

170. Erich Krause: Notiz über die Einwirkung monomolekularen Formaldehyds auf Grignardsche Verbindungen. (Zur gleichnamigen Arbeit von K. Ziegler.)

(Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.)

(Eingegangen am 1. Juni 1921.)

In Heft 4 der diesjährigen »Berichte«, S. 737, veröffentlicht K. Ziegler eine Arbeit über die Einwirkung monomolekularen Formaldehyds auf Grignardsche Verbindungen. Hierbei ist ihm offenbar entgangen, daß bereits vor längerer Zeit G. Grüttner und E. Krause¹⁾ das Verfahren, gasförmigen Formaldehyd bei der Kettenverlängerung nach Grignard zu benutzen, empfohlen haben. Wir haben diese Modifikation der Grignardschen Vorschrift angewendet, als wir aus *n*-Propylchlorid *n*-Butylhalogenid und *n*-Amylbromid darstellten. Mit der weiteren Ausarbeitung der Methode bin ich schon seit längerer Zeit beschäftigt.

171. Arno Müller: Optische Untersuchungen in der Terpenchemie. (I. Mitteilung).

[Eingegangen am 11. Februar 1921.]

Im Anschluß an eine Untersuchung, die A. Hantzsch²⁾ im Jahre 1912 an einigen Terpenen mit Hilfe der Ultraviolett-Absorption durchführte, und mit der er bewies, daß auf diesem Wege nicht nur der Reinheitsgrad, sondern auch die Konstitution jener Stoffe scharf charakterisiert werden könne, habe ich es unternommen, diese optische Methode systematisch auf gewisse allgemeine Probleme der Terpenchemie zur Anwendung zu bringen. Die nachstehende Untersuchung beschäftigt sich mit der Ultraviolett-Absorption am Citronellol, Geraniol, Reuniol und ihren funktionellen Derivaten.

Im Hinblick auf die Erfahrungen, die A. Hantzsch bei der Reinigung von Terpenen gemacht hat, wurde auf die Reindarstellung auch der für diese Arbeit benutzten Untersuchungsobjekte größtmögliche Sorgfalt verwendet. Es ergab sich aber, daß Citronellol, Geraniol und Reuniol, sowie deren Essigsäure-ester weit weniger empfindlich sind, als man bisher wohl vielfach annahm, und daß deren gewöhnliche Destillation — unter den Bedingungen, wie sie Auwers bei Präparaten für die Untersuchung der Refraktionen und Verbrennungswärmen einhielt — ebenfalls vollauf genügte. Anders verhalten sich die Cycloprodukte und Cycloester obiger Alkohole, deren Reini-

¹⁾ B. 49, 2674 [1916]. ²⁾ B. 45, 553 [1912].

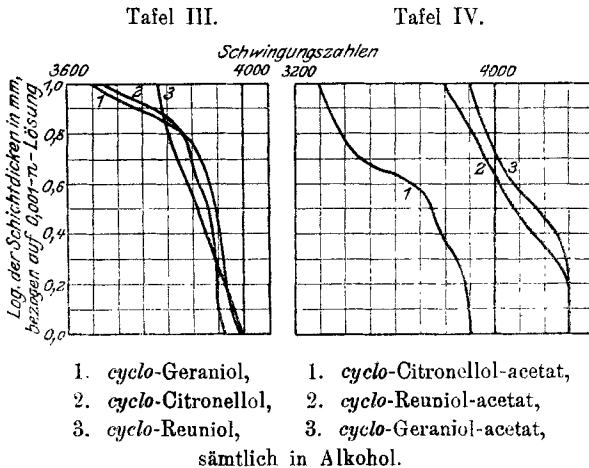
acetates in der Mitte zwischen denen des Citronellol- und Geraniol-acetates.

Während in der Tafel I das Absorptionsband des Citronellols gegenüber Geraniol nur etwa 300 Angström-Einheiten nach dem roten Ende des Spektrums verschoben erscheint, ist diese Verschiebung bei den Essigsäure-estern in der Tafel II bedeutend größer. Beispielsweise beträgt die größte Differenz der Bänder von Citronellol und Geraniol untereinander ca. 600 Angström-Einheiten.

Tafel III zeigt die optischen Resultate am *cyclo*-Citronellol, -Geraniol und -Reuniol. Die Cyclisierung wurde durch Behandeln der Ester bei tiefer Temperatur mit Phosphorsäure erzielt. Die gebildeten Cyclo-ester wurden wiederholt fraktioniert und der Verseifung unterworfen. Es ergab sich, daß die Absorptionsbänder um so näher aneinander rückten, je öfter die Ester der fraktionierten Destillation unterworfen wurden.

Aus Tafel III ist ersichtlich, daß bei den reinsten Präparaten, die erhalten wurden, nur geringe Abweichungen in der Lage des Absorptionsbandes zu verzeichnen sind, und es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß bei den absolut reinen Alkoholen die Kurven sich decken.

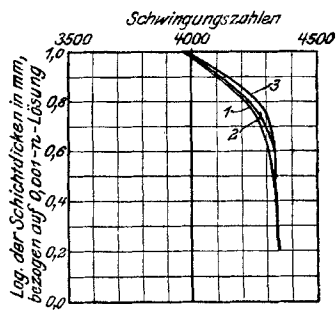
Größere Differenzierung — analog Tafel II — zeigen die Ester des *cyclo*-Citronellols, -Geraniols und -Reuniols in der Tafel IV.



Der größte Abstand der Absorptionsbänder zwischen *cyclo*-Citronellol und -Geraniol beträgt auch hier gut 600 Angström-Einheiten, während das Band des *cyclo*-Geraniol-acetates verschoben ist.

Theoretisch war zu erwarten, daß hydriertes Citronellol, Geraniol und Reuniol fast gleiche Absorption zeigen würden. Experimentell hat sich dies insofern bestätigt, als in Tabelle V tatsächlich die Kurven eng beieinander liegen.

Tafel V.



1. Dihydro-citronellol,
 2. Hydriertes Reuniol,
 3. Tetrahydro-geraniol.
- Sämtlich in Alkohol.

Die Hydrierung der Alkohole wurde nach der Paalschen Methode mit Hilfe von Palladium und Gummi arabicum als Schutzkolloid in alkoholischer Lösung ausgeführt. Nach zweimaliger fraktionierter Destillation im Vakuum waren die Produkte optisch konstant. Hydriertes Citronellol, Geraniol und Reuniol absorbieren nur gering und sind fast optisch durchlässig.

Zusammenfassend darf mithin gesagt werden: Unter Berücksichtigung der früheren chemischen Befunde, darf aus der Lage der

Absorptionsbänder für Reuniol in den Tafeln I und II einwandfrei geschlossen werden, daß zweifelsohne Reuniol ein Gemisch von Citronellol und Geraniol darstellt. Nach der schätzungsweisen Lage des Absorptionsbandes beträgt der Gehalt an Geraniol mindestens 60 %.

In der Tafel IV liegt allerdings das Band des *cyclo*-Reuniol-acetates mehr nach der Seite des *cyclo*-Geraniols. Diese Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des *cyclo*-Geraniol-acetates findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß bei der Cyclisierung des Reuniols viel Citronellol zerstört wird. In der Tat sind die Ausbeuten an Cycloprodukt beim Geraniol unter gleichen experimentellen Bedingungen bedeutend größer als bei der Cyclisierung des Citronellols. Aus diesem Beispiele ist gut ersichtlich, wie derartige Vorgänge sich auf optischem Wege scharf charakterisieren lassen.

Der Übergang von Geraniol (III.) in Geraniol-acetat hat eine Verschiebung von ca. 300 Angström-Einheiten nach dem roten Ende des Spektrums zur Folge, der von Citronellol (I.) in Citronellol-acetat dagegen eine bedeutend stärkere Verschiebung, nämlich im Durchschnitt 500—600 Angström-Einheiten. Ähnlich verhalten sich die Cycloverbindungen. So wird das Band des Citronellols bei Überführung in das *cyclo*-Citronellol (II.) um 300—400 Angström-Einheiten und das Band des Geraniols (III.) nach der Umwandlung in das *cyclo*-Geraniol (IV.)

Citronellols, Geraniols und Reuniols decken sich fast. Da auch die chemischen Ergebnisse darauf hinweisen, daß die Lage des Alkyls bei allen drei hydrierten Stoffen die gleiche ist, so müssen die hydrierten Alkohole das 2.6-Dimethyl-octanol-8 darstellen.

Im Hinblick auf die jetzt vorliegenden chemischen und optischen Ergebnisse dürfte das Reuniol endgültig aus der Literatur zu streichen sein, da es zweifelsohne ein Gemisch von Citronellol und Geraniol darstellt.

Zum Schluß seien noch die Konstanten des untersuchten Citronellols und Geraniols, sowie ihrer Derivate in der Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

Name der Verbindung	d_{15}	α_D^{20}	Sdp.	Druck
Citronellol aus Java-Citronellöl . . .	0.8612	2° 16'	112.5°	8 mm
Citronellol aus Citronellal	0.8600	4° 5'	113.2°	8 »
Citronellol-acetat	0.8902	2° 6'	117.3°	14 »
<i>cyclo</i> -Citronellol	0.9023	2° 30'	97—101°	8 1/2 »
<i>cyclo</i> -Citronellol-acetat	0.9111	2° 31'	108—111°	19 »
Dihydro-citronellol	0.8565	—	113.5°	15 »
Geraniol	0.8836	—	108.2°	9 »
Geraniol-acetat	0.9123	—	127.8°	14 »
<i>cyclo</i> -Geraniol	0.9462	—	96—98°	11 »
<i>cyclo</i> -Geraniol-acetat	0.9432	—	103—107°	20 »
Tetrahydro-geraniol	0.8621	—	116—117.5°	14.5 »

Für die Überlassung der Ausgangspräparate für diese und nachstehende Arbeit bin ich der Liebenswürdigkeit der Firma Heine & Co., A.-G., Leipzig, zu vielfachem Dank verpflichtet.

Leipzig, im Februar 1921.

172. Arno Müller: Über Benzal-carvon.

(Eingegangen am 11. Februar 1921.)

In der Reihe der Benzylidenverbindungen der Terpenketone: Dihydro-carvon¹⁾, Carvenon²⁾, Tetrahydro-carvon³⁾, Eucarvon⁴⁾, Pulegon⁵⁾ und Menthon⁶⁾ fehlte bisher noch das normale Kondensationsprodukt des Carvons. Im Interesse der direkten Synthese des Benzyl-dihydrocarveols aus Carvon, das bislang nur auf einem Umwege aus Benzal-dihydrocarvon von O. Wallach⁷⁾ erhalten wurde, habe ich erfolgreich Versuche zur Gewinnung des Benzal-carvons gemacht.

¹⁾ A. 305, 268, 275. ²⁾ A. 305, 271, 275. ³⁾ A. 305, 266, 275.

⁴⁾ A. 305, 242, 275; B. 29, 1600 [1896].

⁵⁾ A. 305, 267; B. 29, 1600 [1896]. ⁶⁾ A. 305, 261; B. 29, 1600 [1896].

⁷⁾ Terpene und Campher, 1909, S. 367.