

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].

Aldehyden²⁾ durch Verzweigung der Kohlenwasserstoff-Kette die Absorption so weit in das Gebiet größerer Wellenlängen gerückt würde, daß sie in dem für die üblichen Spektrographen leichter zugänglichen Wellenbereich läge. Unserer Erwartung gemäß, setzt nun tatsächlich die Absorption des gemessenen Nitrils bei sehr viel größeren Wellenlängen ein, als die von G. Scheibe³⁾ am Acetonitril gemessene.

Die Resultate unserer Messungen an Heptan-Lösungen von Isoamylcyanid und Isoamylisocyanid sind in Fig. 1 festgelegt. Die Absorption des

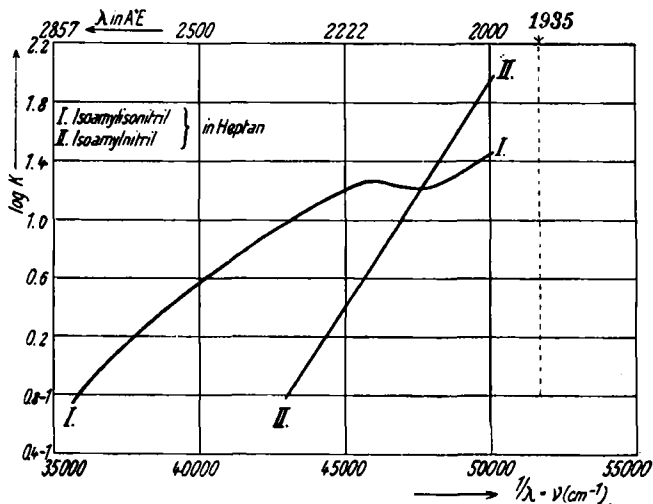


Fig. 1.

Nitrils beginnt für $\log k = 0$ bei 2329 \AA , die des Isonitrils für $\log k = 0$ bei 2725 \AA . Das Isonitril absorbiert demnach bei längeren Wellenlängen als das Nitril. Bei der Messung an Heptan-Lösungen von reiner, wasserfreier Blausäure konnten wir für $\log k = 0-2.2$ keine Absorption bis zur Wellenlänge 1935 \AA (nach Fluorescenz-Untersuchungen von Donald Statler, Villars⁴⁾ wahrscheinlich bei 1802 \AA) erfassen.

Nehmen wir in Analogie zu der Ähnlichkeit der Absorptions-Kurven der CO-Gruppe in Aldehyden und Ketonen an, daß in der Blausäure der Ersatz des H-Atoms durch einen Kohlenwasserstoff-Rest die Form der Absorptions-Kurven im wesentlichen nicht stark beeinflußt, so können wir auf Grund unserer Messungen eine Folgerung über die Anteile der beiden Isomeren in der Blausäure ziehen. Da die Absorption der Blausäure sehr weit im Ultraviolett liegt, ist anzunehmen, daß die Absorptions-Kurve der Blausäure in der Hauptsache eine durch H-Substitution verschobene Nitril-Kurve darstellt. Für die Konstitution der Blausäure ergibt sich daraus, daß in der Blausäure vorwiegend die Nitril-Form vorliegen dürfte. Eine quantitative Aussage über das Mengenverhältnis können wir auf Grund unserer Messungen nicht machen, jedoch lassen die hier obwaltenden Ver-

²⁾ W. Herold u. K. I. Wolf, ebenda (B) **12**, 165 [1931].

³⁾ Ebenda (B) **5**, 355 [1929]. ⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 61 [1930].

hältnisse den Schluß zu, daß von der Iso-Form höchstens wenige Prozente vorhanden sein können. Dieser Befund steht im Einklang mit den Raman-Untersuchungen von A. Dadiou⁵⁾. Im Raman-Spektrum der Blausäure tritt nämlich eine bei den Nitrilen gefundene Linie sehr stark und eine bei den Isonitrilen gefundene Linie nur schwach auf.

Hrn. Prof. K. L. Wolf sei für seine freundlichen Ratschläge aufrichtigst gedankt, ebenso der Karlsruher Hochschul-Vereinigung für die gewährten Mittel zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Das Isoamylcyanid, nach der Methode von W. A. Noyes⁶⁾ erhalten, wurde unter den für optische Untersuchungen gebotenen Vorsichtsmaßregeln durch mehrmalige, sorgfältige Fraktionierung gereinigt. Sdp. des reinen Produktes 155⁰. Das Isoamylisocyanid wurde nach der Methode von A. W. Hofmann⁷⁾ aus Isoamylamin, Chloroform und Ätzkali gewonnen. Reinigung wie oben. Sdp. des reinen Produktes 140⁰. Die Blausäure, nach der Methode von G. Bredig und L. Teichmann⁸⁾ bereitet, wurde in der Stockschen Vakuum-Apparatur einer weiteren, äußerst sorgfältigen Reinigung unterworfen, wobei Blausäure von höchstem Reinheitsgrade resultierte⁹⁾.

Für die Durchführung der Messungen wurden die angeführten Verbindungen in besonders gereinigtem Heptan gelöst (Isoamylcyanid-Lösung 0.5521-molar, Isoamylisocyanid-Lösung 0.4706- und 0.7706-molar, Blausäure-Lösung 0.045-molar).

Die Absorptions-Messungen wurden mit dem „mittleren Hilger“-Quarz-Spektrographen und mit dem „kleinen Leiß“-Quarz-Spektrographen nach der Sektoren-Methode mit Cuvettensatz nach G. Scheibe bzw. mit der Lochblenden-Methode¹⁰⁾ durchgeführt. Als Lichtquelle dienten ein Eisen-Kupfer-Bogen bzw. kondensierte Funken zwischen Metall-Elektroden.

313. Kurt H. Meyer und H. Mark: Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Staudinger: „Über die Struktur der hochpolymeren Verbindungen“.

(Eingegangen am 17. Juni 1931.)

In den beiden letzten Jahren hat Staudinger in zahlreichen Arbeiten Beiträge zur Struktur der hochpolymeren Verbindungen geliefert¹⁾ und bei diesen Gelegenheiten häufig unsere eigenen Anschauungen wiedergegeben und kritisiert. Da seine Stellungnahme in sehr verschiedenen Zeitschriften und meist in einer von unserer Ausdrucksweise abweichenden Form erfolgt ist, möchten wir im folgenden für diejenigen, welche sich für den gegen-

⁵⁾ B. 64, 358 [1931].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 23, 393 [1901].

⁷⁾ A. 146, 109 [1868].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 31, 449 [1925].

⁹⁾ Hrn. Dr. G. Eyster, der in liebenswürdiger Weise die Reinigung der Blausäure vornahm, möchten wir hiermit unseren besonderen Dank aussprechen.

¹⁰⁾ s. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

¹⁾ 16.—32. Mitteilung über „Isopren und Kautschuk“; 12.—50. Mitteilung über „Hochpolymere Verbindungen“.