

311. J. W. Winogradowa: Isomerisation des Linalools zu Campher bei der Einwirkung von Aluminium (Vorläufige Mitteilung).

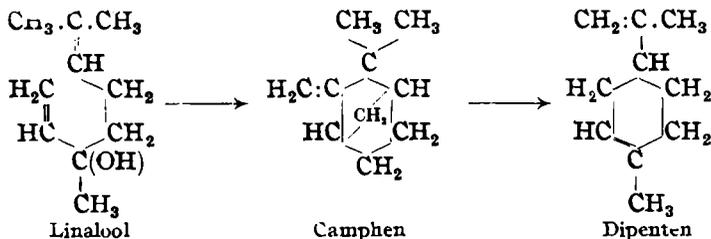
[Aus d. Laborat. d. Abteil. für ätherische Öle im Chemisch-pharmazeut. wissenschaftl. Forschungs-Institut Moskau.]

(Eingegangen am 20. März 1931.)

Das Linalool spaltet als tertiärer Alkohol leicht Wasser ab, das Vorhandensein von Doppelbindungen, sowie die allgemeine Gruppierung seiner Kohlenstoff-Atome bedingen seine Fähigkeit zu einer großen Anzahl chemischer Umwandlungen, wie z. B. Ringschluß, Anlagerungs-Reaktionen. Die hierbei entstehenden primären Produkte sind wenig beständig und erleiden rasch weitere Veränderungen¹⁾, so daß man bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte es oft mit den stabileren Endprodukten zu tun hat. So nehmen einige Forscher an, daß bei der Isomerisation des Linalools zu Terpeneol als Zwischenprodukte ein Glykol und ein Glycerin gebildet werden; es ist aber nicht gelungen, das Glykol im Reaktionsprozeß zu isolieren und zu identifizieren²⁾. Die Oxydation des Linalools durch Chromsäure-Gemisch zu Citral verläuft über ein Glykol, das dann in Geraniol übergeht, und erst dieses letztere oxydiert sich zu Citral, aber weder das Glykol noch das Geraniol wurden bisher bei dieser Reaktion isoliert³⁾. Saure Reagenzien bewirken im Linalool erst Anlagerung, dann Wiederabspaltung von Wasser unter gleichzeitigem Ringschluß. Die dabei entstehenden Isomerisations-Produkte sind entweder inaktiv, wie z. B. das Terpeneol, oder sie drehen in einem Sinne, der dem des Ausgangs-Linalools entgegengesetzt ist.

Zu solchen Reaktionen, bei denen es unmöglich ist, die Zwischenprodukte zu isolieren, und deren Endprodukte einen dem Ausgangs-Linalool entgegengesetzten Drehungssinn aufweisen, gehört die Isomerisation des Linalools unter Einwirkung von Aluminium. Diese Isomerisation ist dadurch interessant, daß sie nicht nur zu aliphatischen und monocyclischen Verbindungen führt, von denen ein Teil erforscht worden ist, sondern auch zu bicyclischen: Campher und Borneol. Ein solcher Übergang von Linalool zum Campher wurde bisher nicht beobachtet. Die Einwirkung des Aluminiums und seiner Derivate auf das Linalool ist ebenfalls wenig untersucht worden.

In der Literatur gibt es nur eine Arbeit von Rosanow⁴⁾, der beim Leiten von Linalool-Dämpfen durch ein auf 300° erhitztes, mit Aluminiumoxyd gefülltes Rohr Dipenten erhielt, das durch seine Konstanten und durch eine Verbrennungs-Analyse identifiziert wurde, und der aus dem dem Rohre entsteigenden campher-artigen Geruch den Schluß zieht, daß im primären Reaktionsstadium Camphen entsteht, das dann zu Dipenten isomerisiert wird, nach dem Schema:



¹⁾ Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. I, S. 526.

²⁾ Tiemann u. Schmidt, B. 28, 2137 [1895].

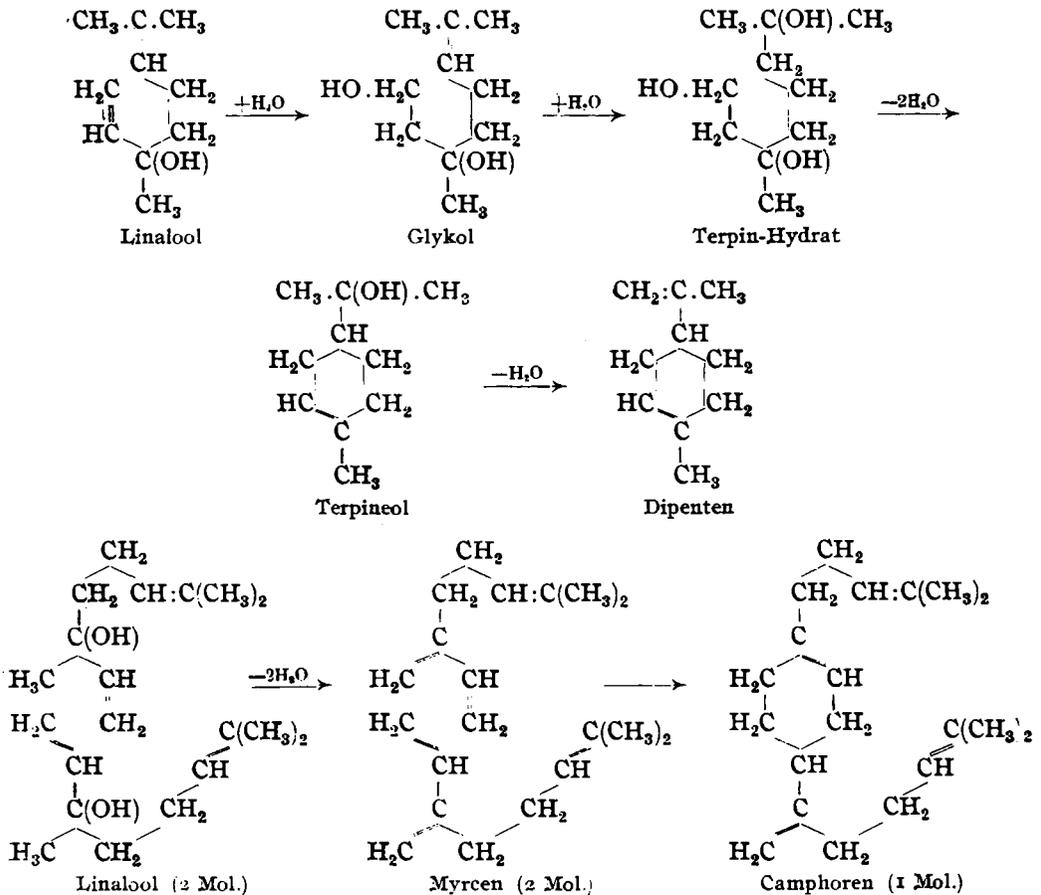
³⁾ Semmler u. Tiemann, B. 25, 1180 [1892]; 28, 2130 [1895].

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 10 [1929].

Da jedoch das Camphen als solches von Rosanow nicht identifiziert worden ist, kann man auch annehmen, daß der bei der Reaktion beobachtete campher-artige Geruch nicht durch das Camphen, sondern durch Campher bedingt wurde.

In meiner Arbeit ließ ich metallisches Aluminium in Gegenwart von Sublimat und Jod auf Linalool unter Erhitzen einwirken. Als Ergebnis einer langen Versuchsreihe ließ sich feststellen, daß das Linalool unter diesen Bedingungen in der Hauptsache dehydratisiert wird: es scheidet sich Wasser aus, und es entsteht Dipenten, vielleicht auch Myrcen oder Linaloolen und Camphoren; aber neben diesen Dehydratations-Produkten erhält man, freilich in geringer Menge, sauerstoff-haltige Produkte: Campher und Borneol.

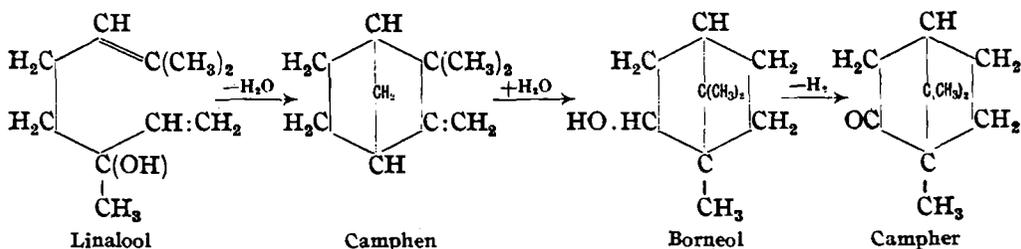
Die Entstehung des Dipentens und des Camphorens aus Linalool kann man auf Grund des folgenden Schemas durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser, Ringschluß und Polymerisation der Zwischenprodukte erklären:



Es gelang aber nicht, die Zwischenprodukte (das Glykol, das Terpinhydrat und das Terpeneol) selbst nachzuweisen.

Die Bildung des Myrcens aus Linalool verläuft ziemlich glatt: so erhielten Brooks und Humphrey⁵⁾ bei 2-stdg. Erhitzen von Linalool mit einer geringen Menge Jod ungefähr 20% Myrcen. In dem vorliegenden Falle dagegen konnte die Bildung des Myrcens nur aus dem verminderten spezif. Gewicht der Terpen-Fractionen gefolgert werden, seine Isolierung in reinem Zustande gelang nicht, da die Versuchs-Bedingungen seiner Polymerisation förderlich waren.

Den Mechanismus des Übergangs von Linalool in Borneol und Campher zu erklären, ist vorläufig noch schwer. Wenn man annimmt, daß dieser Übergang seinen Weg über das Camphen nimmt, das aber nachzuweisen nicht gelang, so kann man die Reaktion folgendermaßen darstellen:



Ein direkter Übergang von Linalool zu Borneol und Campher kann vorläufig nicht erklärt werden.

Beschreibung der Versuche.

Der erste Versuch wurde mit linksdrehendem Linalool ($\alpha_D = -12.3^0$) ausgeführt. 100 g Linalool wurden mit 10 g Aluminium-Pulver und einem Körnchen Sublimat 35 Stdn. auf einem Ölbad unter Rückfluß durch ein Kühlrohr auf 160—200° erhitzt. Bei 160° begann die Ausscheidung des Wassers. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch mit Äther verdünnt, vom Aluminium abfiltriert und nach Entfernung des Äthers einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen; es wurden folgende Fractionen erhalten:

Nr. der Fraktion	Druck in mm	Temperatur	Menge in %	Spez. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}	Löslichkeit in 90-proz. Alkohol	Gehalt an Ketonen	Bemerkungen
I	19	70—80°	20	0.8602	+ 3.06°	1.4773	1/2.1	22.1 %	
IIa	20	80—92°	2.0	—	+46.48°			98.5 %	fest
IIb	20	92—100°	21	0.8973	+18.00°	1.4790	1/0.3	64.77%	
III	20	195—220°	30	0.9205	+ 0.44°	1.5052	unlöslich	6.94%	zum Schluß Zersetzung Harz
Rückstand			10						
Verlust			17						

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 40, 822 [1918].

Die feste Fraktion IIa stellte Campher dar; sie schmolz bei 174—175° und lieferte ein Semicarbazon, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 236—238° schmolz. Der erhaltene Campher, wie auch alle übrigen Fraktionen drehten die Polarisationssebene nach rechts.

Weitere Versuche mit genauerer Untersuchung der Isomerisations-Produkte wurden mit rechtsdrehendem, durch Verseifung von reinem Linalylacetat erhaltenem Linalool ausgeführt. Letzteres hatte folgende Konstanten: Sdp.₁₀ 86—87°, d_{20}^{20} 0.8673, $\alpha_D + 10.10^\circ$, n_D^{20} 1.4645, Sz 0.4, EZ n. Ac. 226.22. Vor dem Versuch wurde durch salzsaures Semicarbazid die Abwesenheit von Ketonen festgestellt. Auch Borneol war nicht vorhanden; nach vorausgegangener Oxydation konnte durch salzsaures Semicarbazid kein Campher nachgewiesen werden.

750 g rechtsdrehenden Linalools wurden mit 100 g Aluminium-Pulver in Gegenwart von Sublimat und Jod während 40 Stdn. allmählich von 160° auf 205° erhitzt.

Das im Verlauf der Reaktion sich ausscheidende Wasser destillierte durch den Kühler ab und enthielt eine geringe Menge Öl, das getrennt und wieder in den Kolben eingetragen wurde. Im ganzen wurden 64 g Wasser erhalten, das entspricht 8.5%, während theoretisch bei völliger Dehydratation 11.06% hätten erhalten werden müssen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt, vom Aluminium abfiltriert und im Vakuum destilliert:

Nr. der Fraktion	Druck in mm	Temperatur	Menge in g	Menge in %	Spezif. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}	Bemerkung
I	18	74—76°	114	15.2	—	—	—	
II	18	76—82°	110	14.6	—	—	—	
III	17	82—90°	23	3.1	0.9011	—12.46°	1.4800	
IV	18	90—100°	22	3.0	0.9390	—18.56°	1.4800	
V	15	178—188°	160	21.0	0.8902	+0°	1.5030	
Rückstand Verlust			114	15.2				halbfest nach Destillation über metall. Natrium
				ca. 19				

Die ersten zwei Fraktionen wurden unter gewöhnlichem Druck über metallischem Natrium destilliert:

Nr. der Fraktion	Temperatur	Menge in g	Menge in %	Spezif. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}
Ia	168—172.5°	5.6	0.75	0.8353	—2.50°	1.4735
Ib	172.5—176°	59.0	7.9	0.8446	—2.60°	1.4766
IIa	176—178°	36.5	4.9	0.8489	—3.20°	1.4792
IIb	178—181°	72.0	9.6	0.8554	—4.85°	1.4805
IIc	181—187°	15.0	2.0	0.8666	—7.28°	1.4832

Die Fraktion Ia wurde noch einmal über metallischem Natrium destilliert:

Nr. der Fraktion	Temperatur	Menge in g	Menge in %	Spezif. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}
Ia1	165—170°	3.0	0.4	0.8155	±0	1.4680
Ia2	170—172°	0.5	0.07	0.8232	—0.96°	1.4705
Ia3	172—176°	1.9	0.25	0.8318	—1.50°	1.4720

Die Fraktion Ia1 wurde noch einmal über metallischem Natrium destilliert.

Nr. der Fraktion	Temperatur	Menge in g	Menge in %	Spezif. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}	MR
Ia11	165—167°	1.2	0.17	0.8036	±0°	1.4620	46.50
Ia12	167—168°	0.5	0.07	0.8109	±0°	1.4641	
Ia13	168—171°	Spuren					

Trotz der Annahme, daß die Fraktion Myrcen oder Linaloolen enthielt, ist es nicht gelungen, durch fraktionierte Destillation ein reines Produkt zu erhalten; in allen Fraktionen ist, wie aus weiteren Bromierungs-Versuchen ersichtlich wird, in bedeutender Menge Dipenten enthalten; trotzdem kann man auf Grund des verminderten spez. Gew. und der mit jeder neuen Fraktionierung immer niedriger sinkenden Siedetemperatur schließen, daß die Fraktion Myrcen enthält:

$$d_{20}^{20} = 0.8013 - 0.8023; \alpha_D = \pm 0^\circ; n_D^{20} = 1.4673 - 1.4700.$$

Bei dem mit der Fraktion Ia11 ausgeführten Bromierungs-Versuch wurden auf 1 ccm (= 0.8036 g), gelöst in 1 ccm Amylalkohol und 2 ccm Äther, bis zum Auftreten der Färbung 2.4 g Brom verbraucht, was auf die Bildung eines Tetrabromids deutet: $(136 \times 2.4) / (0.8 \times 80) = 5.1$. Folglich enthält die Fraktion ein Terpen mit zwei Doppelbindungen (Dipenten, Linaloolen) und, da die Menge des verbrauchten Broms etwas zu hoch ist, vielleicht eines mit 3 Doppelbindungen.

Die Bromierung ergab krystallinische Bromide, die nach der ersten Krystallisation bei 115–118°, nach der zweiten bei 122–124° schmolzen; das entspricht dem Schmelzpunkt des Dipenten-tetrabromids.

Der anfangs zu niedrige Schmelzpunkt der Bromide veranlaßt zur Annahme, daß die Fraktion noch ein Terpen enthält, dessen Tetrabromid niedriger schmilzt.

Die aus der nächstfolgenden Fraktion erhaltenen Bromide schmolzen erst bei 119–120°, dann bei 123–124°.

Die Fraktion Ib wurde nach Bertram und Walbaum⁶⁾ auf Camphen geprüft. Es ist aber nicht gelungen, das charakteristische Borneol-Derivat des Camphens nachzuweisen, so daß man schließen kann, daß die Fraktion kein Camphen enthält. Beim Bromieren der folgenden Terpen-Fraktionen wurden Bromide des Dipentens mit besserem Anfangs-Schmelzpunkt erhalten.

Ein Teil der Fraktion wurde auf Terpinen geprüft, das Nitrosit, das charakteristische Terpinen-Derivat wurde jedoch nicht erhalten.

Die dritte und vierte Fraktion wurden getrennt mit salzsaurem Semicarbazid in alkohol.-wäßriger Lösung behandelt. Nach 48-stdg. Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, wodurch das nicht in Reaktion getretene Öl getrennt wurde; durch Zusatz von Oxalsäure zu den zurückgebliebenen Semicarbazonen und neuerliche Destillation mit Wasserdampf wurde fester Campher gewonnen. Die 3. Fraktion lieferte 13 g nicht in Reaktion getretenes Öl und 3 g Campher, die 4. Fraktion 11.3 g vom ersten und 6 g Campher. Nun wurde das Öl noch einmal mit salzsaurem Semicarbazid behandelt, wodurch es gelang, noch 4 g Campher zu gewinnen. Die Gesamtmenge des gewonnenen Camphers beträgt also 13 g, was 1.7% des Ausgangs-Linalools ausmacht. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Campher bei 175–176°, er zeigte in alkohol. Lösung bei $c = 10.72\%$ eine Drehung von $[\alpha] = -44.77^\circ$; das durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung erhaltene Oxim schmolz bei 117–118°.

Das nach dem Ausscheiden des Camphers zurückgebliebene Öl wurde daraufhin untersucht, ob es Alkohole, im speziellen Borneol, enthielt.

Hierzu wurden die 20 g Öl mit metallischem Natrium im Vakuum unter 18 mm Druck 6 Stdn. auf 80–100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Petroläther verdünnt, vom Natrium abfiltriert und mit Phthalsäure-anhydrid behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Phthalsäure-anhydrid durch Schütteln mit 20-proz. Natronlauge entfernt, die sauren Phthalsäure-ester durch 1-proz. Alkalilauge in Lösung gebracht und von dem nicht in Reaktion getretenen Öl, das in der ätherischen Schicht bleibt, getrennt. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 49, 1 [1894].

wurden die sauren Phthalsäure-ester ausgefällt. Es waren feste Substanzen, die nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 160—164° schmolzen, was den Schmelztemperaturen der Phthalsäure-ester des Borneols entspricht. Nach der Verseifung der Phthalsäure-ester wurden ungefähr 5 g eines festen, charakteristisch nach Borneol riechenden Alkohols erhalten, der, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 205—207° schmolz, was darauf hinweist, daß im Borneol Isoborneol enthalten war. Die Drehung des erhaltenen Borneols betrug in alkohol. Lösung bei $c = 6.72\%$ $[\alpha]_D^{20} = -6.00^\circ$. Diese so niedrige Drehung ist gleichfalls ein Grund zur Annahme, daß ein Gemisch von Borneol und Isoborneol vorlag, da das letztere aus Campher mit umgekehrtem Drehungssinn erhalten wird⁷⁾. Bei seiner Behandlung mit Phenylisocyanat wurde ein bei 137—138° schmelzendes Phenyl-urethan erhalten, was dem Schmelzpunkt des Phenyl-urethans des Borneols entspricht.

Nach der Entfernung der Ketone und Alkohole aus den Fraktionen wurde das zurückgebliebene Öl im Vakuum über metallischem Natrium destilliert:

Nummer der Fraktion	Druck	Temperatur	Spezif. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}
I	20 mm	80—82°	0.8668	—1.6°	1.4720
II	20 „	145—190°	0.9000	± 0°	1.5003

Die 1. Fraktion enthält Terpene, die 2. anscheinend Diterpene.

Die Konstanten der 5. Fraktion stehen nahe denen des mit dem Dimyrcen identischen Diterpens Camphoren.

Zu seiner Identifizierung wurden 10 ccm der Fraktion (8.9 g) in 40 ccm Äther gelöst und unter Kühlung auf —10° mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Zur völligen Sättigung wurden vom letzteren 5.5 g verbraucht, was auf die Bildung des Tetrahydrochlorids deutet: $(5.5 \times 272) / (8.9 \times 36) = 4.6$. Die ätherische Lösung wurde mit destilliertem Wasser bis zur Erreichung der neutralen Reaktion gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich Krystalle des festen Hydrochlorids aus. Sie schmolzen erst bei 131—132.5° und nach Umkrystallisieren aus Essigester bei 132—133°, was dem Schmelzpunkt des Camphoren-Tetrahydrochlorids ziemlich nahe kommt, für das sich die Literatur-Angabe Schmp. 129—131° findet⁸⁾.

Als Ergebnis der Untersuchung des bei der Einwirkung des Aluminiums auf Linalool entstehenden Gemisches erwies sich, daß es 30% Dipenten, Spuren Myrcen oder Linaloolen, etwa 2% Campher, 0.8% Borneol, 22% Dimyrcen, 15% Harz und 8.5% Wasser enthält. Alle erhaltenen Derivate waren entweder inaktiv, oder sie hatten einen der Drehung des Ausgangs-Linalools entgegengesetzten Drehungssinn.

Zur Klärung des Reaktions-Mechanismus und um der Zwischenprodukte der Reaktion habhaft zu werden, wurden Versuche mit geringeren Substanzmengen und der Erhitzungsdauer von 8, 6½ und 2 Std. angestellt. Bei allen Versuchen wurden dieselben Reaktionsprodukte nur in geringeren Mengen, entsprechend der Reaktionsdauer, wiedergefunden, und beim Versuch mit dem 2-stdg. Erhitzen blieb ein beträchtlicher Teil des Linalools unangegriffen. Es wurden auch Versuche unternommen, um die Wirkung des Aluminiumchlorids auf das Linalool vergleichend zu untersuchen; es bildete sich hierbei eine größere Menge Wasser, nämlich 10.6% statt der 8.5%, die sich in den Versuchen mit metallischem Aluminium und Sublimat gebildet hatten, Campher und Borneol dagegen wurden in ungefähr derselben Menge erhalten.

⁷⁾ G. Cohn, Die Riechstoffe [Braunschweig 1924], S. 105.

⁸⁾ Semmler, Rosenberg, B. 46, 772 [1913].

Es war interessant, unter analogen Bedingungen das mit dem Linalool strukturell verwandte Geraniol zu isomerisieren.

Hierzu wurden 50 g Geraniol ($d_{20}^{20} = 0.8880$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$; $n_D^{20} = 1.4750$) mit 5 g Aluminium-Pulver in Gegenwart von Sublimat und Jod 8 Stdn. auf $180-210^\circ$ erhitzt. Beim Eintragen des Aluminiums trat starke Erhitzung der Flüssigkeit ein, doch begann die Ausscheidung des Wassers erst bei 180° . Insgesamt wurden 3.1 g (= 6.2 %) Wasser abgespalten.

Nach der gewöhnlichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt einer Vakuum-Destillation unterzogen:

Nr. der Fraktion	Druck	Temperatur	Menge in g	Menge in %	Spezif. Gew. d_{20}^{20}	Opt. Drehung α_D	Brechungsindex n_D^{20}	Bemerkung
I	6 mm	45—57°	5.7	11.4	0.8459	+ 0°	1.4767	{ Nach Destillation über Natrium
II	6 „	57—101°	3.0	6.0	0.8881	+ 1.20°	1.4724	
III	6 „	101—170°	5.6	11.2	0.9008	+ 1.65°	1.4946	
Rückstand			35.7	71.4	—	—	—	

Von der 1. Fraktion, die über metallischem Natrium in den Temperaturgrenzen $170-175^\circ$ destilliert wurde, waren 1.5—3 % vorhanden. Bei ihrer Bromierung wurde ein bei $123-124^\circ$ schmelzendes Bromid erhalten, was auf Dipenten hinweist.

Die 2. Fraktion wurde mit salzsaurem Semicarbazid in alkohol-wäßriger Lösung behandelt, es wurde aber kein Semicarbazon gebildet. Anscheinend kann auf diesem Wege kein Campher aus Geraniol erhalten werden.

Aus der 3. Fraktion wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ein Hydrochlorid erhalten, das erst bei $125-127^\circ$, dann, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester, bei $128-130^\circ$ schmolz, was zur Feststellung berechtigt, daß Dimeren vorhanden war.

Aus diesem Versuch ist ersichtlich, daß das Geraniol unter der Einwirkung des Aluminiums in Gegenwart von Sublimat dehydratisiert wird und in Dipenten und Camphoren übergeht, daß aber hierbei keine Bildung von Campher und Borneol stattfindet.

Die die Einwirkung des Aluminiums untersuchenden Arbeiten werden fortgesetzt, sowohl in der Richtung des Studiums der Isomerisation anderer Terpen-Verbindungen als auch in der Richtung des Studiums des Mechanismus dieser Isomerisationen.

Moskau, den 6. Juli 1930.

312. Ludwig Reichel und Otmar Strasser: Zur Isomerie der Blausäure.

[Aus d. Organ.- u. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. Juni 1931.)

Für die Beurteilung der Frage nach der Isomerie der Blausäure haben wir die Licht-Absorption der Blausäure untersucht und mit derjenigen von Nitrilen und Isonitrilen verglichen. Zur Festlegung der für die (—CN)- und (—NC)-Gruppe charakteristischen Absorptionskurve wurde die Absorption von Isoamylcyanid und Isoamylisocyanid gemessen. Die angeführten Verbindungen mit verzweigtem Kohlenwasserstoff-Rest wurden ausgewählt, weil wir erwarteten, daß ähnlich wie bei den Ketonen¹⁾ und

¹⁾ K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 39 [1928].