

**210. Heinrich Bohnsack: Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle: Über *d*-3-Methyl-pentanol-(1) und Hexen-(3)-ol-(1) im Geraniumöl-Réunion und eine Synthese des inaktiven 3-Methyl-pentanol-(1) und der inaktiven 3-Methyl-pentansäure-(1).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer, Holzminden.]

(Eingegangen am 29. Juli 1941.)

Nach Gildemeister<sup>1)</sup> sind im Geraniumöl-Réunion folgende Alkohole nachgewiesen worden: Geraniol, *l*-Citronellol, Linalool, Borneol (?), *iso*- $\alpha$ -Terpineol, Phenyläthylalkohol, Menthol und ein zum Husten reizender Alkohol, vermutlich Amylalkohol.

Die vorliegende Arbeit behandelt die niedrig siedenden Alkohole.

Bekanntlich werden Geraniol und Citronellol aus dem Geraniumöl-Réunion technisch mittels der Phthalester-Methode isoliert. Bei der Fraktionierung dieser aus 5000 kg Geraniumöl-Réunion gewonnenen Alkohole erhielt ich etwa 8 kg eines niedrig siedenden Vorlaufes, aus dem eine Fraktion 55—100°/14 mm = 4.190 kg herausdestilliert wurde. Nach nochmaliger sorgfältiger Reinigung über die Phthalester zur Entfernung der bei der technischen Bearbeitung mitgerissenen Terpene und wiederholter Fraktionierung wurden schließlich etwa 225 g einer scharf bei 153—154° siedenden Fraktion (= 0.004% des Geraniumöls-Réunion) erhalten. Diese Alkohol-Fraktion der Zusammensetzung etwa  $C_6H_{14}O$  reizt zum Husten und hat einen an Amylalkohol und frische grüne Blätter erinnernden Geruch. Sie ist optisch aktiv, gegen Brom in Eisessig und gegen Permanganatlösung stark ungesättigt. Ein Phenylurethan wurde nicht, ein Diphenylurethan erst nach langer Zeit erhalten.

Die Oxydation der Alkohol-Fraktion mit Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung wie auch mit Chromsäure in Eisessig gab keine befriedigenden Resultate.

Eine Ozonisierung lieferte an Spaltprodukten Oxalsäure und Propionsäure, die durch das Amid identifiziert wurde. Das nicht mit Ozon reagierende Öl ist ein gesättigter optisch aktiver Alkohol,  $C_6H_{14}O$ . Es handelt sich also um ein Gemisch eines gesättigten mit einem ungesättigten Alkohol.

In Übereinstimmung hiermit war das Ergebnis einer Kaliumpermanganat-Oxydation wiederum Oxalsäure, Propionsäure und ein gesättigter Alkohol,  $C_6H_{14}O$ , mit den Eigenschaften des oben beschriebenen, der ein  $\alpha$ -Naphthylurethan vom Schmp. 28—29° gab, ferner eine Capronsäure, die durch Oxydation des aktiven gesättigten Alkohols entstanden war. Die Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung ergab neben sehr wenig eines über Bisulfit gereinigten Aldehyds, dessen Semicarbazon nicht rein zu erhalten war, in der Hauptsache einen Ester  $C_{12}H_{24}O_2$ , vom Sdp., 103—105°, der aus der Oxydationssäure mit dem gesättigten Alkohol gebildet war. Die Verseifung lieferte den aktiven Alkohol  $C_6H_{14}O$  und eine Säure vom Sdp.<sub>10</sub> 92—93°. Das Amid der Säure hatte den Schmp. 123.5—124° und die Zusammensetzung eines Capronsäureamids. Es handelte sich um die aktive *d*-3-Methyl-pentansäure-(1), die P. van Romburgh<sup>2)</sup> bei der Oxy-

<sup>1)</sup> Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1929, Bd. II, S. 900—903.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **6**, 219—227 [1886]; B. **20**, 375 u. 468 [1887]; vergl. auch Neuberg, C. **1908** I, 1926 u. 514; Markwald u. Nolda, B. **42**, 1589 [1909].

dation des aktiven 3-Methyl-pentanol-(1) aus Römisch-Kamillenöl und später<sup>3)</sup> synthetisch erhalten hat, und deren Amid bei 124° schmilzt.

Am Schluß des Versuchsteils dieser Arbeit wird ein Weg zur Herstellung der synthetischen, inakt. 3-Methyl-pentansäure-(1) beschrieben. Ihr Amid hat ebenfalls den Schmp. 124—125° und gibt mit dem Amid der Säure aus Geraniumöl-Réunion keine Schmelzpunktserniedrigung. Das inakt. 3-Methyl-pentanol-(1) und seine Synthese sind von einigen Autoren<sup>4)</sup> beschrieben worden. Über eine neue Synthese wird am Schluß dieser Arbeit berichtet.

Vergleicht man die in der folgenden Tafel zusammengestellten Daten miteinander, so kann man wohl als erwiesen ansehen, daß der gesättigte opt. aktive Alkohol  $C_6H_{14}O$  identisch ist mit dem von P. van Romburgh im römischen Kamillenöl gefundenen *d*-3-Methyl-pentanol-(1).

Physikalische Eigenschaften von 3-Methyl-pentanol-(1) und 3-Methyl-pentansäuren-(1) verschiedener Herkunft.

<i>d</i> -3-Methyl-pentanol-(1) aus Geraniumöl-Réunion . . . .	$d_{15}^{19}$ 0.826	$[\alpha]_D^{20}$ : etwa +2.40°	Sdp. 154°	Sdp. <sub>9</sub> 52—54°
Synth. inakt. 3-Methyl-pentanol-(1) (Verfasser) . . . . .	$d_{15}^{19}$ 0.827	—	Sdp. 154°	Sdp. <sub>8</sub> 51—52.5°
<i>d</i> -3-Methyl-pentanol-(1) aus Röm.-Kamillenöl . . . . .	$d_{15}$ 0.829	$[\alpha]_D^{20}$ : +8.2°	Sdp. 154°	—
<i>d</i> -3-Methyl-pentansäure-(1) aus Geraniumöl-Réunion .	$d_{15}^{17}$ 0.932	—	Sdp. <sub>10</sub> 92—93°	Schmp. d. Amids 123.5—124°
Synth. inakt. 3-Methyl-pentansäure-(1) (Verfasser) . .	$d_{15}^{18}$ 0.9305	—	Sdp. <sub>10</sub> 91—92°	124—125°
<i>d</i> -3-Methyl-pentansäure-(1) aus Röm.-Kamillenöl . . .	$d_{15}$ 0.930	$[\alpha]_D^{20}$ : +8.92°	Sdp. 196—198°	124°
Synth. inakt. 3-Methyl-pentansäure-(1) (van Romburgh) . . . . .	$d_{15}$ 0.930	—	Sdp. 196—198°	124°

Eine Trennung der beiden Alkohole durch Behandeln mit getrocknetem Chlorcalcium gelingt nicht, da beide reagieren.

Die Annahme, daß der ungesättigte Alkohol, dessen Spaltprodukte Propionsäure und Oxalsäure sind, ein Hexylalkohol von der Struktur des gesättigten sein könnte, erwies sich als falsch, da die Hydrierung des Alkoholgemisches und die nachfolgende Oxydation nicht die 3-Methyl-pentansäure-(1) lieferten, deren Amid den Schmp. 124° besitzt. Die Hydrierung des Alkoholgemisches ergab, daß der ungesättigte Alkohol zu 55.2% darin enthalten war, wenn man seine Bruttoformel mit  $C_6H_{12}O$  annimmt. Eine Bromierung des Alkohol-

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **6**, 150—156 [1887]; vergl. auch V. Kulisch, C. **1898** II, 1085; W. H. Bentley, C. **1895** I, 200.

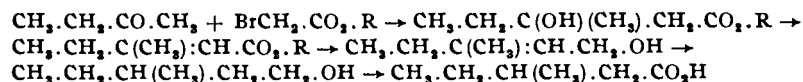
<sup>4)</sup> A. Köbig, A. **195**, 102 [1879]; F. E. Blaise, C. **1908** I, 1225; Chardin, C. **1908** I, 2143; C. **1908** II, 1861; Verley, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 488 [1924]; Norris u. Cortese, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2644 [1927]; Levene u. Marker, C. **1931** II, 3321 u. 3324; Veibel u. Bach, C. **1932** II, 2469; Bowden u. Adkins, C. **1934** I, 3847; Olivier, C. **1937** I, 2359; Levene u. Rothen, C. **1937** II, 169; Sutter, C. **1938** II, 3799.

gemisches mit 1-proz. Brom-Chloroform-Lösung ergab einen Gehalt von 56.4% an  $C_6H_{12}O$ . Das Dibromid ließ sich durch Fraktionieren vom *d*-3-Methyl-pentanol-(1) trennen. Trotz langen Stehenlassens im Eisschrank krystallisiert es nicht. Durch erschöpfende Hydrierung, zuerst mit 10-proz. alkohol. Kalilauge und Palladiumchlorür, ähnlich den Versuchen von M. Busch und H. Stöve<sup>5)</sup>, und dann mit Platinoxid und Wasserstoff, wurde Hexanol-(1) (Schmp. des  $\alpha$ -Naphthylurethans 60—61°) erhalten. Es liegt also im Geraniumöl-Réunion neben dem *d*-3-Methyl-pentanol-(1) das Hexen-(3)-ol-(1)<sup>6)</sup> vor, dessen Oxydation Propionsäure und Oxalsäure und dessen Hydrierung Hexanol-(1) liefert.

Durch Kochen mit Alkohol. Kali (10 Mol. KOH<sup>7)</sup>) wurden 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem Dibromid abgespalten. Man gelangte so zum Hexin-(3)-ol-(1) vom Sdp.<sub>12</sub> 64—66°;  $d_{20}^{25}$  0.8967. Stoll und Rouvé sowie Takei<sup>8)</sup> geben an: Sdp.<sub>13</sub> 66—67°, Sdp.<sub>16</sub> 69—71°,  $d_{20}^{25}$  0.8982. Die Hydrierung mit Platin-oxid und Wasserstoff führte ebenfalls zum Hexanol-(1).

Betrachtet man die Analyse des ursprünglichen Alkoholgemisches, so kann man feststellen, daß sie, auf etwa gleiche Teile  $C_6H_{12}O$  und  $C_6H_{14}O$  berechnet, gute Werte gibt.

Die am Schluß des Versuchsteils beschriebene neue Synthese der inakt. 3-Methyl-pentansäure-(1) baut sich folgendermaßen auf:



Das Amid dieser Säure vom Schmp. 124—125° gibt mit dem der *d*-3-Methyl-pentansäure-(1) aus Geraniumöl-Réunion keine Schmelzpunktserniedrigung.

### Beschreibung der Versuche.

Aus 5000 kg Geraniumöl-Réunion wurden Geraniol und *l*-Citronellol technisch über die Phthalester isoliert. Bei der Fraktionierung der erhaltenen Alkohole fielen als niedrigster Vorlauf etwa 8 kg an, die 4.190 kg einer Fraktion vom Sdp.<sub>14</sub> 55—100° gaben. Die höheren Fraktionen dieses Vorlaufes wurden nicht untersucht. Die Alkohole der niedrig siedenden Fraktion wurden nochmals nach der Phthalester-Methode sorgfältig gereinigt.

### Isolierung und Reinigung der Alkohole.

4.190 kg der Fraktion 55—100°/14 mm wurden mit 4.0 kg Phthalsäure-anhydrid unter Rühren 3 Stdn. im Ölbad bei 90—95° Innentemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte man mit 40 l Wasser und fügte unter Eiskühlung die ber. Menge Soda hinzu, um die sauren Phthalester in Lösung zu bringen. Durch wiederholtes Ausäthern wurde die alkal. Lösung sorgfältig von stark riechendem Öl (fast nur Terpenen, die in den Laugen suspen-

<sup>5)</sup> B. 40, 1064 [1916]; Ztschr. angew. Chem. 88, 519 [1925]; 47, 536 [1934].

<sup>6)</sup> Curtius u. Franzen, C. 1912 II, 722; A. 390, 109 [1912]; A. 404, 121—130 [1914]; Walbaum, Journ. prakt. Chem. [2] 96, 245 [1917]; van Romburgh, C. 1920 I, 83; Takei u. Sakato, C. 1933 I, 2121; Treff u. Werner, B. 68, 640 [1935]; Ruzicka u. Schinz, C. 1935 I, 577; Takei u. Mitarbb., B. 68, 953—956 [1935]; C. 1936 I, 2113; C. 1938 II, 3696; Yamamoto, C. 1938 I, 200; C. 1936 I, 1329.

<sup>7)</sup> Funakubo, B. 74, 832 [1941].

<sup>8)</sup> Stoll u. Rouvé: C. 1939 I, 1341; Takei: B. 78, 952 [1940].

diert geblieben waren) befreit. Durch Zusatz der ber. Menge Ätzkali und gleichzeitiges Hindurchleiten von Wasserdampf wurden die Phthalester verseift und die in Freiheit gesetzten Alkohole abgeblasen. Nach dem Aussalzen des Destillates — diese niedrig siedenden Alkohole sind schon etwas wasserlöslich — und Ausäthern erhielt man durch Destillation bei 11 mm folgende Fraktionen:

1) 57—60° 23 g, 2) 60—70° 390 g, 3) 70—100° 56 g, 4) 100—115° 411 g.

Die letzte Fraktion bestand aus einem Geraniol-Citronellol-Gemisch.

Wiederholtes Fraktionieren der Fraktion 2 mit hohem Nadelaufsatz gab schließlich eine scharf siedende Fraktion vom Sdp. 153—154°, Sdp.<sub>12</sub> 58—59°: etwa 225 g, entsprechend einem Gehalt von etwa 0.004 % dieser Alkohol-Fraktion im Geraniumöl-Réunion.

Das Öl reizte zum Husten und hatte einen amygartigen, zugleich aber auch an frische, grüne Blätter erinnernden Geruch. Verdünnte Permanganatlösung wurde augenblicklich entfärbt; ebenso Brom-Eisessig-Lösung.  $d_{20}^{20}$  0.8379.  $[\alpha]_D^{20}$ : etwa + 1.22°;

4.880 mg Subst.: 12.695 mg CO<sub>2</sub>, 5.510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 72.0, H 12.0.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 70.6, H 13.7. Gef. C 70.98, H 12.64.

Ein Phenylurethan ließ sich nicht erhalten. Das Diphenylurethan bildete sich erst nach monatelangem Stehenlassen. Rohschmelzpunkt etwa 20°. Ein Umkrystallisieren des harzigen Produktes gelang nicht.

Acetat: 3 g Alkohol wurden mit 3 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluß gekocht. Das Acetat hat einen frischen, fruchtigen Geruch. Sdp.<sub>12</sub> 58—60°.

1.5 g Subst. verbr. bei der Verseifung 21.10 ccm n<sub>2</sub>-Kalilauge; ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O.CO.CH<sub>3</sub> 21.12 ccm, für C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O.CO.CH<sub>3</sub> 20.8 ccm.

Oxydation der Alkohol-Fraktion mit Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung.

5 g, in 100 ccm Wasser suspendiert, wurden mit einer Mischung von 7.35 g konz. Schwefelsäure und 5 g Chromsäure (ber. auf 1½ Atome Sauerstoff) geschüttelt. Nach beendeter Oxydation wurde die grüne Lösung ausgeäthert und die äther. Lösung mit Bicarbonat behandelt, um gebildete Säuren zu entfernen. Das Neutralöl gab ein Semicarbazon, aus Essigester-Benzin umkryst., vom Schmp. 124—129°. Nach weiterem Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 167—169°. Aus der Bicarbonatlösung wurde etwa 1 g einer Säure vom Sdp.<sub>9</sub> 183—188° erhalten, die gegen Permanganat ungesättigt war und ein Amid vom Schmp. 105—108° gab. Die Oxydation des Alkohols mit Chromsäure in Eisessig lieferte ein ähnliches Ergebnis.

#### Ozonisierung der Alkohol-Fraktion

5 g, in 20 ccm Chloroform gelöst, wurden so lange ozonisiert, bis eine Brom-Eisessig-Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Nach dem Absaugen des Chloroforms im Vak. bei niedriger Temperatur wurde das Ozonid zwecks Zersetzung so lange unter Rückfluß mit Wasser gekocht bis eine Probe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläute.

Die Zersetzungsprodukte wurden mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat wurde durch Behandeln mit Sodalösung und Ausäthern in einen Neutral- und einen Säure-Teil zerlegt. Das neutrale, mit Wasserdampf flüchtige Öl (2 g) siedete bei 52—54°/9 mm und war gegen Permanganat gesättigt. Da ein Semicarbazon nicht erhalten wurde, lag kein Keton oder Aldehyd, sondern ein gesättigter Alkohol vor.  $d_{20}^{20}$  0.826.  $[\alpha]_D^{20}$ : etwa + 2.40°.

0.1642 g Sbst.: 0.4238 g CO<sub>2</sub>, 0.1994 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 70.6, H 13.7.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 72.4, H 13.8. Gef. C 70.39, H 13.43.

Die flüchtigen Säuren (0.4 g) siedeten bei etwa 38—45°/12 mm. Sie rochen stechend nach Propion- oder Buttersäure. Das Amid, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, hatte den Schmp. 75—76° und gab mit Propionsäureamid, Schmp. 76°, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das daraus erhaltene neutrale Öl gab kein Semicarbazon und war stark verharzt. Durch Ansäuern der alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure, Eindampfen und darauffolgendes wiederholtes Ausäthern wurde Oxalsäure vom Schmp. 98—99° erhalten. Ihr Calciumsalz war unlöslich in Eisessig, in starken Säuren dagegen löslich.

#### Oxydation des Alkoholgemisches mit Kaliumpermanganat.

10 g des Alkoholgemisches wurden bei 0° mit Kaliumpermanganat-Lösung unter Rühren bis zum Bestehenbleiben der Farbe oxydiert und anschließend mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Destillat erhielt man, nach dem Aussalzen und Ausäthern, etwa 5.4 g des gesättigten Hexylalkohols vom Sdp. 154° oder Sdp.<sub>10</sub> 54—56° zurück.

4.856 mg Sbst.: 12.530 mg CO<sub>2</sub>, 5.880 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 70.60, H 13.7. Gef. C 70.40, H 13.55.

Das α-Naphthylurethan, aus niedrigstsiedendem Benzin umkrystallisiert, hatte den Schmp. 28—29°.

5.199 mg Sbst.: 14.365 mg CO<sub>2</sub>, 3.650 mg H<sub>2</sub>O. — 3.039 mg Sbst.: 0.152 ccm N (28.5°, 749 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.3, H 7.7, N 5.2. Gef. C 75.39, H 7.86, N 5.58.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde heiß vom Mangandioxyd abfiltriert und das Filtrat nach dem Erkalten ausgeäthert. Die alkal. wäßr. Lösung wurde nach dem Eindampfen auf etwa 300 ccm mit Salzsäure angesäuert, um Kohlendioxyd zu vertreiben, dann ammoniakalisch gemacht und Calciumchloridlösung zugesetzt. Die ausgefallenen und abfiltrierten Calciumsalze waren unlöslich in Eisessig, aber löslich in starken Säuren. Aus den Calciumsalzen erhielt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Aussalzen mit Kochsalz und durch wiederholtes Ausäthern Oxalsäure vom Schmp. 98—99°, die mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Nach dem Ansäuern des Filtrats mit Schwefelsäure und starkem Aussalzen mit Natriumsulfat wurden durch wiederholtes Ausäthern etwa 3.4 g einer stechend riechenden Säure gewonnen. Zweimaliges Fraktionieren bei 13 mm gab folgende Fraktionen:

1) 43—47° 1.3 g, 2) 47—50° 0.8 g, 3) 50—93° 0.3 g, 4) 93—96° 0.2 g.

Die beiden ersten Fraktionen lieferten ein Amid, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 76°, das, mit Propionsäureamid vom Schmp. 76°, keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Das Amid der 3. Fraktion (Schmp. 95—96°) konnte nicht identifiziert werden. Dagegen war dasjenige der 4. Fraktion (Schmp. 123—124°) identisch mit dem Amid vom Schmp. 123.5—124°, welches aus der Chromsäure-Schwefelsäure-Oxydation des gesättigten Alkohols (s. u.) erhalten wurde. Die Permanganat-Oxydation des Alkoholgemisches bei 0° gab demnach Propionsäure und Oxalsäure aus dem ungesättigten

Alkohol, *d*-3-Methyl-pentansäure-(1) aus dem *d*-3-Methyl-pentanol-(1). Mithin war auch der gesättigte Alkohol bei 0° schon zum Teil oxydiert worden. Es lag hier also ein *d*-3-Methyl-pentanol-(1) und ein ungesättigter Alkohol vor, dessen Abbauprodukte Propionsäure und Oxalsäure sind.

Oxydation des durch Ozonisierung von den ungesättigten Anteilen befreiten Alkohols  $C_6H_{14}O$  mit Chromsäure-Schwefelsäure.

Die aus der Ozonbehandlung erhaltenen 2.0 g des gesättigten Alkohols  $C_6H_{14}O$  wurden mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch oxydiert. Aus den Oxydationsprodukten erhielt man über das Bisulfit sehr wenig eines Aldehyds. Das Semicarbazon zeigte, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, den Schmp. 121—125°. Ein scharfer Schmelzpunkt ließ sich bei den klebrigen Krystallen nicht erzielen. Das mit Bisulfit nicht reagierende Öl (1.3 g) vom Sdp.<sub>9</sub> 103—105° erwies sich als ein Ester der Zusammensetzung  $C_{12}H_{24}O_2$ .

1.6 g des Esters verbr. 16.2 ccm  $n/2$ -Kalilauge bei der Verseifung; ber. für  $C_6H_{13}O.CO.C_6H_{11}$  16.0 ccm.

Aus dem Verseifungsgemisch wurden 0.7 g des gesättigten Alkohols vom Sdp.<sub>9</sub> 53—54° wiedergewonnen. Die Verseifungssäure, 0.8 g, von durchdringendem Geruch siedete bei 92—93°/10 mm;  $d_{15}^{20}$  0.932. Das Amid, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, hatte den Schmp. 123.5—124°.

0.1535 mg Sbst.: 0.3516 g  $CO_2$ , 0.1603 g  $H_2O$ .

$C_6H_{13}ON$ . Ber. C 62.6, H 11.3. Gef. C 62.47, H 11.6.

Dieses Amid gab mit dem Amid der am Schluß der Arbeit beschriebenen synthetischen inaktiven 3-Methyl-pentansäure-(1) vom Schmp. 124—125° keine Schmelzpunktserniedrigung.

#### Chlorcalcium-Verbindung des Alkoholgemisches.

10 g Chlorcalcium puriss. pulvis, bei 160° getrocknet, gaben beim Schütteln mit 5 g Alkoholgemisch unter Wärmeentwicklung eine allmählich hart werdende kompakte Masse. Sie wurde gepulvert, mit Benzin oft digeriert und abgesaugt. Der aus dem Benzin wiedergewonnene Alkohol siedete bei 54—55°/10 mm. Die Chlorcalcium-Verbindung wurde mit Wasserdampf zersetzt. Der hierbei erhaltene Alkohol, etwa 3.8 g, zeigte den gleichen Siedepunkt. Beide Alkohole waren stark ungesättigt. Eine Trennung über die Chlorcalcium-Verbindung ist also nicht möglich.

#### Hydrierung des Alkoholgemisches.

5 g des Alkoholgemisches wurden in 50 g Eisessig mit 0.2 g Platinoxid und Wasserstoff hydriert. Die Aufnahme von 690 ccm Wasserstoff erfolgte schnell (ber. für  $C_6H_{12}O$  1250 ccm Wasserstoff). Der Gehalt an ungesättigtem Alkohol  $C_6H_{12}O$  betrug demnach 55.2%. Das verseifte (bei der Hydrierung von Alkoholen in Eisessig bildet sich immer etwas Acetat) und aufgearbeitete Hydrierungsprodukt (3.6 g) siedete bei 154° oder 58—59°/11 mm;  $d_{15}^{20}$  0.8234. Es war gegen Permanganat-Lösung gesättigt. Das  $\alpha$ -Naphthyl-urethan war wachsartig und ließ sich nicht umkrystallisieren.

#### Oxydation des hydrierten Alkoholgemisches mit Kaliumpermanganat.

3.6 g des hydrierten Alkoholgemisches wurden mit einer 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung geschüttelt, bis die violette Farbe bestehen blieb.

Verarbeitung wie oben. Die Destillation der Oxydationssäuren bei 12 mm ergab:

1) bis 93° 0.1 g, 2) 93—95° 0.2 g, 3) 95—96° 1.5 g.

Die Säuren riechen nicht so durchdringend wie die aus der Oxydation des *d*-3-Methyl-pentanol-(1). Die Amide der Fraktionen 2 und 3, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, hatten den Schmp. 100—105° und waren identisch. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich der erwartete Schmp. 124° nicht erreichen. Die Annahme der gleichen Struktur bei beiden Alkoholen in dem Gemisch ist damit hinfällig.

#### Bromierung des Alkoholgemisches.

5 g des Alkoholgemisches, in 20 g Chloroform gelöst, wurden bei 0° mit einer 1-proz. Brom-Chloroform-Lösung titriert, bis die Gelbfärbung gerade bestehen blieb. Es wurden 450 g einer 1-proz. Brom-Chloroform-Lösung verbraucht statt der ber. 798 g für  $C_6H_{12}O$ . Danach berechnet sich der Prozentsatz an  $C_6H_{12}O$  zu 56.4%. Nach dem Absieden des Chloroforms wurde das Bromierungsprodukt mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat ergab 4.1 g Öl. Im Dampfbad bei 13 mm erhitzt, wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1) 34—45° 0.1 g, 2) 45—52° 0.1 g, 3) 52—54° 0.4 g, 4) 54—57° 1.2 g.

Die weitere Destillation im Ölbad bei 10 mm gab dann noch die Fraktionen:

5) 126—128° 0.15 g, 6) 128—131° 1.85 g, Rückstand 0.3 g = 2.3 g.

Fraktion 4 enthält *d*-3-Methyl-pentanol-(1), das schwach halogenhaltig ist. Fraktion 6 lieferte reines Dibromid. Es siedete fast unzersetzt und war mit Wasserdampf flüchtig. Der Wasserdampfdestillations-Rückstand gab noch 3.1 g Dibromid. Dieses krystallisiert auch nach langem Aufbewahren nicht. Da auf diese Weise beide Alkohole durch Bromierung und nachfolgende Destillation voneinander getrennt werden können, wurden 50 g des Alkoholgemisches in 1000 g Chloroform unter gleichzeitiger Kühlung mit etwa 45 g Brom versetzt. Das überschüssige Brom wurde mit Bisulfitlauge entfernt und letztere mit Wasser herausgewaschen. Die Destillation wie oben liefert 44.1 g Dibromid vom Sdp.<sub>12</sub> 128—136°.

Entfernung des Broms aus dem Dibromid durch Hydrierung zum Hexanol-(1).

15 ccm einer 0.9-proz. Palladiumchlorür-Lösung wurden mit Wasserstoff reduziert. Zu dieser Lösung fügte man 3 g Dibromid mit 50 g 10-proz. alkohol. Kalilauge (frisch bereitet aus 5 g KOH und 45 g reinem 95-proz. Äthylalkohol) hinzu. Theoretisch werden für zwei Brom 1.3 g KOH benötigt. Die Aufnahme von Wasserstoff betrug 403 ccm und erfolgte anfangs schnell, gegen Schluß sehr langsam.

Bei Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff müßten 289 ccm verbraucht werden, dagegen für 2 Mol. 578 ccm. Wird die Palladiumchlorür-Lösung nicht erst gesondert reduziert, sondern gleich der Mischung zugesetzt, so tritt bei der Hydrierung überhaupt keine Aufnahme von Wasserstoff ein.

Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt, 0.6 g, siedete bei 59—61°/12 mm. Es war halogenfrei und noch ungesättigt. Deshalb wurde es anschließend in 15 ccm Eisessig mit Platinoxid weiter hydriert. Nach Aufnahme von 146 ccm Wasserstoff war die Reaktion beendet. Aufgearbeitet siedete der

jetzt gegen Permanganat-Lösung gesättigte Alkohol (0.4 g) bei 60—62°/11 mm;  $d_{15}^{20}$  0.8247.  $\alpha$ -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert: Schmp. 60—61°.

5.182 mg Sbst.: 14.345 mg CO<sub>2</sub>, 3.650 mg H<sub>2</sub>O. — 3.261 mg Sbst.: 0.155 ccm N (29.5°, 749 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 75.3, H 7.7, N 5.2. Gef. C 75.54, H 7.88, N 5.28.

Mit  $\alpha$ -Naphthylurethan des Hexanols-(1) vom Schmp. 60—61° trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem Dibromid mit alkoholischer Kalilauge zum Hexin-(3)-ol-(1) und anschließende Hydrierung zum Hexanol-(1).

10 g Dibromid wurden mit 20 g Ätzkali, 20 g Wasser und 50 ccm reinem 95-proz. Alkohol versetzt. Es trat Erwärmung ein und Kaliumbromid fiel aus. Nach 5-stdg. Sieden im Ölbad unter Rückfluß wurde der Äthylalkohol mit Fraktionieraufsatz abgesiedet, der Rückstand ausgeäthert und die äther. Lösung neutral gewaschen. Das Öl, 3.1 g (ber. 3.8 g), das nach Heptin-carbonsäureester roch, lieferte bei 13 mm folgende Fraktionen: 1) 65° bis 75° 1.6 g, 2) 75—100° 0.2 g, 3) 100—120° 0.6 g, 4) Rückstand 0.5 g.

Fraktion 1 nochmals gesiedet: 1.5 g 64—66°/12 mm,  $d_{15}^{20}$  0.8967; schwach halogenhaltig. Es handelte sich hier um das Hexin-(3)-ol-(1). Nach Stoll und Rouvé<sup>8)</sup> und Takei<sup>9)</sup>: Sdp.<sub>13</sub> 66—67°,  $d_4^{20}$  0.8982.

1.47 g Hexin-(3)-ol-(1) wurden mit 0.3 g Platinoxid in 40 ccm Eisessig hydriert. Trotz nochmaligem Katalysator-Zusatz fand eine Wasserstoffaufnahme von nur 690 ccm gegen theoretisch 750 ccm statt, was auf die Anwesenheit von Bromverbindung zurückzuführen sein dürfte. Aufgearbeitet siedete der hydrierte Alkohol bei 62—63°/13 mm;  $d_{15}^{20}$  0.8272. Er war gegen Permanganatlösung gesättigt.

Das  $\alpha$ -Naphthylurethan wurde schnell krystallinisch. Aus Benzin umkrystallisiert Schmp. 60—61°. Es gab mit dem  $\alpha$ -Naphthylurethan des Hexanols-(1) vom Schmp. 60—61° wie auch mit dem vom vorigen Versuch keine Schmelzpunktserniedrigung.

### Darstellung des inaktiven 3-Methyl-pentanol-(1) und der inaktiven 3-Methyl-pentansäure-(1).

a) 3-Oxy-3-methyl-valeriansäureäthylester, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(OH)(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.R.

Die beste Ausbeute erhält man folgendermaßen: 40 g geraspeltes Zink, mit etwas Jod vermischt, werden zusammen mit 100 g trockenem Benzol in einen 1-l-Kolben gebracht, der mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, worauf man durch den Tropftrichter eine Mischung von 70 g Bromessigester mit 35 g Methyläthylketon (ber. 30.2 g) und 100 g Benzol so einlaufen läßt, daß das siedende Benzol unten im Kühler kondensiert wird. Auf diese Weise kann kein Methyläthylketon (Sdp. 80°) entweichen. Einlaufzeit 25 Minuten. Darauf wird noch 2 Stdn. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 54 g (80% d. Th.). Sdp.<sub>18</sub> 88—100°.

b) 3-Methyl-3-äthyl-acrylsäureäthylester, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CH.CO<sub>2</sub>.R.

Bei der Wasserabspaltung erzielt man die besten Ausbeuten mit konz. Schwefelsäure in Benzol-Lösung.



120 g obigen Oxyesters werden mit 120 g trockenem Benzol und 24 g konz. Schwefelsäure 3 Stdn. bei 150° Ölbadtemperatur in kräftigem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen nimmt man in Äther auf, wäscht erst 2-mal mit Wasser, dann mit kalter Soda-lösung und zuletzt mit Wasser neutral.

Der ungesättigte Ester siedet bei 59—62°/13 mm. Ausb. 81.6 g (76.6% d. Th.).

c) 3-Methyl-penten-(2)-ol-(1),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

140 g des ungesättigten Esters werden in 800 g absol. denat. Äthylalkohol (99.9-proz.) im Rundkolben, der mit Rückflußkühler und Rührwerk versehen ist und mit einer Flamme beheizt werden kann, gelöst. In möglichst kurzer Zeit (13 Min.) werden 98 g in längliche Stücke zerschnittenes Natrium (ber. für 4 Wasserstoffatome 90.7 g Natrium) unter Rühren eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens rührt man, wobei durch Erhitzen mit der Flamme der Alkohol im Sieden gehalten wird, noch  $\frac{1}{8}$  Stde. weiter. Nach dem Erkalten leitet man Wasserdampf durch den Kolben. Das Destillat wird mit Kochsalz ausgesalzen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wäscht man einige Male mit Wasser. Der ungesättigte Alkohol siedet bei 56—57°/11 mm bzw. 153—154°;  $d_{15}^{20}$  0.8383. Er ist etwas wasserlöslich und hat einen zum Husten reizenden, krautigen Geruch. Das Diphenylurethan krystallisiert nicht; das  $\alpha$ -Naphthylurethan besitzt nach 3-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 41—43°. Die Krystalle haben aber kein einheitliches Aussehen. Die Hydrierung zeigt, daß bei der Reduktion mit Natrium sich schon zum Teil gesättigter Alkohol gebildet hat.

d) Inaktives 3-Methyl-pentanol-(1),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

1) 5 g 3-Methyl-penten-(2)-ol-(1) werden unter Zusatz von 1 g Tierkohle und 5 ccm einer 0.9-proz. Palladiumchlorid-Lösung in 50 g Methylalkohol hydriert. Mit der Aufnahme von 885 ccm Wasserstoff, die schnell erfolgt, ist die Reaktion beendet. Bei längerem Schütteln und nochmaligem Katalysator-Zusatz werden nur noch 25 ccm Wasserstoff aufgenommen. Im ganzen erfolgt eine Aufnahme von 910 ccm statt der theoretischen von 1250 ccm. Daraus geht hervor, daß bei der Reduktion des 3-Methyl-3-äthyl-acrylsäureäthylesters zum 3-Methyl-penten-(2)-ol-(1) mit Natrium auch schon ein Teil 3-Methyl-pentanol-(1) entsteht.

2) Die Hydrierung von 5 g 3-Methyl-penten-(2)-ol-(1) in 75 ccm Eisessig mit 0.2 g Platinoxid liefert dasselbe Ergebnis. Es werden 908 ccm Wasserstoff aufgenommen.

Die hydrierten Alkohole aus beiden Versuchen siedeten bei 51—52.5°/8 mm und sind gegen Permanganatlösung gesättigt;  $d_{15}^{10}$  0.827.

e) Oxydation des inakt. 3-Methyl-pentanol-(1) zur inakt. 3-Methyl-pentansäure-(1),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

1) Mit Kaliumpermanganat: 6 g inakt. 3-Methyl-pentanol-(1) werden mit einer 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die violette Farbe bestehen bleibt. Die Aufarbeitung geschieht in bekannter Weise. 2 g Alkohol werden zurückgewonnen. Die Oxydationsäure siedet bei 91—92°/10 mm. Ausb. 3.7 g;  $d_{15}^{10}$  0.9305.

Das Amid, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, hat den Schmp. 124—125°.

4.812 mg Sbst.: 11.040 mg  $\text{CO}_2$ , 4.770 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.125 mg Sbst.: 0.338 ccm N (25.5°, 757 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. C 62.6, H 11.3, N 12.2. Gef. C 62.61, H 11.09, N 12.32.

Es gibt mit dem Amid der *d*-3-Methyl-pentansäure-(1) aus Geraniumöl-Réunion vom Schmp. 124° keine Schmelzpunktserniedrigung.

2) Mit Chromsäure-Schwefelsäure: 2 g inakt. 3-Methyl-pentanol-(1) werden mit Chromsäure-Schwefelsäure in bekannter Weise oxydiert. Sie liefern 1.5 g des Esters  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  vom Sdp. 102—104°;  $d_{15}^{10}$  0.8637. Die Verseifung liefert das 3-Methyl-pentanol-(1) und die oben beschriebene inakt. 3-Methyl-pentansäure-(1); vom Sdp. 91—92°, deren Amid ebenfalls den Schmp. 124° besitzt und mit obigem Amid identisch ist.