

bei Olivin und olivinführenden Gesteinen. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde versucht, den Kieselsäure-Gehalt des Minerals bzw. Gesteins durch Zusatz von Kieselsäure zu erhöhen. Verwendet man hierzu Kieselsäure, welche aus Wasserglas durch Säuren abgeschieden, also äußerst feinpulvrig ist, so hat dies keinen Vorteil, da derartige Kieselsäure zunächst von der Flußsäure gelöst wird, ehe das Mineral selbst angegriffen wird. Vermischt man aber das Mineralpulver mit nicht allzu fein gepulvertem Quarz, so erhält man dadurch einen glatten Aufschluß. Der Angriff der Flußsäure auf den Quarz dauert jetzt viel länger als bei Verwendung der feinpulvrigen Kieselsäure, und diese Zeit genügt, um das durch den Quarzpulver-Zusatz mechanisch aufgelockerte Mineral- bzw. Gesteinspulver der Einwirkung des Säuregemisches vollkommen zugänglich zu machen. Gleichzeitig bleibt auch der benutzte Platintiegel vollständig blank, während er sonst bei derartigen Aufschlüssen weißliche, festhaftende Ansätze aufwies, welche erst durch Schmelzen mit Soda entfernt werden mußten.

Heidelberg. Privatlaboratorium des Verfassers.

131. F. W. Semmler und E. Schoßberger:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Enolisierung
des Citrals; Darstellung von Isogeraniol, C₁₀H₁₈O).

(Eingegangen am 31. März 1911.)

In mehreren Arbeiten wurde von dem einen von uns¹⁾ der Beweis geliefert, daß sich Aldehyde, welche neben der CHO-Gruppe ein oder mehrere labile Wasserstoffatome besitzen, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in esterartige Verbindungen überführen lassen; diese Ester wurden *enol*-Acetate genannt²⁾. Die untersuchten Aldehyde, wie *tricyclo*-Eksantalal, Phenylacetaldehyd, Citronellal usw., wiesen alle eine Atomgruppierung auf, bei welcher bei der Enolisierung keine Konstitutionsänderungen zu erwarten waren.

¹⁾ B. 42, 584, 962, 1161, 2014 [1910].

²⁾ Aus meinen Arbeiten über die Gewinnung von Monoacetaten aus Aldehyden geht zweifellos hervor, daß aus den gleichzeitig gewonnenen Diacetaten ebenfalls das Monoacetat entsteht. Hiernach liegt wohl nichts näher, als anzunehmen, daß aus den Aldehyden zunächst Diacetate entstehen, die alsdann durch Essigsäure-Abspaltung Monoacetate liefern. Ich habe niemals auf einem anderen Standpunkte gestanden; hiermit erübrigen sich die Bemerkungen von A. Wohl und R. Maag (B. 43, 3291 [1910]), aus denen man event. annehmen könnte, daß ich jemals anderer Ansicht gewesen wäre. Meine Ar-

Es war nun von Interesse, diese Reaktion auch auf solche Aldehyde anzuwenden, die eine der Aldehydgruppe benachbarte Doppelbindung aufwiesen, denn in diesem Falle müßten sich 2 Doppelbindungen an einem Kohlenstoffatom bilden. Die Existenz einer solchen Verbindung ist nicht unbedingt von der Hand zu weisen, da wir beispielsweise in dem symmetrischen Allylen eine solche Atomgruppierung annehmen müssen¹⁾. Im allgemeinen besteht aber darin eine völlige Übereinstimmung, daß die Stabilität und Bildungsmöglichkeit solcher Verbindungen sehr gering ist, und daß solche Systeme sich leicht in Isomere umlagern.

Im Citral haben wir einen Aldehyd, der sich für unsere Untersuchungen eignete. Es gelang uns nun nachzuweisen, daß tatsächlich eine Wanderung der einen Doppelbindung in die konjugierte Stellung statthat. Es könnte diese nach der CH_2 - oder CH_3 -Gruppe hin erfolgen (vergl. unten). Die physikalischen Daten und analoge Wasserabspaltungen sprechen dafür, daß die Reaktion so verläuft, daß die Verschiebung der Doppelbindung nach der CH_2 -Gruppe hin stattgefunden hat²⁾.

Das zu den Versuchen verwendete Citral hatte folgende Eigenschaften:

$$\text{Sdp}_{10} = 105-107^\circ, d_{20} = 0.8946, n_D = 1.49096.$$



50 g Citral werden mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat ca. 1 Stunde am Rückfluß-

beuten über Enolisierung und Bildung von Diacetaten haben längst diese Reaktionen klar und deutlich dargestellt.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Önanthol (von Rudolf Wegscheider und Ernst Späth: Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910, S. 1), eine allbekannte Reaktion, hat aber gar nichts zu tun mit den allgemeinen Reaktionen von Säureanhydriden auf Aldehyde mit beweglichen Wasserstoffen in der Nachbarschaft. Daß an einem anderen Beispiel der von Lees (C. 1903, I, 71) angeführten Stelle die Reaktion nicht richtig gedeutet ist, werde ich späterhin zeigen.

Semmler.

¹⁾ Gustavson und Demjanow, J. pr. 2 [28], 202; Favorsky, J. pr. 2 [37], 392; Henry, B. 8, 400 [1875].

²⁾ Daß keine zwei Doppelbindungen vorliegen, die an dasselbe Kohlenstoffatom geknüpft sind, geht schon daraus hervor, daß bei der Reduktion des enol-Acetats kein Geraniol zurückgewonnen wird, was aber der Fall sein müßte, wenn die doppelte Bindung des Geraniols bei der Enolisierung bestehen bliebe, also daß ein Kohlenstoffatom, das diese doppelte Bindung bereits trägt, noch eine doppelte Bindung erhalten würde (cf. Formeln).

Semmler.

kühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther wiederholt mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Absieden des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuum fraktioniert wurde; man erhielt schließlich folgende 3 Fraktionen:

I. Sdp₁₀. = bis 117°, d₂₀ = 0.9123, n_D = 1.4947; II. Sdp₁₀. = 118—126°; d₂₀ = 0.9420, n_D = 1.5010, Mol.-Ref. ber. (für Ester C₁₂H₁₈O₂) 58.02, gef. 60.60; III. Sdp₁₀. = 135—145°, d₂₀ = 0.9670, n_D = 1.4988.

Wie aus den physikalischen Konstanten hervorgeht, bestand die erste Fraktion in der Hauptsache aus unverändertem Aldehyd.

Die dritte Fraktion, welche in ca. 10-prozentiger Ausbeute erhalten wurde, enthielt größtenteils Citral-diacetat, für welches sich der Siedepunkt bei 10 mm auf ca. 145° und das Volumgewicht auf ca. 0.98 berechnen läßt.

Die zweite Fraktion war fast reines *enol*-Acetat; Ausbeute 70 %. Die Molekular-Refraktion ist sehr hoch und deutet auf konjugierte Doppelbindungen.

0.1067 g Subst.: 0.2885 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.23, H 9.28.

Gef. » 73.74, » 9.42.

Versuche, aus dem *enol*-Acetat den zugehörigen Aldehyd zu regenerieren, schlugen fehl, da mit den verschiedensten Verseifungsmitteln weitgehende Verharzung eintrat.

Bei der Reduktion mit Natrium-Amalgam und Methylalkohol in schwach essigsaurer Lösung erhielten wir einen Alkohol, der sich mit dem zu Citral gehörigen Geraniol resp. Nerol als nicht identisch erwies: wir gaben deshalb diesem Alkohole, um den Unterschied von Geraniol und Nerol auszudrücken, den Namen »Isogeraniol«.

Isogeraniol, C₁₀H₁₈O.

15 g *enol*-Acetat wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und unter kräftigem Schütteln durch portionsweise Zugabe von 600 g 3-prozentigem Natrium-Amalgam reduziert. Die Lösung wurde ständig schwach sauer gehalten: die Reaktion erforderte ca. 5 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Wasser gewaschen; er hinterließ nach dem Absieden ein Produkt von sehr angenehmem, an Rosen erinnerndem Geruch mit folgenden Eigenschaften:

Sdp₁₀. = 102—106°, d₂₀ = 0.8874, n_D = 1.47744.

Das über die Phthalestersäure gereinigte Produkt hatte folgende Konstanten:

$$\text{Sdp}_9. = 102-103^\circ, d_{20} = 0.8787, n_D = 1.47325.$$

Reinausbeute ca. 40 %.

0.1107 g Sbst.: 0.3149 g CO₂, 0.1171 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 77.58, » 11.75.

Isogeranyl-diphenylurethan, C₁₀H₁₇.O.CO.N(C₆H₅)₂.

5 g Isogeraniol wurden nach der Vorschrift von v. Soden und Treff¹⁾ mit 7½ g Diphenylharnstoffchlorid und 6¼ g frisch destilliertem Pyridin 4 Stunden lang erhitzt und wie dort angegeben aufgearbeitet; Ausbeute 1.5 g.

Das Rohprodukt schmolz bei 62°; wiederholt aus Methylalkohol oder Petroläther umkrystallisiert, wurden Krystalle vom Schmp. 73° erhalten. Um ganz sicher zu sein, nicht etwa ein Gemisch von Geranyl- und Nerylurethan in Händen zu haben, verfahren wir bei der Reindarstellung dieser Verbindung ganz nach der Vorschrift, die von v. Soden und Treff zur Trennung von Neryl- und Geranyldiphenylurethan angegeben worden ist. Der Schmelzpunkt blieb jedoch konstant bei 73° stehen.

Durch Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge ließ sich der ursprüngliche Alkohol mit den oben angegebenen Konstanten regenerieren. Wir haben Versuche angestellt, um weitere charakteristische Derivate des Alkohols darzustellen; das Tetrabromid und Phenylurethan fielen jedoch bisher ölig aus.

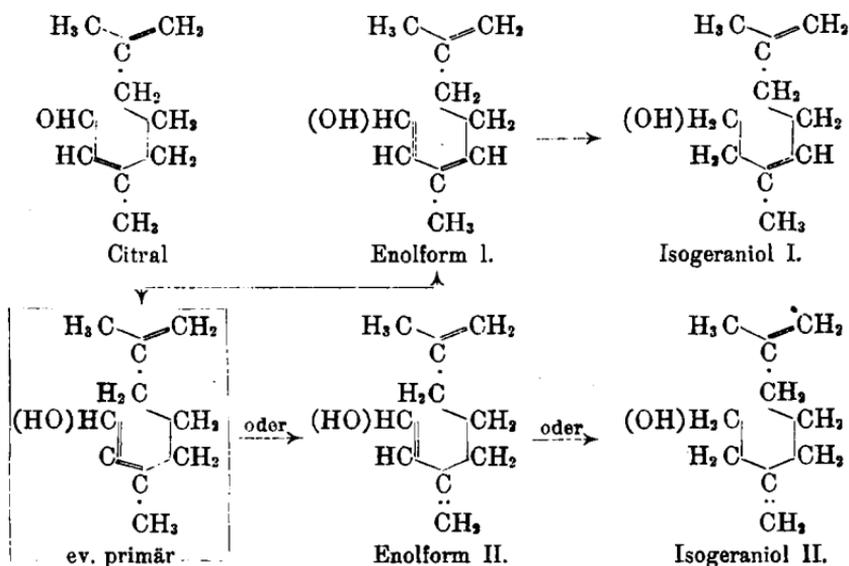
Zum Vergleich der Eigenschaften des Geraniols, Nerols und des bisher unbekanntenen Isogeraniols stellten wir die Konstanten des Nerols und Geraniols nochmals fest, wie folgende Tabelle erläutert:

	Siedepunkt	Dichte	Brechungs- exponent	Diphenyl- urethan (Schmp.)	Phenyl- urethan	Tetra- bromid (Schmp.)
Geraniol (Schimmel & Co.)	Sdp _{8.5} = 104—108°	d _{15°} = 0.882	1.477	82.5°	ölig	70—71°
Nerol (Heine & Co.)	Sdp ₁₁ = 111°	d _{15°} = 0.881	1.468	52—53°	—	118—119°
Isogeraniol	Sdp ₉ = 102—103°	d _{20°} = 0.879	1.473	73°	ölig	ölig

¹⁾ B. 39, 911 [1906].

Durch die Darstellung des Isogeraniols gewann die Ansicht über die Konstitution des Nerols als eines physikalischen Isomeren des Geraniols eine sehr große Stütze, da ein chemisches Isomeres des Geraniols nunmehr im Isogeraniol vorliegt.

Die betreffenden Übergänge werden durch folgende Formeln erläutert:



132. H. R. Kruyt: Über die Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 3. April 1911.)

Vor kurzem versuchte Hr. Ladenburg¹⁾ sowohl auf theoretischem wie auf experimentellem Wege Material zusammenzubringen gegen die Ausführungen, die wir weiland Bakhuis-Roozeboom²⁾ verdanken, und bei welchen es sich um die Erkennung von Racemkörpern handelt.

Merkwürdigerweise wird nun die Roozeboomsche Theorie in jeder Richtung durch die Ergebnisse der jüngsten Ladenburgschen Untersuchungen bestätigt; außerdem aber sind letztere in vollkommener Übereinstimmung mit der Auffassung, daß man optische Antipoden als Komponenten betrachtet. Nur ist es unbedingt notwendig, daß man dabei ins Auge faßt, daß die Eigentümlichkeit der Komponenten hier auf gewisse Grenzfälle führt.

¹⁾ B. 43, 2374 [1910]; 44, 676 [1911].

²⁾ B. 32, 537, 2172 [1899].