

X =

	NH	S	CO	CH ₂
Al-Acetat	gelb	gelb, grünlicher als bei NH	weiß	weiß
Cr-Acetat	gelbstichig grün	kein Niederschlag, violette Lösung	violette Lösung	violette Lösung
Pb-Acetat	gelborange	grünstichig hellgelb	weiß	weiß
Ag NO ₃	bräunlich rot	gelb, Stich ins braune	rotbräunlich	weiß
Hg Cl ₂	rotorange	gelb, wenig grünstichiger als Pb-Salz	weiß	weiß
Co Cl ₂	orange	rot	kein Niederschlag	schwach rot
Ni Cl ₂	gelbstichig grün	grünlich	schwacher, grünstichig gelber Niederschlag	schwacher, grünstichig gelber Niederschlag

Die Farbe, sowohl bei den freien Säuren wie bei den Salzen, vermindert sich von NH bis zu CH₂ herab, ebenso die Affinität zu den Gespinnstfasern und Beizen.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

335. A. Blumann und O. Zeitschel: Über den Abbau des Nerols und seine Konstitution.

(Eingegangen am 12. August 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist von dem einen von uns die Ansicht vertreten worden, daß sich das Nerol vom Geraniol durch verschiedene räumliche Lagerung im Sinne geometrischer Isomerie bezüglich derjenigen Doppelbildung unterscheidet, welche der primären Hydroxylgruppe zunächst befindlich ist. Diese Ansicht fand ihre Stütze in der Möglichkeit:

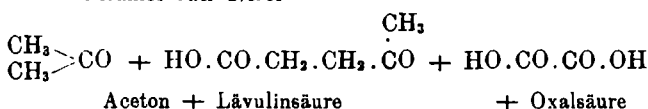
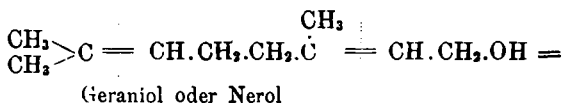
1. beide Alkohole gleichzeitig durch Inversion des Linalools mit Hilfe saurer Agenzien zu gewinnen, und
2. beide Alkohole durch Oxydation in Citral überzuführen, und umgekehrt aus Citral durch Reduktion beide Alkohole zu regenerieren.

Aus dem sonstigen Verhalten der beiden Alkohole, insbesondere aus der geringeren bzw. erhöhten Neigung zur Ringbildung (Über-

¹⁾ O. Zeitschel, B. 39, 1780 [1906].

gang in Terpinhydrat) wurde weiterhin gefolgert, daß das stabilere Geraniol als der dem Citral a (= Geranial), das labilere Nerol als der dem Citral b (= Neral) zugehörige Alkohol aufzufassen ist.

Der endgültige Beweis für die Richtigkeit der entwickelten Anschauung durfte vom Abbau des reinen Nerols nach der Methode von Tiemann-Semmler ¹⁾ erwartet werden. Denn lag wirklich Raum-Isomerie vor und nicht Struktur-Isomerie — die von anderer Seite in Betracht gezogen wurde ²⁾ —, so mußten unter gleichen Bedingungen im Sinne der Gleichung:



die gleichen Abbauprodukte in annähernd gleichem Mengenverhältnis erhalten werden.

Der Versuch hat im erwarteten Sinne entschieden, und wir denken, daß damit alle Zweifel über die Konstitution des Nerols beseitigt sind.

Das für unsere Zwecke notwendige reine Nerol verschafften wir uns aus dem ätherischen Öl von *Helichrysum angustifolium* ³⁾. Der daraus durch seine Phtalestersäure in bekannter Weise isolierte und durch Verseifung regenerierte Alkohol zeigte die für reines Nerol ⁴⁾ gefundenen Eigenschaften:

Siedepunkt: 225°—226°, $d_{15} = 0.8815$, $\alpha_{100} = \pm 0^\circ$.

Das acetylierte Produkt ergab die Verseifungszahl 286. Da es uns vor allen Dingen darauf ankommen mußte, ein Nerol, das absolut

¹⁾ B. 28, 2130 [1895].

²⁾ v. Soden und Treff, B. 39, 914 [1906] und Semmler, Ätherische Öle, I. Band, S. 501, Leipzig 1906. Einer brieflichen Aufforderung des Hrn. Prof. Dr. Semmler Folge leistend, nehme ich — wenn auch verspätet — hier gern Gelegenheit, einen Irrtum meinerseits zu berichtigen. Auf Grund seines damals soeben erschienenen Handbuches, insbesondere Rubrik: Konstitution des Nerols, Bd. I, S. 500 und 501 hatte ich in meiner soeben zitierten Arbeit seine Ansicht dahingehend zu positiv gedeutet, daß er als Unterscheidungsmerkmal in der Konstitutionsformel des Nerols gegenüber der des Geraniols Verschiebung der Doppelbindung annähme. Hr. Prof. Dr. Semmler beruft sich demgegenüber auf den Wortlaut des betr. Passus, worin er Verschiebung der Doppelbindung nur in Betracht zieht. Zeitschel.

³⁾ D. R. P. 209382, cf. C. 1909, I, 1785.

⁴⁾ v. Soden und Treff, B. 39, 910 [1906].

frei von Geraniol war, für den in Frage kommenden Versuch zur Verwendung zu haben, wurde noch scharf auf Geraniol geprüft. Zu diesem Zwecke wurden noch die beiden charakteristischen Derivate: das Tetrabromid mit Schmp. 118°—119° und das Diphenylurethan mit Schmp. 52°—53° in bekannter Weise hergestellt¹⁾. Beide Derivate zeigten schon beim einmaligen Umkrystallisieren den richtigen scharfen Schmelzpunkt, was bei Anwesenheit auch nur geringer Mengen der entsprechenden Geraniolderivate — wie Mischversuche lehrten — durchaus nicht der Fall ist. Selbst aus den Krystallisationsmutterlaugen ließen sich die reinen Derivate ohne Schwierigkeit herausarbeiten. Wir dürfen nach alledem mit Fug und Recht behaupten, daß wir in unserem Präparat tatsächlich ein chemisch reines Nerol unter den Händen hatten.

Bei der Oxydation haben wir uns ziemlich genau an die Vorschrift von Tiemann und Semmler gehalten:

Zu 25 g Nerol, das mit 500 ccm Eiswasser vorrührt war, wurde eine Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 3.5 l Wasser unter Rühren innerhalb dreier Stunden zugetropft, wobei die Temperatur durch Einwerfen von Eisstückchen konstant auf 0° gehalten wurde. Die so erhaltene Oxydationsflüssigkeit wurde durch Dampfdestillation von unangegriffenem Nerol (4.1 g) befreit, der Braunstein abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser, auf etwa 2 l eingeeengt, wurden dann zur Nachoxydation mit einer Auflösung von 75 g Chromsäure und 125 g Schwefelsäure in 1½ l Wasser langsam unter Umschütteln versetzt, worauf das Gemisch über Nacht sich selbst überlassen blieb. Am folgenden Tage wurde die Oxydation durch dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet, die überschüssige Chromsäure durch Natriumbisulfid zerstört und das Aceton aus der dunkelgrünen Lösung durch Dampfdestillation abgetrieben. Die Charakterisierung des letzteren erfolgte durch das *p*-Bromphenylhydrazon vom Schmp. 94—95° in glatter Weise.

Aus der Chromsulfatlösung des Kolbenrückstandes wurde das Chrom durch Soda als Chromhydroxyd niedergeschlagen, abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Das alkalische Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, auf etwa 1 l eingedampft und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit essigsauerm Phenylhydrazin im Überschuß versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein Phenylhydrazon (18.5 g) vom Schmp. 108° ab, das beim Zu-

¹⁾ Bezüglich der Krystallisationsfähigkeit der Tetrabromide und Diphenylurethane ist zu erwähnen, daß immer die eine Modifikation der betreffenden Derivate leicht fest zu erhalten ist, während die andere nur schwierig zum Krystallisieren gebracht werden kann. Während z. B. das Tetrabromid des Nerols sehr bald erstarrt, bleibt das Tetrabromid des Geraniols hartnäckig ölig; bei den Diphenylurethanen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Wir konnten nun die auffällige Tatsache feststellen, das ein Impfen der öligen Modifikation mit der entsprechenden festen leicht zum erwünschten Ziele führt.

sammenschmelzen mit dem auf analoge Weise aus Geraniol erhaltenen Lävulinsäure-hydrazon keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Bei einem zweiten Oxydationsversuch mit Nerol wurde zur weiteren Charakterisierung der Lävulinsäure deren Oxim (γ -Isonitroso-valeriansäure) so dargestellt, daß zu der von den Chromverbindungen befreiten und eingedampften Oxydationsflüssigkeit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge gegeben wurden und die Oximsäure nach mehrstündigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt wurde. Das so erhaltene Oximidderivat schmolz bei 95° und gab mit der aus Geraniol in analoger Weise gewonnenen Verbindung keine Schmelzpunktserniedrigung.

In demselben Versuche wurde auch eine kleine Menge Lävulinsäure durch Ausfällen einer entsprechenden Menge der Oxydationslaugen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern zunächst in öligor Form abgeschieden. Durch Impfen mit Kahlbaumscher Säure konnte sie zum Erstarren gebracht werden, doch war es uns infolge der zur Zeit herrschenden hohen Sommer-temperatur nicht möglich, einen ganz scharfen Schmelzpunkt festzulegen; die Säure schmolz unscharf zwischen 28° und 32° .

Vergleichsweise wurde ein Parallelversuch mit einem Geraniol angestellt, das durch zweimalige Umsetzung mit Chlorcalcium gereinigt worden war und folgende Eigenschaften zeigte:

Siedepunkt: 230° , $d_{15} = 0.8824$, $\alpha_{100} = \pm 0^{\circ}$.

Tetrabromid, Schmp. 70° — 71° ; Diphenylurethan, Schmp. 82° .

Im Folgenden stellen wir die Resultate, die unter gleichen Bedingungen bei der Oxydation von je 25 g Geraniol und Nerol erhalten wurden, der Übersichtlichkeit wegen tabellarisch zusammen:

	Geraniol	Nerol
Aceton, bestimmt als: <i>p</i> -Bromphenylhydrazon . . .	Schmp. $94-95^{\circ}$	Schmp. $94-95^{\circ}$
Lävulinsäure, bestimmt als:		
Phenylhydrazon	18 g = 54 % d. Th. Schmp. 108° • 95°	18.5 g = 55.5 % d. Th. Schmp. 108° • 95°
γ -Isonitrosovaleriansäure . . .		
Lävulinsäure als solche	Schmp. $32-33^{\circ}$	Schmp. $28-32^{\circ}$
Alkohol wiedergewonnen	4.2 g	4.1 g

Wir bitten, uns das hier in Frage kommende Gebiet, insbesondere das Studium der Überführung der beiden Raum-Isomeren ineinander, noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Hamburg-Billwärder, Juli 1911. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.