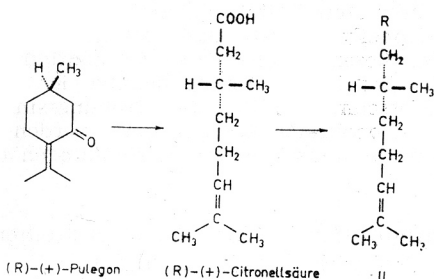


Eben diese verhältnismäßig neue Arbeit Herschmann's^{5, 6}, die sonst sehr sorgfältig durchgeführt ist, hat die Frage der absoluten Konfiguration in der Citronellreihe ziemlich verwirrt mit den Angaben über den Drehungssinn einiger Derivate I (R=COOH, CN, CONH₂). Damit werden einerseits die Angaben vieler älteren Autoren bestritten, andererseits sogar die bis jetzt angenommene absolute Konfiguration des Menthons ins Zweifel gesetzt.

Wir haben aus (+)-Citronellsäure eine Reihe der Derivate II (R=COOH, COOCH₃, CONH₂, CN, CH₂OH, CH₂Br, CH₃) mit bestimmt bekannter Anordnung der Substituenten am Assymetriezentrum dargestellt und ihre optische Drehungen verglichen. Als Ausgangsstoff dienende (+)-Citronellsäure wurde nach einer von uns früher angegebenen Methode⁷ aus (+)-Pulegon erhalten, dessen absolute Konfiguration ganz sicher festgestellt ist^{1, 8}.



Die Verbindungen, die aus der (+)-Citronellsäure durch Umwandlung der Carboxygruppe dargestellt wurden, sind in folgender Tabelle I eingereiht.

R	Verbindungsname	Konfiguration ^{a)}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{b)}
COOH	(+)-Citronellsäure	(R)	+8,40°
COOCH ₃	(+)-Citronellsäuremethylester	(R)	+5,54°
CONH ₂	(+)-Citronellamid	(R)	+9,2°
CN	(-)-Citronellnitril	(R)	-9,78°
CH ₂ OH	(+)-Citronellol	(R)	+5,37°
CH ₂ Br	(-)-Citronellylbromid	(R)	-6,93°
CH ₃	(+)-2,6-Dimethylokten-(2)	(S)	+12,1°

a) Konfigurative Bezeichnungen nach Cahn, Ingold und Prelog¹¹.

b) Optische Drehungen wurden ohne Lösungsmittelverdünnung gemessen, mit Ausnahme von Amid, dessen optische Drehung in alkoholischer Lösung gemessen wurde.

Diese Anordnung am Assymetriezentrum hat auch der (+)-Citronellal (II, R=CH=O) wie von anderen Autoren festgestellt wurde^{1, 3, 4}, er muss also als (R)-(+)-Citronellal bezeichnet werden.

Nach unserer Erfahrung ($R=COOH, CONH_2$) und Literaturangaben ($R=CH_2OH^9, CH=O^{10}$) scheint, dass durch Hydrierung der Doppelbindung in Verbindungen von Typus II der Drehungssinn nicht geändert wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Optische Drehungen wurden bei flüssigen Stoffen ohne Lösungsmittelverdünnung im 5 cm polarimetrischen Röhrchen gemessen.

(R)-(+)-Pulegon

Käufliches Poleiöl (300 g) mit etwa 30%igem Pulegongehalt wird in 600 ml Alkohol und 60 ml Wasser mit SO_2 gesättigt. Nach 2-tägigem Stehen wird mit 1000 ml Wasser verdünnt, die Ölschicht (hauptsächlich Menthon) abgetrennt, die kongosaure wässrige Lösung mit NaOH neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert. So gewonnener Na-Salz der Menthonsulfonsäure wurde dann mit überschüssigem NaOH der Wasserdampfdestillation unterworfen; $K_{p_{10}}$ 93°, r_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 0,9384, $\alpha_D^{20} +22,75^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +24,24^\circ$. (Obzwar α_D^{20} dieses Präparats wenig höher liegt, als in der Literatur⁸ angegeben, ist die $[\alpha]_D^{20}$ niedriger, da die Autoren⁸ die spezifische Rotation in Chloroformverdünnung bestimmt haben).

(R)-(+)-Citronellsäure

Aus vorstehendem Pulegon nach von uns früher angegebenem Verfahren⁷. In grösserer Menge und derselben Reinheit kann die (+)-Citronellsäure auch direkt aus der rohen Pulegonfraktion des Poleiöls erhalten werden. Zu diesem Zweck wird die Pulegonfraktion mit gasförmigem HCl unter Eiskühlung gesättigt, das Reaktionsgemisch über Nacht stehengelassen und dann mit überschüssiger 5%-igen wässrigen NaOH-Lösung bei Zimmertemperatur 4 Std. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird (+)-Citronellsäure erhalten; $K_{p_{0,6}}$ 112—113°, d_4^{20} 0,9256, n_D^{20} 1,4540, $\alpha_D^{20} +7,78$, $[\alpha]_D^{20} +8,40^\circ$. Die Ausbeute schwankt je nach dem Pulegongehalt des angewandten Poleiöls.

(R)-(+)-Citronellsäuremethylester

Entsteht aus vorstehender (+)-Citronellsäure mit Diazomethan in ätherischer Lösung augenblicklich in quantitativer Ausbeute; K_{p_3} 78°, d_4^{20} 0,8973, n_D^{20} 1,4415, $\alpha_D^{20} +4,97^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +5,45^\circ$.

(R)-(+)-Citronellamid

A. Citronellsäure (110 g) wurde mit 100 g $SOCl_2$ in 200 ml Petroläther 2 Std. gekocht und das Reaktionsgemisch fraktioniert. Das so gewonnene Citronellsäurechlorid K_{p_2} 75—76°, 60 g (50%) wurde in ätherischer Lösung mit NH_3 gesättigt: 35 g (31% Gesamtausbeute an Citronellsäure berechnet), F. 82—83° (Petroläther). Die niedrige Ausbeute ist dadurch verursacht, dass bei der Chloridbildung in weitem Umfang die Cyclisierung der Citronellsäure zum Pulegon eintritt. Dieses wird grösstenteils verharzt, teilweise aber auch in das rohe Citronellsäurechlorid übergeht, wo es auch nachgewiesen werden konnte.*

B. Aus dem nachstehenden (—)-Citronellonitril durch alkalische Hydrolyse nach Tiemann und Schmid⁴, F. 82—83°; $[\alpha]_D^{20} +9,2^\circ$ ($l=1$ dm; $c=0,5$ g in 10 ml Alkohol).

* Mit sorgfältig gereinigtem $SOCl_2$, kann die Ausbeute an Citronellsäurechlorid bis 90% gesteigert werden.

(R)-(+)-2,6-Dimethyl-2-chlorheptancarbonsäure-(7)-amid

Entstand bei dem Versuch den vorstehenden (+)-Citronellamid in der Weise darzustellen, dass die (+)-Citronellsäure mit SOCl_2 ohne Verdünnung gekocht wurde und nach Abdampfen des überschüssigen SOCl_2 das rohe Chlorid in ätherischer Lösung mit gasförmigem NH_3 gesättigt wurde. Weisse Blättchen aus Petrolether, Beilstein'ssche Halogenreaktion stark positiv; F. 109—110°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +7,6^\circ$ ($l=1$ dm; $c=0,5$ g in 10 ml Alkohol).

Für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ONCl}$ (205,7) berechnet: 58,39% C, 9,80% H, 6,80% N;
gefunden: 58,13% C, 9,59% H, 6,50% N.

(R)-(—)-Citronellonitril

(R)-(+)-Citronellamid (12,5 g) wird mit 40 ml Tetrachlormethan und 20 g PCl_5 vermischt und vorsichtig erwärmt. Nach dem Abklingen der stürmischer HCl -Entwicklung wird noch 1 Stde gekocht. Dann wird Tetrachlormethan und POCl_3 im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum mit freier Flamme erhitzt. Das überdestillierte rohe Nitril wird in 10% iger wässriger NaOH -Lösung emulgiert und mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Reaktifizierung wurde dann 7 g (62%) *(R)*-(—)-Citronellonitril erhalten; Kp_{15} 107°, d_4^{20} 0,8483, n_{D}^{20} 1,4491, $\alpha_{\text{D}}^{20} -8,30^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -9,78^\circ$.

(R)-(+)-Citronellol

Die Lösung von 6,6 g (+)-Citronellsäure in 50 ml Äther wurde zur Auflösung von 2 g LiAlH_4 in 300 ml Äther unter Rühren zugetropft und bei Zimmertemperatur 5 Std. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung 5,7 g (94%) (+)-Citronellol, Kp_{10} 110°, d_4^{20} 0,8558, n_{D}^{20} 1,4558, $\alpha_{\text{D}}^{20} +4,60$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +5,37^\circ$.

(R)-(—)-Citronellylbromid

Zur Lösung von 5 g vorstehendes Citronellols in 20 ml Petroläther und 2,4 ml Pyridin wurde unter Eiskühlung 5 g PBr_3 in 15 ml Petroläther zugetropft. Nach 2-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde mit Eiswasser verdünnt und die Petrolätherschicht fraktioniert; 3 g (43%), Kp_{12} 111°, d_4^{20} 1,1105, n_{D}^{20} 1,4756, $\alpha_{\text{D}}^{20} -7,70^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -6,93^\circ$.

Für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$ (219,2) berechnet: 54,80% C, 8,74% H,
gefunden: 54,50% C, 8,79% H.

(S)-(+)-2,6-Dimethylokten-(2)

Aus 1 g vorstehendes Bromids und 0,12 g Mg wurde in 30 ml Äther das Grignardreagens dargestellt und mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt; 0,5 g (75%) des KW-Stoffs, Kp_{12} 59°, d_4^{20} 0,7551, n_{D}^{20} 1,4330, $c_{\text{D}}^{20} +9,1^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +12,1^\circ$ (Wegen der zu kleinen Menge konnte der Absolutwert der optischen Rotation nicht ganz exakt bestimmt werden).

Für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (140,3) berechnet: 85,62% C, 14,37% H;
gefunden: 85,93% C, 14,48% H.

Wir danken den Herrn Doz. Dr. M. Hudlický für die englische, Ing. M. Pergál für die kroatische Zusammenfassung unserer Arbeit. Die Analysen wurden in analytischer Abteilung unseres Instituts von Ing. E. Knižáková, B. Macounová und J. Lekešová durchgeführt.

LITERATUR

1. K. Freudenberg, und W. Hohman, *Ann.* **584** (1953) 54.
2. O. Wallach, *Ann.* **296** (1897) 124.
3. W. Kuhn und H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **36** (1953) 168.

4. F. Tiemann und R. Schmidt, *Ber.* **29** (1896) 903.
5. Ch. Herschmann, *Helv. Chim. Acta* **32** (1949) 2537.
6. Ch. Herschmann, *Chem Abstr.* **44** (1950) 3468d.
7. J. Plešek, *Chem. Listy* **50** (1956) 1854.
8. E. J. Eisenbraun und S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3383.
9. B. Riniker, D. Arigoni und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **37** (1954) 546.
10. J. von Braun und W. Kaiser, *Ber.* **56** (1923) 2272.
11. R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Experientia* **12** (1956) 81.

IZVOD

Apsolutna konfiguracija citronelolnog reda

Rudolf Lukeš, Alena Zobáčová i Jaromír Plešek

Na temelju poznate apsolutne konfiguracije pulegona i citronelala određena je apsolutna konfiguracija citronelolne kiseline, njezina metilestera, citronelolamida, citronelolnitrila, citronelola, citronelilbromida i 2,6-dimetiloktena-(2). Ti su spojevi označeni po pravilima Cahnove, Ingoldove i Prelogove nomenklature. U ovome su radu ispravljani pogrešni Herschmannovi podaci o predznaku rotacije nekih spojeva citronelolnog reda. Dane su konstante niza optički čistih spojeva citronelolnog reda.

KATEDRA ORGANSKE KEMIJE,
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKA VISOKA ŠKOLA
PRAG, ČEHOSLOVACKA

Primljeno 25. svibnja 1957.