwei isomere Oxyde entstanden sein müssen, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden. Die Diphenylessigsäure und das Lacton sind aus einem Oxyd mit semicyclischer Doppelbindung, das Benzophenon aus einem solchen mit der Doppelbindung in α, β -Stellung zum Oxydring entstanden.

Die Abbausäure $C_7H_{12}O_3$ (II) ist also eine substituierte Essigsäure und das Lacton ist aus dem Oxydring entstanden.

Das Lacton $C_5H_8O_2$ ist optisch aktiv und weist im IR.-Spektrum eine Carbonylbande bei $5,70 \mu$ auf. Es liegt deshalb ein Methylbutyrolacton (XI, XII oder XIII) vor. Dem Oxyd A kommt demnach eine Konstitution des Typus I zu. Dass die Methylgruppe des Lactons an der bezeichneten Stelle (α) liegt, wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

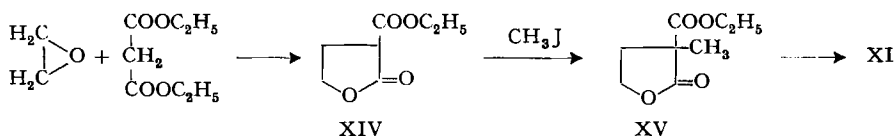


Synthese von α - und β -Methylbutyrolacton. Als Abbaulacton konnte das γ -Methylbutyrolacton (XIII) zum vorneherein ausgeschlossen werden. Die (-)-Form dieser

Verbindung wurde nämlich von LEVENE & HALLER¹⁰⁾ beschrieben, die den Smp. des Hydrazids der entsprechenden Hydroxysäure zu 71,5–72,5° angegeben haben, während das entsprechende Derivat unseres (–)-Lactons Smp. 116–117° zeigt.

Es blieben somit als Sitz der Methylgruppe nur noch die Stellungen α und β übrig. Um zwischen diesen beiden entscheiden zu können, stellten wir in Form ihrer Racemate α - und β -Methylbutyrolacton sowie die Hydrazide der entsprechenden Hydroxysäuren her.

(\pm)- α -Methylbutyrolacton (XI) wurde durch Kondensation von Äthylenoxyd mit Natriummalonester¹¹⁾, Methylierung des erhaltenen α -Carbäthoxybutyrolactons (XIV) zu XV, Verseifung und Decarboxylierung des Reaktionsproduktes hergestellt. XI gab beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat unter Ringöffnung das Hydrazid der entsprechenden Hydroxysäure, Smp. 96,5–97°¹²⁾. Die Mischprobe mit dem Hydrazid des (–)-Abbaulactons (Smp. 116–117°) schmolz bei 97–99°.



(\pm)- β -Methylbutyrolacton (XII) stellten wir nach SIRCAR¹³⁾ durch Erhitzen des Silbersalzes von β -Methylglutarsäure mit Jod her. Es lieferte ein bei 91–92° schmelzendes Hydrazid, dessen Misch-Smp. mit dem Hydrazid des (–)-Abbaulactons eine starke Erniedrigung zeigte.

Die Identität des Abbaulactons mit α -Methylbutyrolacton wird durch die IR.-Spektren bekräftigt. Tab. 2 zeigt die Übereinstimmung in den wichtigsten Banden. bei VII und XI. β -Methylbutyrolacton (XII) zeigt dagegen im Fingerprintgebiet deutliche Unterschiede.

Tabelle 2. Vergleich der Absorptionsspektren (λ_{max} in μ) von Abbaulacton und Methylbutyrolactonen

		Lacton- bande	CH ₂ - Bande	CH ₃ - Bande	Lacton- bande	Weitere charakteristische Banden				
Abbaulacton VII	2,81	5,70	6,83	7,23	8,50	9,75	10,93	12,83	14,14	15,08
 (XI)	2,79	5,69	6,83	7,23	8,50	9,75	10,93	12,82	14,12	15,06
 (XII)	2,88	5,68	6,84	7,22	8,51	9,80	10,66	11,09	11,93	14,63

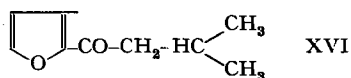
¹⁰⁾ P. A. LEVENE & H. L. HALLER, J. biol. Chemistry **69**, 170 (1926).

¹¹⁾ Vgl. W. TRAUBE & E. LEHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 720 (1899).

¹²⁾ G. BLANC, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 890 (1905), stellte das gleiche Lacton durch Reduktion von α -Methylbernsteinsäureanhydrid mit Natrium und Alkohol her und fand für das Hydrazid Smp. 91°.

¹³⁾ S. S. G. SIRCAR, J. chem. Soc. **1928**, 901.

Aus diesem Ergebnis kann man schliessen, dass die Methylgruppe des Oxyds sich tatsächlich in α -Stellung zur Seitenkette befindet. Das Rosenoxyd besitzt demnach die Konstitution eines 3-Methyl-2-[3'-methylbuten-(2')-yl]-tetrahydro-furans (I). Dem Skelett der neuen Verbindung liegt eine «regelmässige» Di-isoprenkette zu Grunde. Eine analoge Bauart besitzt auch das schon länger bekannte Elsholtzia-keton, für welches ASAHINA und Mitarb.¹⁴⁾ die Formel eines 3-Methyl-2-isovaleryl-furans (XVI) aufstellten.



In diesem Zusammenhang sei auch noch auf zwei weitere Furankörper hingewiesen, das Perillen und das Perillaketon, welche allerdings einen etwas anderen Bau aufweisen, indem sich eine C_6 -Kette in 2-Stellung am Furankern befindet.

Über Versuche zur Synthese des Rosenoxyds werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

Experimenteller Teil¹⁵⁾

(Teilweise von Herrn Dr. K. BRACK mitbearbeitet)

Fraktionierte Destillation in der PODBIELNIAK-Kolonne. 849 g stark wasserhaltige Rosenöl-Vorläufe¹⁶⁾ wurden ohne Verdünnungsmittel zur Entfernung von geringen Mengen Säuren mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Hierauf destillierte man bei 55–14 Torr die sehr leichtflüchtigen Anteile mit einem WIDMER-Aufsatz bis 40°/14 Torr ab. Aus dem Ätherextrakt der alkalischen Waschwässer und aus den abdestillierten flüchtigen Produkten erhielt man nach Redestillation mit einer WIDMER-Kolonne zusammen 134 g Äthylalkohol vom Sdp. 76–77°/720 Torr, der als 3,5-Dinitrobenzoat vom Smp. 91–92° identifiziert wurde.

Das von Wasser und leichtflüchtigen Produkten befreite Öl (622 g) wurde nun in einer PODBIELNIAK-Kolonne (Durchmesser 12 mm) unter folgenden Bedingungen fraktioniert: Druck: 15–7 Torr; Temperatur in der Blase: 87–172°; Temperatur am Dephlegmator: 36–105°; Rücklaufverhältnis: 1:150; Destillationsgeschwindigkeit: 1 ml in 20 Min. (Mittelwert); Druckabfall in der Kolonne: 12–19 Torr; theoretische Bodenzahl: 80.

Nachdem man 15 Fraktionen aufgefangen hatte, musste die Destillation wegen Siedeverzug und Stossen des Blaseninhaltes unterbrochen werden. Der Rest des Öles wurde nun in einem CLAISEN-Kolben vordestilliert und das zwischen 85°/12 Torr und 130°/0,3 Torr übergegangene Öl von neuem in der PODBIELNIAK-Kolonne destilliert. Es wurden im ganzen 78 Fraktionen aufgefangen. Für die von einem Teil dieser Fraktionen bestimmten Konstanten sowie die Analysen und IR.-Spektren s. Tab. 1 (S. 1831–1834).

Fraktion 5. 8 g Öl vom Sdp. 55–56,5°/15 Torr wurden mit einer wässrigen Semicarbazid-lösung aus 1,7 g Semicarbazid-hydrochlorid, 2,7 g Natriumacetat und 7 ml Wasser 20 Std. geschüttelt. Nach Zugabe von 10 ml tiefsiedendem Petroläther filtrierte man das ausgefallene Semicarbazon ab und wusch es mit Petroläther und Wasser. Mehrmaliges Umkristallisieren (zuletzt aus absolutem Alkohol) lieferte 0,2 g Nadelchen vom Smp. 215–216°, die sich nach Smp. und Misch-Smp. mit Benzaldehyd-semicarbazon identisch erwiesen.

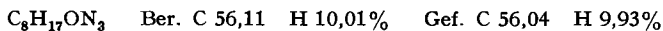
Aus der vom rohen Semicarbazon abfiltrierten Petrolätherlösung fielen nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung weitere Mengen Semicarbazon aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol und hierauf aus Cyclohexan wurden 0,06 g Kristallpulver vom Smp. 109–110°

¹⁴⁾ Y. ASAHINA & MURAYAMA, Arch. Pharmaz. **252**, 436 (1914).

¹⁵⁾ Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

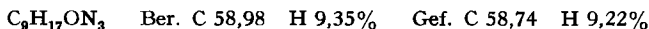
¹⁶⁾ Aus 9 kg bulgarischem Rosenöl.

erhalten; Misch-Smp. mit einem bei 112° schmelzenden Präparat von Önanthol-semicarbazon ohne Erniedrigung.

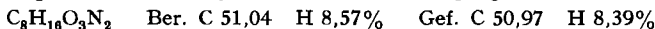


Fraktion 8. 7,7 g Öl vom Sdp. 59–61,5°/15 Torr wurden mit 10 ml Pentan verdünnt und 20 Std. mit einer wässrigen Semicarbazidacetat-Lösung aus 7 g Semicarbazid-hydrochlorid, 11,4 g Natriumacetat und 30 ml H₂O geschüttelt. Man versetzte mit weiteren 50 ml Pentan, filtrierte das gebildete Semicarbazon ab und wusch es mit Pentan und Wasser nach. Man erhielt 0,5 g rohes Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 213–214° schmolz. Misch-Smp. mit Benzaldehyd-semicarbazon (Smp. 215–216°) ohne Erniedrigung.

Die Pentanlösung lieferte nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Verdampfen des Pentans und Destillieren des zurückgebliebenen Öls 5,1 g Öl vom Sdp. 51–52°/12 Torr. Im Kolben blieben 2,2 g einer weissen Kristallmasse zurück, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 134–135° schmolz. Misch-Smp. mit einem Kontrollpräparat von Methylheptenon-semicarbazon vom Smp. 135–136° ohne Erniedrigung.



Aus den nichtketonischen Anteilen vom Sdp. 51–52°/12 Torr wurden durch Phtalisation 0,9 g Alkohol vom Sdp. 58–59°/12 Torr erhalten, der gegen Tetranitromethan gesättigt war. Allophanat Smp. 160–161° (aus Chloroform-Methanol); Misch-Smp. mit dem bei 160–161° schmelzenden Allophanat von n-Hexylalkohol ohne Erniedrigung.



Fraktion 10, Sdp. 61–62°/15 Torr. 6,7 g wurden in der bei den Fraktionen 5 und 8 beschriebenen Weise mit Semicarbazidacetat-Lösung behandelt, wobei 1,4 g rohes Semicarbazon erhalten wurden. Dieses gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 0,5 g bei 135–136° schmelzende Blättchen, die sich nach Smp. und Mischprobe mit Methylheptenon-semicarbazon identisch erwiesen. Aus den ketonfreien Anteilen (5 g vom Sdp. 54–56°/12 Torr) erhielt man durch Phtalisation 1,8 g n-Hexylalkohol, Sdp. 58–59°/12 Torr. Allophanat Smp. 160–161° (2mal aus Chloroform).

Fraktion 24, Phenylurethan von Linalool. 1,25 g Öl vom Sdp. 80–81°/10 Torr wurden mit 1 g Phenylisocyanat nach den Angaben von WALBAUM & HÜTHIG¹⁷⁾ in das Phenylurethan übergeführt. Umkristallisieren des Rohproduktes aus wässrigem Methanol und hierauf aus reinem Methanol lieferte Kristalle vom Smp. 64–64,5°. Misch-Smp. mit Phenylurethan von Linalool ohne Erniedrigung.

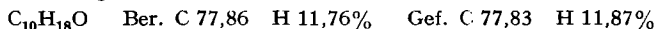
Fraktion 35. Allophanat von Phenyläthylalkohol. 4 g Öl vom Sdp. 89–92°/10 Torr wurden in der beschriebenen Weise mit Semicarbazidacetat-Lösung behandelt, wobei sich kein Niederschlag bildete. Die Pentanlösung wurde nun mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und hierauf mit Wasser gewaschen und das Pentan verdampft. Durch Phtalisation des Rückstandes (6 Std. bei 100°) erhielt man 0,7 g Alkohol und 2,2 g nichtalkoholische Anteile. Die 0,7 g Alkohol lieferten nach Stehenlassen mit ätherischer Cyansäure-Lösung ein Rohallophanat, das nach 3maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 189–190° schmolz. Misch-Smp. mit dem gleichschmelzenden Derivat von Phenyläthylalkohol ohne Erniedrigung.

Fraktion 60. Allophanat von Citronellol. 1 g Öl vom Sdp. 102–104°/10 Torr wurde phtalisiert und der erhaltene alkoholische Anteil mit ätherischer Cyansäure-Lösung ins Allophanat verwandelt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 0,15 g Kristalle vom Smp. 106–107° und aus der Mutterlauge 40 mg vom Smp. 102–103° sowie 0,18 g Smp. 98–99°. Der Misch-Smp. des Präparates Smp. 106–107° mit Allophanat von Citronellol (Smp. 103–104°) lag bei 104–105°.

Isolierung von Oxyd A (I). – a) Mit Ferrocyanwasserstoffsäure. 4,1 g der *Fraktion 14* wurden durch Behandeln mit Triäthylborat von geringen Mengen Alkohol befreit, wobei 3,8 g Öl vom Sdp. 70–78°/12 Torr nicht reagierten. 1 g dieser Fraktion schüttelte man 44 Std. mit 50 ml einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure (10 g Kaliumferrocyanid in 50 ml Wasser, mit einer Mischung von 28 g konz. Salzsäure und 22 ml Wasser versetzt). Die ausgefallene Komplexver-

¹⁷⁾ H. WALBAUM & O. HÜTHIG, J. prakt. Chem. [II] **67**, 323 (1903).

bindung wurde abfiltriert, auf Ton gepresst und hierauf viermal mit Pentan gewaschen. Durch Zersetzen mit Soda und Extrahieren mit Pentan erhielt man 0,1 g Oxyd vom Sdp. 81–82°/15 Torr, das einen starken und eigentümlichen Geruch besass.



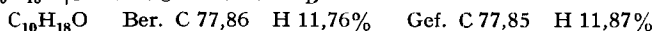
b) *Durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd.* Im IR.-Spektrum von *Fraktion 13* war neben der OH-Bande eine starke Oxydbande vorhanden. Man behandelte 7,7 g dieser Fraktion zur Entfernung der Alkohole mit Triäthylborat. Hierauf trennte man geringe Mengen Carbonylverbindungen mit Semicarbazidacetat-Lösung ab. Die nicht in Reaktion getretenen 6,1 g Öl löste man in 120 ml Pentan und chromatographierte diese Lösung an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität II/III) (Tab. 3).

Tabelle 3. *Isolierung von Oxyd A durch Chromatographieren*

Eluat Nr.	Lösungsmittel	Subst. g	Sdp. 12 Torr	d_4^{20}	n_D^{20}	Substanz
1	Pentan	0,9	58–61°	0,8341		Kohlenwasserstoff
2	Pentan	1,78	67–70°	0,8634		Kohlenwasserstoff + Oxyd
3	Pentan	0,58	70–71°	0,8672	1,4546	Oxyd
4–6	Pentan	1,22	70–71°	0,8664	1,4543	Oxyd
7–9	Pentan	0,4	69,5–70,5°	0,8670	1,4537	Oxyd
10	Pentan-Äther 3:1	0,8	69–70°	0,8688	1,4540	Oxyd
11	do.	0,08				
12	CH ₃ OH	0,1				

Das Oxyd aus Eluat 4–6 zeigte $\alpha_D = -41,5^\circ$ ($l = 1$ dm, ohne Verdünnungsmittel). Die letzten Eluate besitzen einen intensiveren und etwas schärferen Geruch als die Eluate 3–9.

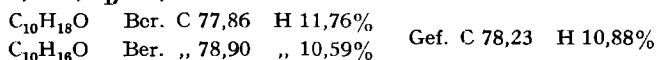
Fraktion 14. 1,9 g Öl dieser Fraktion wurden in der gleichen Weise aufgearbeitet wie die Fraktion 13. Das bei 71–72°/12 Torr siedende Oxyd (0,3 g) zeigte: $d_4^{20} = 0,8696$; $n_D^{20} = 1,4554$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ | $\bar{1}$ 47,35; gef. 48,16; $EM_D = +0,81$.



Weitere Mengen Oxyd wurden nach der oben beschriebenen Arbeitsweise aus den *Fractionen 17–21* gewonnen. Die Chromatographie lieferte 10,4 g rohes Produkt. Dieses ergab bei der Destillation im WIDMER-Kolben bei 11 Torr: 1) 69–69,5°, 0,35 g; 2) 69–70°, 6,6 g; 3) 70–70,5°, 1,3 g; 4) 70,5–72°, 0,5 g.

Isolierung von höher siedendem Oxyd (B) aus den Fractionen 22 und 23. 2 g Öl von Fraktion 22 und 5 g von Fraktion 23 wurden in der bekannten Weise mit Semicarbazid-Lösung und Triäthylborat von Carbonylverbindungen und Alkoholen befreit. Die oxydhaltigen Teile aus Fraktion 22 gaben nach zweimaliger Destillation, zuletzt im VIGREUX-Kölbchen bei 12 Torr: 1. 68–74°, 0,14 g; 2. 74–76°, 0,04 g; 3. 76–79°, 0,17 g. Die entsprechenden Anteile aus Fraktion 23 ergaben: 1. 60–70°, 0,35 g; 2. 70–76°, 0,14 g; 3. 76–78°, 0,22 g. Die Fraktionen 3 besitzen einen intensiven Geruch nach Oxyd, der stärker ist als derjenige von Oxyd A. Sie zeigten mit Tetranitromethan eine Braunfärbung.

Durch Chromatographie der beiden Fraktionen 3 über Aluminiumoxyd (Akt. II) und anschließende Destillation des Pentan-Eluates 2 erhielt man 0,13 g Oxydgemisch (B); Sdp. 75–76°/12 Torr; $d_4^{20} = 0,9018$; $n_D^{20} = 1,4736$.



Hydrierung von Oxyd A. 0,3 g Oxyd vom Sdp. 70–71°/12 Torr nahmen bei der Hydrierung in Essigesterlösung in Gegenwart von 50 mg vorhydriertem Platinoxid etwas weniger als die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach Entfernen des Essigesters wurde in Eisessiglösung mit frischem Katalysator weiter hydriert, wobei noch einige ml Wasserstoff auf-

genommen wurden. Totale Aufnahme 61,8 ml, berechnet für 1 Mol. Wasserstoff 60 ml. Man neutralisierte den Eisessig mit Natronlauge, extrahierte mit Äther und wusch die Ätherlösung mit Wasser. Das gesättigte Oxyd siedete bei 59–60°/12 Torr und zeigte: $d_4^{20} = 0,8457$ und $n_D^{20} = 1,4360$. M_D ber. für $C_{10}H_{20}O$ 47,82; gef. 48,31. $EM_D = +0,49$.

$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,70 H 12,97%

Reduktionsversuch von Oxyd A mit $LiAlH_4$. 0,5 g Oxyd vom Sdp. 70–71°/12 Torr wurden mit 0,2 g $LiAlH_4$ in ätherischer Lösung behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation erhielt man 0,4 g unverändertes Oxyd zurück: Sdp. 70–71°/12 Torr; $d_4^{20} = 0,8686$; $n_D^{20} = 1,4541$. Es liegt also kein 1,2-Oxyd vor.

Abbauversuche mit Oxyd A (I). Ozonisation. In eine Lösung von 0,3 g Oxyd in 2,5 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde ein langsamer Ozonstrom geleitet, bis zur Beständigkeit gegen Brom. Der entweichende Gasstrom wurde zur Absorption von flüchtigen Spaltprodukten mit Wasser gewaschen. Beim Erhitzen dieses Wassers mit Dimedon konnte keine Fällung beobachtet werden. Hierauf wurde der Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesogen, der Kolbenrückstand mit einigen ml Wasser versetzt und langsam auf 120–150° erhitzt, wobei man das abdestillierte Wasser in einer gekühlten Vorlage auffing. Nach Versetzen des Destillats mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid schied sich ein amorphes Kondensationsprodukt aus, das sich zusammenballte. Man goss die überstehende Lösung ab und versetzte diese nochmals mit einigen ml der Lösung des Reagens. Das nach kurzem Stehenlassen auskristallisierte Derivat schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 145,5–146,5° und erwies sich auf Grund der Mischprobe als Aceton-p-nitrophenylhydrazon.

Das anfangs ausgefallene amorphe Derivat kristallisierte beim Stehen und lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol gelbbraune Nadelchen vom Smp. 166–166,5°. Diese bestanden nach der Analyse aus dem p-Nitrophenylhydrazon eines Aldehyds $C_7H_{12}O_2$ (III).

$C_{13}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 59,30 H 6,51% Gef. C 59,26 H 6,49%

Aus dem vom Ozonid abdestillierten Tetrachlorkohlenstoff gewann man durch Schütteln mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin gelbe Kristalle von Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, die nach Umkristallisieren aus Methanol-Chloroform bei 124–124,5° schmolzen. Misch-Smp. mit einem Vergleichspräparat vom Smp. 125–126° aus Aceton ohne Erniedrigung.

Die nichtflüchtigen Ozonidspaltprodukte wurden mit Sodalösung in neutrale (0,02 g) und saure Teile (0,1 g) getrennt. Letztere kristallisierten und schmolzen nach Umkristallisieren aus Cyclohexan-Benzol bei 101,5–102,5°. Die Säure erwies sich nach der Mischprobe identisch mit der Säure vom Smp. 103–104°, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wurde (vgl. nächsten Abschnitt).

Oxydation von Oxyd A mit Kaliumpermanganat zur Säure II. Man versetzte 2,6 g Oxyd vom Sdp. 70–71°/12 Torr in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln und Eiskühlung mit 225 ml einer 2-proz. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat (entsprechend 2,5 Atomen Sauerstoff). Das Oxydationsmittel wurde am Anfang rasch verbraucht. Nachdem im Verlauf von 1 $\frac{1}{4}$ Std. alles zugegeben war, blieb die Farbe bestehen. Hierauf zerstörte man den Überschuss des Oxydationsmittels mit wenig Natriumhydrogensulfid, filtrierte den Braunstein ab und wusch ihn 2mal mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser. 5maliges Extrahieren der wässrig-alkalischen Lösungen mit Äther lieferte 0,75 g dickflüssige Neutralteile; Ansäuern und erschöpfende Extraktion mit Äther im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL gab 2 g einer wasserlöslichen, kristallisierten Säure, die aus Cyclohexan-Benzol umkristallisiert wurde. Nadelchen vom Smp. 103–104°.

$C_7H_{12}O_3$ Ber. C 58,31 H 8,39% Gef. C 58,35 H 8,55%

Versuche zur Öffnung des Oxydringes der Säure $C_7H_{12}O_3$ (II). – a) *Mit konzentrierter Salzsäure.* 0,2 g Säure II vom Smp. 103–104° wurde mit 2 ml konzentrierter Salzsäure 6 Std. im Einschmelzrohr auf 110–120° erhitzt. Man sättigte die Lösung mit Ammoniumsulfat und extrahierte die Säure mit Äther. Sie schmolz nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Cyclohexan und wenig Benzol bei 103–104°. Sie war nach Smp. und Mischprobe identisch mit der Ausgangssäure.

b) *Mit Jodwasserstoffsäure.* 0,15 g der Säure $C_7H_{12}O_3$ vom obigen Versuch wurden mit 1,5 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) 1 Std. auf 140° erhitzt. Nach Verdünnen des Kolbeninhaltes mit wenig Wasser wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und das abgeschiedene Öl mit Äther extra-

hiert. Die ätherische Lösung wurde nacheinander mit wenig Kochsalzlösung, Thiosulfatlösung und hierauf mit Sodalösung gewaschen. Die nach Ansäuern der Sodalösung und Extrahieren mit Äther erhaltene Säure (0,19 g) zeigte bei der qualitativen Prüfung auf Halogen einen starken Jodgehalt. Sie wurde in wenig wässrigem Methanol gelöst und mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Nach Abfiltrieren der Silbersalze saugte man das Methanol im Vakuum ab, sättigte mit Ammoniumsulfat und extrahierte mit Äther. Die Ätherlösung hinterliess nach Verdampfen 0,1 g halogenfreie Säure. Diese lieferte nach einstündigem Erhitzen auf 140–150° eine beim Erkalten kristallisierende Säure vom Smp. 98–101° (103° klar); Misch-Smp. mit der Oxydsäure II vom Smp. 103–104° ohne Erniedrigung.

Neutralkteile der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die 0,75 g Neutralkteile gaben nach 2maliger Destillation bei 0,1 Torr: 1. 60–80°, 0,2 g; 2. 80–81°, 0,35 g; 3. Nachlauf 0,1 g. Fraktion 2 war dickflüssig und geruchlos; sie wurde analysiert.

$C_{10}H_{20}O_3$ Ber. C 63,79 H 10,71 2 akt. H 1,06% Gef. C 64,43 H 10,75 2 akt. H 0,96%

Es liegt vielleicht das nicht ganz reine Diol des Oxyds I vor.

Veresterung der Abbausäure II mit Diazomethan. 4,4 g rohe Säure II, die bei der Oxydation von 7,5 g Oxyd I mit Kaliumpermanganat erhalten worden waren, veresterte man mit Diazomethan. Zweimalige fraktionierte Destillation im WIDMER-Kolben bei 12 Torr gab: 1. 80–84°, 0,2 g; 2. 84–86°, 0,45 g; 3. 86–91°, 2,65 g; 4. 91–95°, 0,2 g; 5. 95–ca. 100°, 0,3 g.

Fraktion 3 wurde noch 2mal destilliert und eine Analysenfraktion bei 88–89°/12 Torr aufgefangan. $\alpha_D = -34,1^\circ$ (1-dm-Rohr, ohne Verdünnungsmittel); $d_4^{20} = 1,0416$; $n_D^{20} = 1,4439$. M_D ber. für $C_8H_{14}O_3$ 40,24; gef. 40,34.

$C_8H_{14}O_3$ Ber. C 60,74 H 8,92% Gef. C 60,85 H 8,94%

Ein Tropfen des obigen Methylesters Sdp. 88–89°/12 Torr gab beim Schütteln mit 1 ml einer wässrigen Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung sofort eine Fällung von Komplexverbindung.

WIELAND'scher Abbau der Säure $C_7H_{12}O_3$ (II): Tertiäres Diphenylcarbinol V. Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 1,46 g Magnesium, 9,4 g Brombenzol und 30 ml absolutem Äther liess man eine Lösung von 0,8 g Methylester IV (Sdp. 86–90°/12 Torr) in 8 ml Äther langsam zulaufen und kochte hierauf noch 4 Std. Der Ansatz wurde in eine Mischung von Eis und gesättigter Ammoniumchloridlösung gegossen, das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure, Soda und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der dickflüssige Rückstand destilliert: 1. 86–100°/12 Torr, 0,8 g; 2. 100–120°/12 Torr, 0,42 g; 3. (120) 157–158°/0,1 Torr, 1,41 g. Fraktion 3 kristallisierte beim Verreiben mit 90-proz. Methanol und gab nach Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel Nadelchen vom Smp. 103–104° des Diphenylcarbinols V.

$C_{18}H_{22}O_2$ Ber. C 80,81 H 7,85 Gef. C 80,78 H 7,87%

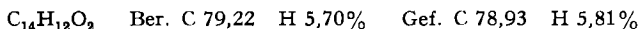
Dehydratisierung des Diphenylcarbinols V. 1,3 g Diphenylcarbinol vom Smp. 103–104° wurden 3 Min. mit 30 mg Benzolsulfosäure auf 130° erhitzt, wobei Wasser abgespalten wurde. Man evakuierte an der Wasserstrahlpumpe und liess die Temperatur noch 2 Min. bei 125–130°. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natronlauge gewaschen und getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung gab bei der Destillation 1,04 g dickflüssiges Öl vom Sdp. 128–135°/0,1 Torr. Bei der Redestillation siedeten 0,7 g bei 120–125°/0,05 Torr. Eine Fraktion vom Sdp. 120–122°/0,05 Torr wurde analysiert.

$C_{18}H_{20}O$ Ber. C 86,32 H 7,63 Gef. C 85,86 H 7,59%

Es liegt das Wasserabspaltungsprodukt VI, bzw. VIa vor. Die Substanz zeigte auf Zusatz von Tetranitromethan eine Braunfärbung; Bromlösung wurde entfärbt.

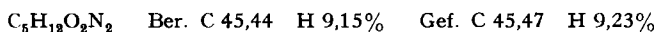
Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches VI + VIa. 0,85 g des Wasserabspaltungsproduktes in 8 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden $\frac{1}{2}$ Std. bei –10 bis –5° ozonisiert. Eine Probe der Lösung zeigte jetzt keine Braunfärbung mehr mit Tetranitromethan. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum wurde das Ozonid durch einstündiges Kochen mit einigen ml Wasser gespalten. Man versetzte den Kolbeninhalt mit Äther und trennte die Spaltprodukte mit 2-n. Natronlauge in saure und neutrale Teile. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung und Ausschütteln mit Pentan erhielt man 110 mg feste Säure vom Roh-Smp. 131–134°. Nach Waschen mit Cyclohexan

und Umkristallisieren aus einem Gemisch von Cyclohexan-Benzol wurden Blättchen vom Smp. 144–145° erhalten. Auf Grund von Analyse und Mischprobe liegt Diphenylessigsäure vor.



Durch erschöpfende Extraktion der sauren, wässrigen Lösung wurden 0,2 g flüssige Säure erhalten. Die Destillation bei 12 Torr ergab: 1. 85–90° (95°), 0,1 g; 2. (95°) 120–130°, 60 mg. Fraktion 1 besass einen an Butyrolacton erinnernden Geruch. Sie wurde kurz mit sehr wenig gesättigter Pottaschelösung geschüttelt und das nicht gelöste Öl in Äther aufgenommen. Dieses lieferte nach Trocknen über wenig fester Pottasche und Destillation 50 mg Öl vom Sdp. 70–80°/12 Torr, das neutral auf Lakmus reagierte und einen starken Lactongeruch besass.

Hydrazid aus dem Lacton. 34 mg des obigen Lactons und 30 mg Hydrazinhydrat wurden $\frac{3}{4}$ Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Man saugte das überschüssige Reagens im Vakuum unter Erwärmen vollständig ab und presste das nach Erkalten kristallisierende Hydrazid auf Ton ab. Umkristallisieren aus Essigester gab Nadelchen vom Smp. 116–117°. Ein Präparat aus der Mutterlauge schmolz bei 78–80° und nach Umkristallisieren aus Essigester bei 80–82° (Nadelchen, wenige mg). Das bei 116–117° schmelzende Präparat wurde analysiert. $[\alpha]_D = -48,9^\circ$ ($c = 1,43$ in Chloroform).

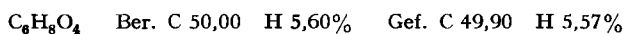


Es liegt das Hydrazid der Hydroxysäure aus dem Lacton $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (VII) vor. Misch-Smp. dieses Derivats mit dem Hydrazid aus α -Methylbutyrolacton vom Smp. 96,5–97° ohne Erniedrigung. Von Fraktion 2 der sauren Spaltprodukte (Sdp. 120–130°/12 Torr) konnte kein kristallisiertes Derivat erhalten werden.

Die neutralen Ozonidspaltprodukte (0,6 g) wurden nach Abfiltrieren von 20 mg eines Kristallpulvers, das nicht weiter untersucht wurde, destilliert. Nach einem bei 12 Torr abgetrennten kleinen Vorlauf (ca. 10 mg), dessen Geruch an Benzaldehyd erinnerte, erhielt man: 1. 100–110°/0,1 Torr, 0,12 g; 2. 120–130°/0,1 Torr, 0,12 g. Fraktion 1 kristallisierte teilweise nach Impfen mit Benzophenon. Nach Pressen auf Ton Smp. 47–49°. Misch-Smp. mit Benzophenon (Smp. 48,5–49,5°) ohne Erniedrigung. – Fraktion 2 lieferte mit Semicarbazidacetat-Lösung ein schmieriges Semicarbazon. Es wurde in Äther gelöst und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers und Digerieren des amorphen Rückstandes mit Petroläther ging der grösste Teil in Lösung. Der ungelöste Teil kristallisierte nach Versetzen mit wenig Alkohol. Nach Waschen der Kristalle mit Äther-Pentan-Gemisch, Smp. 165–166°, Misch-Smp. mit Benzophenon-semicarbazon vom Smp. 166–167° ohne Erniedrigung.

Synthese von α -Methylbutyrolacton (XI). – a) α -Methylbutyrolacton- α -carbonsäure-äthylester (XV). Zu einer Lösung von 10 g Natrium in 220 ml absolutem Alkohol liess man unter Rühren 72 g Malonester bei ca. 40° rasch zutropfen. Der Natriummalonester kristallisierte in der Wärme aus. In die auf 10° gekühlte Suspension tropfte man eine Lösung von 21,5 g Äthylenoxyd in 180 ml absolutem Alkohol, wobei sich der Kolbeninhalt verflüssigte und die Temperatur allmählich auf 45° anstieg. Beim Abkühlen kristallisierte das Natriumsalz des Butyrolacton- α -carbonsäure-äthylesters (XIV) aus. Man liess $2\frac{1}{2}$ Std. stehen und fügte dann allmählich 80 g Methyljodid zu. Zum Schluss wurde 1 Std. auf 70–80° erwärmt. Man destillierte hierauf den Alkohol ab, gab Wasser und Äther und etwas Kochsalzlösung zu und wusch die Ätherlösung mit Kochsalzlösung und gesättigter Thiosulfatlösung. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers wurden bei der Destillation im WIDMER-Kolben 57,5 g (74%) Lactonester XV vom Sdp. 75–80°/0,07 Torr erhalten.

b) *Verseifung des α -Methylbutyrolacton- α -carbonsäureesters mit Bariumhydroxyd.* 34,4 g des Esters XV wurden $\frac{1}{2}$ Std. mit einer Lösung von 72 g Bariumhydroxyd in 185 ml Wasser gekocht. Nach Abkühlen säuerte man an und extrahierte mit Äther. Die mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess nach Verdampfen 6,7 g Lactonsäure, die kristallisierte. Erschöpfende Extraktion der sauren Wässer lieferte weitere 18,5 g der Säure. Diese schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 97–98°.



c) α -Methylbutyrolacton (XI). 23,8 g α -Methylbutyrolacton- α -carbonsäure wurden durch $\frac{3}{4}$ -stündiges Erhitzen auf 150–155° decarboxyliert und das entstandene Lacton destilliert. Da das Destillat noch sauer reagierte, wurde es in Äther aufgenommen und 2mal mit gesättigter Pott-

aschelösung geschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers und Redestillation erhielt man 16,2 g α -Methylbutyrolacton (XI) vom Sdp. 73–74°/11 Torr.

$C_5H_8O_2$ Ber. C 59,98 H 8,05% Gef. C 60,22 H 8,15%

Hydrazid aus XI. Smp. 96,5–97° aus Essigester.

$C_5H_{12}O_2N_2$ Ber. C 45,44 H 9,15% Gef. C 45,40 H 9,08%

Synthese von β -Methylbutyrolacton (XII). – a) *β -Methylglutarsäure.* Die Kondensation von Crotonsäureester und Natriummalonsäureester wurde nach der Vorschrift von AUWERS, KÖBNER & v. MEYENBURG¹⁸⁾ ausgeführt; bei der Verseifung des Kondensationsproduktes zur β -Methylglutarsäure gingen wir jedoch etwas anders vor. Aus 11,5 g Natrium, 150 ml abs. Alkohol, 80 g Malonester und 57 g Crotonsäureester wurden nach der Aufarbeitung und Destillation 87 g α -Carbäthoxy- β -methylglutarsäureester erhalten. Diese wurden mit einer Lösung von 87 g Kaliumhydroxyd in 400 ml Methanol und 40 ml Wasser verseift. Nach Abdestillieren des Methanols, Ansäuern und erschöpfender Extraktion mit Äther erhielt man 67 g α -Carboxy- β -methylglutarsäure. 30 g dieser Säure wurden durch Erhitzen auf 150–160° decarboxyliert und die rohe β -Methylglutarsäure aus einem Gemisch von Benzol und wenig Essigester umkristallisiert. Smp. 85–86°. Die Mutterlauge lieferte nach Einengen etwas unreinere Anteile vom Smp. 84–85°, zusammen 18,5 g.

b) *β -Methylbutyrolacton (XII)* wurde nach den Angaben von SIRCAR¹⁸⁾ durch Erhitzen eines Gemisches des Silbersalzes der β -Methylglutarsäure und Quarzsand mit Jod hergestellt. Das Lacton zeigte: Sdp. 76–76,5°/11 Torr; $d_4^{20} = 1,0583$; $n_D^{20} = 1,4339$.

c) *Hydrazid aus XII.* Wie beim α -Methylbutyrolacton beschrieben hergestellt. Smp. 91–92°, aus Essigester und wenig absolutem Alkohol.

$C_5H_{12}O_2N_2$ Ber. C 45,44 H 9,15% Gef. C 45,50 H 9,14%

Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des org.-chem. Laboratoriums der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden im gleichen Laboratorium von Herrn H. HÜBSCHER aufgenommen; die Interpretation verdanken wir Herrn Prof. Hs. H. GÜNT-HARD.

SUMMARY

From the low boiling fraction of Bulgarian rose oil oenanthaldehyde, methylheptenone, n-hexyl alcohol and an unknown oxide $C_{10}H_{18}O$ have been isolated. The constitution of the oxide has been determined by oxidative degradation as that of a 3-methyl-2-[3'-methylbut-2'-enyl]-tetrahydro-furan.

Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule,
Zürich, und
Forschungslaboratorium der Fa. Firmenich & Cie, Genf

¹⁸⁾ K. AUWERS, E. KÖBNER, F. v. MEYENBURG, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 2888 (1891), führten die Verseifung und Decarboxylierung des Kondensationsproduktes durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in einer Operation durch.