

Das Pikrat war nicht krystallisiert zu erhalten, sondern blieb ölig.

Chlorhydrat: In heißer verd. Salzsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe; beim Erkalten krystallisiert ein Chlorhydrat in rot-braunen Stäbchen mit grünlichem Oberflächen-Glanz. Schmp. 158° unt. Zers.

3.270 mg Sbst.: 0.245 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$ (326.5). Ber. N 8.58. Gef. N 8.64.

Diacetylverbindung: Durch Acetylierung mit Pyridin + Acetanhydrid wird ein Diacetat erhalten, das aus verd. Methanol in fast farblosen, derben Krystallen ausfällt. Schmp. 150°.

3.655 mg Sbst.: 0.241 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{22}H_{18}O_4N_2$ (374). Ber. N 7.49. Gef. N 7.39.

Darstellung und Oxydation des 3-Methoxy-glucazidon-Jodmethylats.

0.50 g Methoxy-glucazidon werden im Einschmelzrohr mit 1 ccm Methyljodid 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der krystallisierte Rohr-Inhalt mit Benzol herausgespült und abgesaugt. Durch Umlösen aus Wasser erhält man das Jodmethylat in derben Krystallen, die infolge ihres starken Oberflächen-Glanzes in der Aufsicht grün, in der Durchsicht dunkelrot erscheinen. Schmp. 214° unt. Zers.

3.177 mg Sbst.: 0.208 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_2J$ (368). Ber. N 7.63. Gef. N 7.55.

Die Oxydation des Jodmethylats geht anscheinend weniger glatt als die des methoxyl-freien Analogons, vor allem ist die Ausbeute wesentlich geringer. 0.5 g werden in 50 ccm Wasser heiß gelöst, die Lösung filtriert, rasch abgekühlt und mit alkalischer Ferricyankalium-Lösung versetzt. Die Farbe hellt sich stark auf, und die Lösung trübt sich; nach längerem Stehen scheidet sich ein gelb-brauner Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Methanol wird das 10-Oxo-9-methyl-3-methoxy-glucazidon in gelben Blättchen erhalten. Schmp. 131°.

3.405 mg Sbst.: 0.325 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256). Ber. N 10.94. Gef. N 11.04.

340. F. G. Fischer und K. Hultsch: Über den Aufbau der Kette von Carotinoiden durch Kondensation von 3-Methylbuten-(2)-al-(1) (Über Aldol-Kondensationen, III. Mittel.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 29. Juli 1935.)

Eine Reaktionsfolge zum Aufbau der für Carotinoide typischen Kette hat die doppelte Aufgabe zu erfüllen: Sie muß erstens das Kohlenstoff-Gerüst mit den gesetzmäßig gelagerten Methyl-Verzweigungen herstellen; sie muß zweitens gleichzeitig in diesem Gerüst die Reihe der konjugierten Doppelbindungen ausbilden.

Das hydrierte Kohlenstoff-Skelett von Carotinoiden ist von P. Karrer und Mitarbeitern¹⁾ durch Verknüpfung verschiedener Reaktionen in einigen Fällen aufgebaut worden, so beim Perhydro-lycopin, -bixin und -croctin.

¹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 1201 [1928], **15**, 1399 [1932], **16**, 297 [1933].

Die Synthese langer Systeme konjugierter Doppelbindungen in unverzweigten Ketten ist mehrfach möglich gewesen, vor allem durch Aldehyd-Kondensationen: Sie ist von W. König²⁾ bei Vinylen-Homologen des Furfurols, von D. Vorländer³⁾ bei Vinylen-Homologen des Benzaldehyds und von R. Kuhn⁴⁾ bei Diphenyl-polyenen, aliphatischen Polyen-aldehyden und Polyen-carbonsäuren durchgeführt worden. Eine Reaktionsfolge aber, die im Prinzip beide Aufgaben zu erfüllen vermag, ist bisher nicht bekannt geworden.

Vor einiger Zeit wurde die Darstellung von 3-Methyl-buten-(2)-al-(1) (I) verwirklicht⁵⁾ und die Untersuchung seiner Kondensations-Reaktionen⁶⁾ begonnen, mit der Absicht, mehrfach ungesättigte Verbindungen mit Methyl-Verzweigungen darzustellen. Durch lineare Kondensation dieses ungesättigten Aldehyds schien es möglich, die Carotinoid-Kette aufzubauen, da er das gleiche Kohlenstoff-Gerüst wie Isopren enthält, und da bei der Verknüpfung mehrerer Moleküle unter Wasser-Abspaltung eine fortlaufende Reihe konjugierter Doppelbindungen entstehen muß.

Bei der ersten Untersuchung der Einwirkung schwacher Alkalien in wäßriger Lösung auf das Methyl-butenal zeigte sich auch, daß in der Hauptmenge die γ -ständige Methyl-Gruppe und nicht die α -ständige Methin-Gruppe mit dem Carbonyl eines zweiten Moleküls reagiert, unter Bildung von Dehydro-citral (II) (Sdp._{0,3} 81—84°). Wenn auch dadurch die Möglichkeit einer linearen Kondensation erwiesen war, so genügte die Kondensationsmethode nicht, um diese Möglichkeit weiter auszunützen. Der auf diesem Weg gebildete Aldehyd ließ sich nicht völlig von den Begleitstoffen abtrennen und analysen-rein darstellen; er konnte sicher nur durch die Hydrierung gekennzeichnet werden, die unter Verbrauch von 3 Mol. Wasserstoff zu Hydro-citral führte, und durch das schwerlösliche, hellgelbe Semicarbazon vom Schmp. 223°. Einheitliche höhere Kondensationsprodukte ließen sich nicht abtrennen.

In ätherischer Lösung unter der Einwirkung von Natrium-amid reagiert das Methyl-butenal in anderer Weise: 2 Mol. vereinigen sich glatt nach dem Prinzip der Dien-Synthese zum cyclischen 2.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(4.6)-aldehyd-(1) (IV) (Sdp.₉ 85—86°). Dessen farbloses Semicarbazon schmilzt bei 213°.

K. Bernhauer und E. Woldan⁷⁾ erhielten durch Kondensation von Methyl-butenal eine Aldehyd-Fraktion vom Sdp._{0,5} 72—74°. Das hellgelbe Semicarbazon schmolz bei 195°. Zunächst wurde das Produkt als Dimethyl-oktatrienal (Dehydro-citral) angesprochen, dann, nach Kenntnisnahme der Arbeit von Fischer und Löwenberg, in ihm ein Cyclo-dehydrocitral vermutet⁸⁾. Mit dem inzwischen von R. Kuhn und A. Winterstein⁹⁾ untersuchten Dehydro-cyclocitral „Safranal“ ist die Fraktion der Prager Autoren sicher nicht identisch. Leider läßt sich aus ihren Angaben nicht beurteilen, ob sie überhaupt ein in der Hauptmenge einheitliches, wenn auch unreines Produkt in Händen hatten.

²⁾ s. z. B.: B. 58, 2559 [1925]. ³⁾ z. B.: B. 58, 1284 [1925].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 87, 116, 123, 144 [1928]; B. 63, 2164 [1930].

⁵⁾ F. G. Fischer, L. Ertel u. K. Löwenberg, B. 64, 30 [1931].

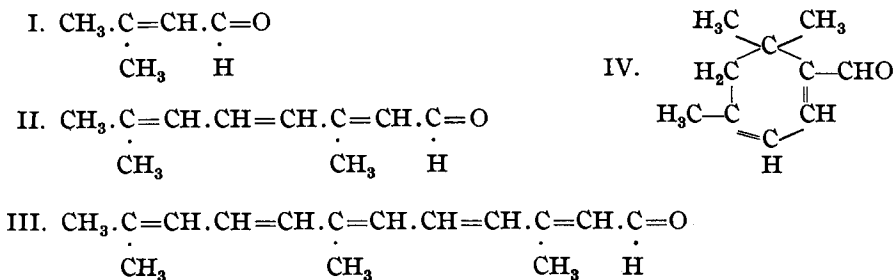
⁶⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 494, 263 [1932].

⁷⁾ Biochem. Ztschr. 249, 199 [1932].

⁸⁾ K. Bernhauer u. G. Neubauer, Biochem. Ztschr. 251, 173 [1932].

⁹⁾ B. 67, 344 [1934].

Bei der weiteren Prüfung der Reaktionen von Methyl-butenal hat sich nun gezeigt, daß seine lineare Kondensation unter bestimmten Bedingungen, die an anderer Stelle in einem allgemeineren Zusammenhang mitgeteilt werden sollen, recht befriedigend gelingt. Etwa 50 % der kondensierten Anteile lassen sich unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation im Hochvakuum abtrennen. Davon besteht etwas über die Hälfte aus



citronengelbem Dehydro-citral [3.7-Dimethyl-oktatrien-(2.4.6)-al-(1)] (II) und etwa ein Fünftel aus dem durch Vereinigung dreier Methyl-butenal-Moleküle aufgebauten goldgelben 3.7.11-Trimethyl-dodekapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) (III).

In kleinerer Menge entstehen auch rote, höhermolekulare Aldehyde, die jedoch nicht mehr unzersetzt flüchtig sind.

Die gradlinige Verknüpfung herrscht vor; daneben findet in untergeordneter Menge aber auch die Bildung cyclischer Reaktionsprodukte statt. Aus der Fraktion der C₁₀-Aldehyde wurde z. B. der schon erwähnte, mit Natrium-amid als Hauptprodukt entstehende, 2.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(4.6)-aldehyd-(1) (IV) abgetrennt, aus der C₁₅-Fraktion ein monocyclischer Aldehyd C₁₅H₂₀O, dessen Struktur noch unbekannt ist.

Das Dehydro-citral in der Fraktion vom Sdp._{0,5} 90—92° ist gleich nach der ersten Destillation viel reiner, als das früher durch Kondensation mit Barytlaug erhaltenen Produkt. Es erstarrt beim Abkühlen und läßt sich dann durch Umkrystallisieren aus Äther oder Petroläther von den letzten Spuren der öligen Begleiter befreien. Wenn man die Lösungen mit einer Kälte-Mischung von fester Kohlensäure in Aceton stark abkühlt, so scheidet es sich in hell citronengelben, öfters zu Büscheln vereinigten, feinen Nadeln vom Schmp. 40.5—41° aus. Unter völligem Luft-Abschluß ist der analysenreine, feste Aldehyd einige Zeit haltbar.

Das hellgelbe Semicarbazon schmilzt, in Übereinstimmung mit dem früheren Befund, bei 224—225°, das gelbe Phenyl-hydrazon bei 141—142°, das carminrote *p*-Nitrophenyl-hydrazon bei 193—194°, das farblose Oxim bei 123°.

Seine Konstitution geht eindeutig aus den Ergebnissen der Hydrierung und der Oxydation hervor: Nach Absättigung der Doppelbindungen, die genau 3 Mol. Wasserstoff verbraucht, läßt sich das entstandene Tetrahydro-citral als Semicarbazon vom Schmp. 91° nachweisen. Durch Oxydation der Aldehyd-Gruppe mit Silberoxyd entsteht Dehydro-geraniumsäure¹⁰⁾ (II, COOH an Stelle von CHO), durch den Schmp. von 187° und den Misch-Schmp. mit einem synthetischen Präparat identifiziert.

¹⁰⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, a. a. O.

Dem homologen C_{15} -Aldehyd 3.7.11-Trimethyl-dodekapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) liegt das gleiche Kohlenstoff-Gerüst zugrunde, wie dem um 4 Atome Wasserstoff reicheren Aldehyd Farnesal: Wir möchten für ihn die Bezeichnung Farnesinal vorschlagen; der noch unbekannt Polyen-Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ gleicher Konstitution würde Farnesin heißen, zur Andeutung seiner Carotinoid-Natur.

Farnesinal erstarrt aus den Anteilen der Kondensations-Produkte, die im Hochvakuum zwischen $170-180^{\circ}$ übergehen. Zu seiner Reinigung von roten Begleitstoffen kann die Destillation wiederholt werden; sie muß aber möglichst schnell und bei gutem Vakuum durchgeführt werden, da der Aldehyd nicht ganz unzersetzt flüchtig ist. Obwohl Farnesinal sich merklich schwerer löst als Dehydro-citral, ist auch bei seiner Umkrystallisation aus Äther oder aus Methanol Tiefkühlung erforderlich. Es scheidet sich in satt goldgelben, oft sternförmig angeordneten, prismatischen Nadeln aus, die bei $120-121^{\circ}$ schmelzen.

Das Semicarbazon ist ziegelrot und zersetzt sich erst bei 236° ; das gelbe Oxim schmilzt bei 192° .

Die Oxydation zur Säure mit Silberoxyd gelingt nicht; ein Versuch zur Überführung des Aldehyds in die Säure über das Oxim, durch Wasser-Abspaltung zum Nitril und Hydrolyse, erreichte nur das gut krystallisierende Nitril, scheiterte aber an seiner Beständigkeit gegen Lauge.

Bei der Hydrierung werden 5 Mol. Wasserstoff angelagert, unter Bildung von Hexahydro-farnesal¹¹⁾.

Dehydro-citral und Farnesinal werden aus ihrer petrolätherischen Lösung von Aluminiumoxyd adsorbiert. Beim Versuch einer chromatographischen Trennung der verschiedenen Kondensationsprodukte in der Aluminiumoxyd-Säule erhält man Zonen verschiedener Farbtiefe: Zu oberst dunkelrote, dann eine orangegelbe, eine ockergelbe und schließlich eine citronengelbe. Die Aldehyde scheinen jedoch bei längerer Berührung mit Aluminiumoxyd zu verderben. Auch unter Petroläther und bei Ausschluß von Sauerstoff verlieren die Farben an Leuchtkraft und werden schmutzig. Die Aldehyde lassen sich nur noch teilweise eluieren und in geringer Menge krystallisiert erhalten.

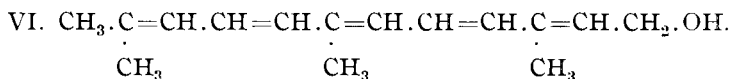
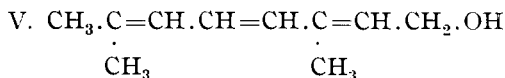
Sowohl Dehydro-citral wie Farnesinal lassen sich mit Aluminium-*i*-propylat und *i*-Propylalkohol nach dem Verfahren von W. Ponndorf¹²⁾ in guter Ausbeute reduzieren zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen Dehydro-geraniol [3.7-Dimethyl-oktatrien-(2.4.6)-ol-(1)] (V) und Farnesinol [3.7.11-Trimethyl-dodekapentaen-(2.4.6.8.10)-ol-(1)] (VI). Aus den Reduktions-Gemischen werden beide Alkohole leicht krystallisiert erhalten. Dehydro-geraniol läßt sich durch Destillation im Vakuum oder mit Wasserdampf und anschließende Krystallisation unter Tiefkühlung aus Methanol oder Petroläther rein darstellen. Es bildet lange und biegsame, weiße Nadeln von seidigem Glanz, die asbest-artig verfilzt sind. Schmp. $45-47^{\circ}$. Zur Reindarstellung eignet sich auch die Sublimation im Vakuum.

Farnesinol zersetzte sich dagegen bei Versuchen der Destillation oder Sublimation öfters. Aus Methanol oder Essigester ausgeschieden, gleichen

¹¹⁾ J. v. Braun u. E. Anton, B. **62**, 1489 [1929].

¹²⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 138 [1926].

die feinen Krystallnadeln denen von Dehydro-geraniol, sind jedoch leicht gelbstichig und schmelzen bei 136--137°.



Für die Reindarstellung der beiden neuen Aldehyde und der Alkohole ist die gute Krystallisations-Fähigkeit dieser Polyen-Verbindungen von entscheidendem Nutzen. Sehr erschwerend ist aber ihre außerordentlich große Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Vor allem bei den tiefer schmelzenden, bei Dehydro-citral und Dehydro-geraniol, genügt ein Aufenthalt von wenigen Minuten an der Luft, um die Analysenwerte stark zu ändern und den Schmelzpunkt erheblich zu erniedrigen. Der Alkohol scheint in der Geschwindigkeit der Autoxydation den Aldehyd noch zu übertreffen: An der Luft verflüssigt er sich zusehends zu einem sauerstoff-reichen, in Petrol-äther unlöslich werdenden Harz. Bei größerer Beständigkeit wären vielleicht die neuen Verbindungen schon als Naturstoffe bekannt geworden. Dehydro-geraniumsäure wurde ja vor einigen Jahren in dem Holzöle von *Callitropsis araucarioides* aufgefunden¹³⁾.

Der Geruch von Dehydro-citral und Dehydro-geraniol ist kaum mit dem ihrer wasserstoff-reicheren Analogen Citral und Geraniol vergleichbar; er ist schwächer, wohl auch infolge der schnellen Autoxydation, süßlicher, blumiger und, besonders beim Aldehyd, weniger würzig und erfrischend. Farnesinal und Farnesinol riechen nur sehr schwach. Auch beim längeren Aufbewahren in einem abgeschlossenen Luft-Raum tritt kein Geruch auf, der mit dem intensiven Farnesol-Duft vergleichbar wäre. Der Geruch des Aldehyds ist herber als der mehr blumige und süßliche des Alkohols.

Die Farbenreaktionen der neu dargestellten Verbindungen mit wasser-freien Säuren und Antimontrichlorid entsprechen den bekannten von andern Polyen-Alkoholen und -Aldehyden mit gleicher Anzahl von Doppelbindungen. Dehydro-citral und Dehydro-geraniol geben z. B. mit Antimontrichlorid in Chloroform keine kräftige, typische Färbung; das 5-fach ungesättigte Farnesinal zeigt eine intensiv blaugrüne Reaktion, Farnesinol über ein sofort verschwindendes Weinrot die gleiche tintenblaue Farbe, die auch vom Vitamin A gegeben wird.

Wir danken der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für die Gewährung eines I.-G.-Notstipendiums an den einen von uns.

Beschreibung der Versuche.

Alle Operationen müssen unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt werden. Die Reaktionsprodukte werden durch direkte Destillation der Kondensations-Ansätze isoliert. Man destillierte zunächst im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe in eine mit Aceton-Kohlensäure gekühlte Vorlage das

¹³⁾ R. S. Cahn, A. R. Penfold u. J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1931, 3134.

unverändert gebliebene Methyl-butenal und das bei der Umsetzung entstandene Wasser und trieb, sobald die Innentemperatur auf etwa 50° gestiegen war, im Hochvakuum nach Wechseln der Vorlage die höheren Aldehyde ohne Unterbrechung möglichst schnell über. Nur der letzte dunkelrote Lauf, der schon im Kühlrohr zu orangefarbenen Krystallen erstarrte, wurde von 150° an (Badtemperatur 180—220°) gesondert aufgefangen; die übrigen wurden durch nochmalige Destillation aus einem gewöhnlichen Claisen-Kolben getrennt.

Aus einem Ansatz von 70 g 3-Methyl-buten-(2)-al-(1) ließen sich 30 g zurückerhalten und 23 g destillierbare Kondensationsprodukte gewinnen. Fraktion I (2.7 g) ging als grünliche, dünne Flüssigkeit bei 62—66° über, Fraktion II (7 g) unter raschem Anstieg der Temperatur bis 85° als dickflüssiges, gelbes Öl, Fraktion III (7 g) bei 89—92° als kräftig citronengelbes, stark grünlich tingierendes Öl. Es folgte dann nach einem orangefarbenen kleinen Zwischenlauf IV vom Sdp. 110—155° noch 1 g der im Kühlrohr erstarrenden letzten roten Fraktion V, die mit dem letzten Lauf (5 g) der ersten Destillation vereinigt wurde.

Fraktion I besteht im wesentlichen aus dem cyclischen Aldehyd 2.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(4.6)-aldehyd-(1), der sich als Hauptprodukt bildet bei der Kondensation von Methyl-butenal mit Natrium-amid¹⁴⁾. Schmp. des Semicarbazons 213°, Misch-Schmp. ohne Depression.

Fraktion II besteht der Hauptsache nach aus Dehydro-citral, dem noch etwas des cyclischen Aldehyds beigemischt ist, Fraktion III aus ziemlich reinem Dehydro-citral. Beide Läufe erstarren beim Anreiben nach starker Kühlung zu einem gelben Krystallbrei. Fraktion IV enthält im wesentlichen einen monocyclischen C₁₅-Aldehyd, der bei 130° im Hochvakuum siedet; sie ließ sich nicht zur Krystallisation bringen. Die festen Anteile der Fraktion V bestehen aus dem offenkettigen Farnesinal.

3.7-Dimethyl-oktatrien-(2.4.6)-al-(1) (Dehydro-citral).

Reines Dehydro-citral wurde durch mehrmalige Destillation der Fraktionen II und III und anschließende Umkrystallisation erhalten. Der Lauf vom Sdp._{0.5} 90—92° erstarrt schon nach kurzer Kühlung mit Eis beim Anreiben völlig. Der Aldehyd ist in Methanol und Äthanol, Essigester und Aceton auch bei starker Abkühlung sehr leicht löslich. Zur Umkrystallisation eignen sich Äther oder Petroläther; auch bei Anwendung dieser Lösungsmittel muß mit Aceton-Kohlensäure sehr tief gekühlt und in stark vorgekühltem Trichter abgesaugt werden. Zur Analyse wurde Dehydro-citral zunächst 2-mal aus etwa dem 5-fachen Volumen Pentan, dann 1-mal aus etwas weniger Äther umkrystallisiert. Schmp. der hell citronengelben, feinen Nadeln 40.5—41°.

1.825 mg Sbst.: 5.36 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 79.94, H 9.40. Gef. C 80.10, H 9.50.

Reines Dehydro-citral kann im Vakuum sublimiert werden, schmilzt dann aber etwas tiefer. Der Geruch ähnelt dem von Citral, ist aber schwächer, süßlicher und viel weniger würzig und erfrischend; der Geschmack ist bitter und pfeffer-artig beißend. An der Luft ist der Aldehyd schon nach wenigen Minuten sichtbar verändert; er autoxydiert sich unter Verflüssigung und

¹⁴⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, a. a. O.

Ausbleichen der Farbe. Das entstandene Harz ist nicht mehr petroläther-löslich. Eine Verschmierung wurde bei 15—20° im Laufe einiger Tage auch unter Stickstoff beobachtet. Bei Tiefkühlung in Aceton-Kohlensäure ließ sich hingegen Dehydro-citral, wie auch die andern Aldehyd-Fractionen aus Methyl-butenal wochenlang fast unverändert aufbewahren; dabei wurden die Gefäße sogar mehrfach geöffnet. Mit Antimontrichlorid in Chloroform gibt Dehydro-citral eine grünlichgelbe, wenig intensive Färbung.

Das hellgelbe Semicarbazon wird aus Methanol umkrystallisiert, in dem es ziemlich schwer löslich ist. Schmp. 224—225° unt. Zers. Misch-Schmp. mit dem früher beschriebenen Präparat¹⁵⁾ ohne Depression. Das gelbe Phenyl-hydrazon schmilzt bei 141—142° (aus Äthanol), das carminrote *p*-Nitrophenyl-hydrazon bei 193—194°.

Das Oxim bildet seidenglänzende, farblose Blättchen und schmilzt bei 123° (aus Methanol).

Die katalytische Hydrierung von Dehydro-citral zeigte drei Doppelbindungen an. 40.8 mg Sbst. lagerten 21.03 ccm H₂ an (22°, 740 mm); ber. 20.80 ccm. Die Identität des hydrierten Aldehyds mit Tetrahydro-citral wurde schon in der früheren Arbeit nachgewiesen¹⁵⁾.

Dehydro-citral läßt sich mit frisch gefällttem, ausgewaschenem Silberoxyd in wäßrigem Äthanol unter tropfenweiser Zugabe verd. Lauge und Erwärmen in nicht guter Ausbeute zu Dehydro-geraniumsäure oxydieren. Nach Abtrennung der neutralen, harzigen Nebenprodukte aus der alkalischen Lösung und Krystallisation aus Essigester schmilzt die Säure in Übereinstimmung mit unseren früheren Angaben bei 187°; Misch-Schmp. ohne Depression.

3.7-Dimethyl-oktatrien-(2.4.6)-ol-(1) (Dehydro-geraniol).

Dieser überaus sauerstoff-empfindliche Alkohol ließ sich aus Dehydro-citral nach dem Verfahren von Ponndorf¹⁶⁾ darstellen. In einem Claisen-Kölbchen wurden 3.5 g der Fraktion III in 50 ccm völlig trockenem *i*-Propylalkohol gelöst und unter reinem Stickstoff mit 2 g Aluminium-*i*-propylat versetzt; dabei trat augenblicklich eine intensive orangerote Färbung ein. Im Verlaufe einer halben Stunde wurde der *i*-Propylalkohol im Stickstoffstrom größtenteils abgedampft, bis im Destillat mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin kein Aceton mehr nachzuweisen war. Das Reaktionsprodukt ließ sich nach Aufnahme in peroxyd-freiem Äther, Behandlung mit konz. Weinsäure-Lösung zur Zerlegung des Alkoholats, Auswaschen und Trocknen durch Destillation im Hochvakuum isolieren. Bei 95—100° gingen 2.5 g eines fast farblosen Öles über, welches bei schwacher Abkühlung erstarrte. Die weitere Reinigung des Alkohols erfolgte durch je 2-malige Umkrystallisation aus Methanol und tiefsiedendem Petroläther; es war dabei erforderlich, mit Aceton-Kohlensäure stark zu kühlen und bei tiefer Temperatur abzusaugen.

Dehydro-geraniol bildet lange, weiße, sich asbest-artig verfilzende Nadeln mit seidigem Glanz. Schmp. 46—47°. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig.

Der Alkohol ist bei 15—20° in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am wenigsten in Petroläther. Sein Geruch ist dem des Geraniols ähnlich, aber schwächer und süßlicher. Mit Antimontrichlorid in Chloroform wird keine charakteristische Farbenreaktion gegeben.

¹⁵⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, a. a. O.

¹⁶⁾ a. a. O.

Zur Analyse wurde das Dehydro-geraniol bei 70° (12 mm unter Stickstoff) sublimiert und sofort zur Wägung gebracht, denn es autoxydiert sich an der Luft schon in wenigen Minuten zu einem grünlich-lichtbrechenden Öl. Dabei findet Polymerisation statt; das schließlich entstehende Harz ist petroläther-unlöslich geworden. Die große Geschwindigkeit der Autoxydation, die sogar bei geringem Sauerstoff-Druck, z. B. im nicht völlig evakuierten Exsiccator, in kurzer Zeit erfolgt, macht die Feststellung des Schmp. etwas unsicher. Unter Stickstoff ist Dehydro-geraniol längere Zeit haltbar.

1.504 mg Sbst.: 4.37 mg CO₂, 1.45 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.88, H 10.60. Gef. C 79.24, H 10.79.

3.7.11-Trimethyl-dodekapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) (Farnesinal).

Dieser Aldehyd befindet sich in der erstarrenden Fraktion V, die bei 170—180° im Hochvakuum übergeht. Seine weitere Reinigung kann zunächst durch möglichst rasche Wiederholung der Destillation erfolgen; bei längerem Erhitzen verändert sich der Aldehyd unter Verflüssigung. Nach 2-maliger Krystallisation aus Methanol und aus Äther unter Tiefkühlung wird er von den roten Verunreinigungen befreit und bildet dann goldgelbe, sternförmig angeordnete, prismatische Nadeln, die bei 120—121° schmelzen.

2.811 mg Sbst.: 8.60 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O. Ber. C 83.27, H 9.33. Gef. C 83.44, H 9.39.

Farnesinal läßt sich im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Die Autoxydation erfolgt langsamer als beim niedriger schmelzenden Dehydro-citral. Infolge der größeren Beständigkeit und der geringeren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, besonders in Petroläther, ist die Umkrystallisation leichter. Sein würziger Geruch ist sehr schwach und bald vergänglich. Mit Antimontrichlorid in Chloroform gibt Farnesinal eine intensive blaugrüne, chlorophyll-ähnliche Färbung. Eine grüne Farbenreaktion tritt auch mit Chlorwasserstoff in Äthanol ein.

Eine Oxydation zur Säure ließ sich mit Silberoxyd nicht durchführen. Bei der katalytischen Hydrierung nahmen 19.3 mg Sbst. 10.05 ccm H₂ auf (24°, 747 mm). Ber. C₁₅H₂₀O, $\left[\frac{\eta}{\nu}\right]_D^{20}$: 11.01 ccm.

Das pulvrige, ziegelrote Semicarbazon ist in den Alkoholen äußerst schwer löslich. Schmp. 236° unt. Zers.

Das Oxim bildet goldgelbe, hauchdünne Blättchen mit starkem Oberflächen-Glanz. Ziemlich schwerlöslich in Methanol. Schmp. 192° unt. Zers.

3.7.11-Trimethyl-dodekapentaen-(2.4.6.8.10)-ol-(1) (Farnesinol).

Die Reduktion nach Ponndorf von 1 g Farnesinal in 30 ccm *i*-Propylalkohol wurde in gleicher Weise wie beim niedrigeren Homologen durchgeführt; sie war in 20 Min. beendet. Bei Zugabe des Al-*i*-Propylats tritt eine intensive himbeerrote Farbe auf. In einem ersten Versuch der Abtrennung des Alkohols von den übrigen Reaktionsprodukten durch Destillation im Hochvakuum wurde nur eine flüssige Fraktion erhalten. Bei einem zweiten Versuch behandelte man daher, um eine starke Erhitzung zu vermeiden, nach dem Zerlegen des Al-Alkoholats mit Weinsäure und Eindampfen der ätherischen Lösung den roten, halb-krystallinen Rückstand mit gekühltem, tiefsiedendem Petroläther. Die intensiv carminroten, öligen Begleitstoffe lösten sich darin, während die Hauptmenge des nahezu farblosen, festen Alkohols zurückblieb. Durch 4-fache Umkrystallisation aus Essigester (Tiefkühlung), das erste

Mal zur weiteren Entfärbung unter Zugabe von wenig Tierkohle, wurde Farnesinol in ganz schwach gelblichen, dünnen, asbest-artig verfilzten Nadeln vom Schmp. 136—137° erhalten.

2.650 mg Sbst.: 7.99 mg CO₂, 2.43 mg H₂O.

C₁₅H₂₂O. Ber. C 82.50, H 10.16. Gef. C 82.23, H 10.26.

Durch Sublimation ließ sich der Alkohol aus dem in Petroläther schwerlöslichen Rohprodukt nicht abtrennen; die Substanz verbackte zu einer selbst in Äthanol unlöslichen harten Masse.

Farnesol ist, wohl infolge seines höheren Schmp., nicht in dem Maße sauerstoff-empfindlich wie Dehydro-geraniol; unter indifferenten Gasen ist es haltbar. Sein süßlicher Geruch ist äußerst schwach und kaum mit dem von Farnesol vergleichbar. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist sehr gering. Die Reaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform ist sehr empfindlich: es entsteht eine intensive, blaue Färbung, die im Ton der mit Vitamin A völlig gleicht.

341. Alfons Krause: Die Bildung von Ozon bei der Oxydation von Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(III)-oxyden. Zur Existenz von Eisenperoxydverbindungen. Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXIII. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von E. Kemnitz, F. Wyszynski und J. Sawicki).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen (Polen).]

(Eingegangen am 19. Juli 1935.)

Die Frage nach der Existenz von Eisenperoxydverbindungen war eine Zeit lang Gegenstand einer lebhaften Diskussion²⁾. Insbesondere gaben dazu Anlaß die umfangreichen Untersuchungen über Oxydationsprozesse, welche sich in Gegenwart von Ferroverbindungen abspielen³⁾ und als induzierte bzw. katalysierte Oxydationsreaktionen bekannt sind. Dabei machte sich die Auffassung geltend, daß nur Ferroverbindungen zur Bildung der intermediär auftretenden, reaktions-vermittelnden Eisenperoxyde befähigt seien³⁾, wobei in den letzteren — wohl nicht immer mit Recht — eine höhere Wertigkeit (> 3) des Eisens angenommen wurde. Die Peroxyd-Theorie ist jedoch nicht als die allgemein gültige anerkannt worden. Wieland²⁾ erklärt die durch Ferroverbindungen hervorgerufenen Induktions-Wirkungen auf Grund seiner Dehydrierungs-Theorie, wobei die Bildung von H₂O₂ angenommen wird. Nach Baudisch läßt sich die Sauerstoff-Aufnahme durch Ferroverbindungen auch komplex-chemisch im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre wiedergeben⁴⁾. In letzter Zeit ist man bemüht, dem Chemismus dieser

¹⁾ XXII. Mitteil. vergl. Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935].

²⁾ vergl. W. Manchot u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 1 [1933], sowie frühere Arbeiten; H. Wieland: Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart 1933.

³⁾ Die betr. Literatur s. in Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 8. Aufl., Tl. B, Lfg. 1, S. 95 [1929], ferner in Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 3. Abt., 2. Tl. B, Lfg. 1, S. 423 [1930] u. Lfg. 3, S. 676ff. [1935]; P. Pascal, Traité de chim. minérale, Bd. IX, 752 [1933].

⁴⁾ O. Baudisch, B. **54**, 406 [1920], **55**, 2698 [1922].