

benutzte dies sogar zur quantitativen Bestimmung von Gemischen der beiden Ester in Konservierungsmitteln. Unser 60-proz. Gemisch zeigt Gleichheit der Lichtbrechung mit dem genannten Glas bei 106—107°, ist dadurch also von dem Propylester unterscheidbar.

Ein zweites Beispiel ist die Allylisobutylbarbitursäure (Schmp. 140°) und die Dipropylbarbitursäure (Schmp. 146°), die nach unserer Feststellung ebenfalls isomorph nach Typus III mit einem Minimum bei 137° sind.

Ein Gemisch von 50 % Allylisobutyl- und 50 % Dipropylbarbitursäure zeigt einen etwas unscharfen Schmelzpunkt von 142—143°. Der Mischschmelzpunkt des Gemisches mit Allylisobutylbarbitursäure liegt nicht unter dem Schmelzpunkt der letzteren. Es könnte also auch hier wieder der Mischschmelzpunkt dazu führen, daß man das Gemisch für einheitliche Allylisobutylbarbitursäure hält.

Mit Hilfe eines Kontaktpräparates dagegen und mit Hilfe des Brechungsexponenten läßt sich leicht feststellen, daß die beiden Proben nicht identisch sind. Denn mit dem Glas vom Brechungsexponenten 1.4584 zeigt die Dipropylbarbitursäure Gleichheit der Lichtbrechung bei 142—153°, die Allylisobutylbarbitursäure bei 170—171° und das 50-proz. Gemisch bei 160—161°.

70. Heinrich Bohnsack: Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle, Nachtrag zur I. Mitteil. „Über *d*-3-Methyl-pentanol-(1) und Hexen-(3)-ol-(1) im Geraniumöl-Réunion.“*)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen am 9. März 1942.)

Die beiden im Geraniumöl-Réunion nachgewiesenen Alkohole *d*-3-Methylpentanol-(1) und Hexen-(3)-ol-(1) sind noch von mehreren anderen niedrig siedenden Verbindungen begleitet.

In dem zur Aufarbeitung der Alkohole gebrauchten hellgrün gefärbten Äther konnte Diacetyl als Disemicarbazon (Schmp. 278—280°) nachgewiesen werden.

Eine Fraktion vom Sdp. 75—80° enthielt Äthylalkohol.

In einer Fraktion vom Sdp. 129—131° wurde Isoamylalkohol gefunden, der durch das α -Naphthylurethan (Schmp. 63—64°) und durch Oxydation zu Isovaleriansäure (Schmp. des Amids 131—133°) identifiziert wurde.

Schimmel & Co., Leipzig, geben über die niedrig siedenden Alkohole des Geraniumöles an¹⁾:

„Die Fraktion 100—140° zeigte den unverkennbaren, hustenreizenden Geruch nach Amylalkohol. Das Phenylurethan schmolz bei 41—43°, es liegt also jedenfalls nicht der gewöhnliche Isoamylalkohol vor, dessen Phenylurethan bei 52—53° schmilzt.“

*) B. 74, 1575 [1941].

¹⁾ Ber. Schimmel & Co. 1904 I, 51.

Nach den vorliegenden Untersuchungen handelt es sich bei dem hustenreizenden Alkohol um ein Gemisch von Isoamylalkohol, Hexen-(3)-ol-(1) und *d*-(3)-Methyl-pentanol-(1).

Aus dem höher als *d*-(3)-Methyl-pentanol-(1) und Hexen-(3)-ol-(1) siedenden Alkoholgemisch wurde durch wiederholtes Fraktionieren eine ungesättigte, optisch inaktive Fraktion vom Sdp.₁₂ 62—65° erhalten, die sich als ein Gemisch von Alkoholen erwies. Die kalte Kaliumpermanganat-Oxydation lieferte einen gesättigten Alkohol C₈H₁₄O vom Sdp.₁₄ 65—66°, der durch sein α -Naphthylurethan (Schmp. 60—61°) als *n*-Hexanol-(1) identifiziert wurde. Die Chromsäure-Schwefelsäure-Oxydation dieses Alkohols gab neben wenig *n*-Capronaldehyd (Schmp. des Semicarbazons 113—115°) *n*-Capronsäure (Schmp. des Amids 99—100°).

Die Oxydationsprodukte des ungesättigten Alkohols waren Ameisensäure und Essigsäure. Die dabei isolierte *n*-Capronsäure stammte aus der Oxydation des *n*-Hexanols-(1).

Schließlich wurde aus den Vorläufen des Geraniumöls-Réunion mit Phthalsäureanhydrid unter Pyridinzusatz noch Methylhexylcarbinol, Sdp.₁₂ 72—74°, isoliert, dessen Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure Methylhexylketon (Schmp. des Semicarbazons 120—122°), mit Kaliumpermanganat *n*-Capronsäure (Schmp. des Amids 96—98°) ergab. Zusammenfassend wurden im Geraniumöl-Réunion-Vorlauf folgende niedrig siedende Alkohole gefunden:

Äthylalkohol, Isoamylalkohol, *n*-Hexanol-(1), Hexen-(3)-ol-(1), *d*-(3)-Methyl-pentanol-(1) und Methylhexylcarbinol.

Beschreibung der Versuche.

Der Äther, der für die Aufarbeitung der niedriger als *d*-3-Methyl-pentanol-(1) und Hexen-(3)-ol-(1) siedenden Alkohole des Geraniumöls-Réunion gebraucht wurde, war nach 2-maligem Abdestillieren noch gelbgrün gefärbt. Er gab ein Semicarbazon, welches, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 278—280° schmolz und mit Diacetyl-disemicarbazon (Schmp. 278—280°) keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Beim Erhitzen mit Oxalsäurelösung trat der typische Diacetyl-Geruch auf.

Mehrmaliges Fraktionieren der niedrig siedenden Alkohole mit Spiralkolonnen lieferte folgende Fraktionen:

1) Sdp. 75—80°. Das Öl zeigte deutliche Jodoformreaktion und gab ein α -Naphthylurethan, das, aus Benzin umkrystallisiert, bei 79—80° schmolz und mit dem des *n*-Propylalkohols (Schmp. 79—80°) eine deutliche (Mischschmp. 65—70°), mit dem des Äthylalkohols (Schmp. 79—80°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

2) 12.1 g, Sdp. 129—131°; d_{15}^{20} 0.819; α_D^{20} : $\pm 0^\circ$. Das α -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 63—64° gab mit dem des Isoamylalkohols (Schuchardt reinst.) vom Schmp. 64—65° keine Schmelzpunktserniedrigung.

4 g des Alkohols vom Sdp. 129—131°, in 100 g Wasser suspendiert, wurden in üblicher Weise mit 6.7 g konz. Schwefelsäure und 4.5 g Chromsäure oxydiert. Nach der Verseifung des gebildeten Esters wurden 1.2 g Alkohol zurückgewonnen. Die Verseifungssäure

(2.1 g, Sdp.₁₂ 73—75°, d_{15}^{20} 0.939) gab ein Amid vom Schmp. 131—133° (aus Essigester-Benzin), das mit dem des Isovaleramids (Schmp. 132—133°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Aus den höher als *d*-3-Methyl-pentanol-(1) und Hexen-(3)-ol-(1) siedenden Anteilen konnten noch 11 g einer Alkohol-Fraktion vom Sdp.₁₂ 62—65° und d_{15}^{20} 0.8590 erhalten werden. Sie war gegen Permanganatlösung ungesättigt.

4.914 mg Sbst.: 12.965 mg CO₂, 5.600 mg H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0. Gef. C 71.98, H 12.76.

C₇H₁₄O. Ber. C 73.7, H 12.3.

C₆H₁₄O. Ber. C 70.6, H 13.7.

Das α -Naphthylurethan krystallisierte nicht.

5 g der Fraktion vom Sdp.₁₂ 62—65° wurden in üblicher Weise mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung bei 0° bis zum Bestehenbleiben der violetten Farbe oxydiert. Es wurden 3 g eines gesättigten Alkohols vom Sdp.₁₄ 65—66° und d_{15}^{20} 0.830 wiedergewonnen.

5.364 mg Sbst.: 13.860 mg CO₂, 6.360 mg H₂O.

C₆H₁₄O. Ber. C 70.6, H 13.7. Gef. C 70.5, H 13.27.

C₇H₁₆O. Ber. C 72.4, H 13.8.

Das α -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 60—61° gab mit dem des *n*-Hexanols-(1) (Schmp. 60—61°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

3 g des Alkohols (Sdp.₁₄ 65—66°) wurden mit Chromsäure-Schwefelsäure oxydiert. Es wurde sehr wenig Aldehyd erhalten. Sein Semicarbazon, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 113—115° gab mit dem des *n*-Capronaldehyds (Schmp. 114—115°) keine Schmelzpunktserniedrigung. Nach Verseifung des Neutralöls wurden 1.5 g einer Säure vom Sdp.₁₆ 98—101° erhalten, deren Amid, aus Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 99—100° mit dem der *n*-Capronsäure (Schmp. 100°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

4.858 mg Sbst.: 11.140 mg CO₂, 4.790 mg H₂O. · · · 3.140 mg Sbst.: 0.329 ccm N (25.5°, 765 mm).

C₆H₁₃ON. Ber. C 62.6, H 11.3, N 12.2. Gef. C 62.56, H 11.04, N 12.06.

Die bei der Oxydation erhaltenen Säuren gaben bei gewöhnlichem Druck folgende Fraktionen: 1) etwa 100—106°: 0.3 g, 2) 106—116°: 0.2 g, 3) 116° bis 120°: 0.8 g. Die anschließende Destillation im Vak. lieferte noch eine Fraktion 4) Sdp.₁₄ etwa 95—98°: 0.3 g.

Fraktion 1 gab mit HgCl₂-Lösung einen Niederschlag von HgCl, was auf Ameisensäure hindeutet. Fraktion 3 roch nach Essigsäure. Ihr Anilid, aus heißem Wasser umkrystallisiert, (Schmp. 113—115°) gab mit Acetanilid (Schmp. 114—115°) keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Amid der Fraktion 4, aus Benzin umkrystallisiert, (Schmp. 99—100°) zeigte mit dem der Capronsäure (Schmp. 100°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Schließlich konnte aus dem Vorlauf des Geraniumöls-Réunion noch mit Phthalsäureanhydrid unter Pyridinzusatz ein Alkohol isoliert werden. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden erhalten: 1.1 g vom Sdp.₁₂ 72—74° und d_{15}^{20} 0.821.

0.5 g dieses Alkohols lieferten bei der Chromsäure-Schwefelsäure-Oxydation ein Keton, dessen Semicarbazon, aus Essigester-Benzin wiederholt umkristallisiert, den Schmp. 120—122° zeigte. Mit Oxalsäure und Wasser in der Hitze zersetzt, trat der typische Geruch nach einem Methylketon auf. Mit dem Semicarbazon des Methylhexylketons (Schmp. 123—124°) gab es keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Oxydation von 0.6 g des Alkohols mit einer 1-proz. Kaliumpermanganatlösung bei 30—40° gab eine Säure, deren Siedepunkt das Thermometer wegen zu geringer Substanzmenge nur ungenau anzeigen konnte. Das Amid, aus Benzin umkristallisiert, vom Schmp. 96—98° gab mit *n*-Capronamid (Schmp. 100°) einen Mischschmelzpunkt von 96—100°.

Die Menge des Semicarbazons wie auch die des Säureamides reichten zur Analyse leider nicht aus. Mit ziemlicher Sicherheit kann man wohl annehmen, daß es sich bei diesem sekundären Alkohol um Methylhexylcarbinol handelt.

71. Johann Wolfgang Breitenbach und Hedwig Leopoldine Breitenbach: Über den Einfluß von Wasserstoffacceptoren auf die Polymerisation von Vinylderivaten.

[Aus d. I. Chem. Laborat. der Universität Wien.]

(Eingegangen am 9. März 1942.)

Gelegentlich einer systematischen Betrachtung der Wärmepolymerisation des Styrols¹⁾ wurde schon die Möglichkeit erwogen, daß die Primär-Reaktion in der Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung des monomeren Styrols besteht. Versuche über die Styrolpolymerisation in Gegenwart von *p*-Benzochinon²⁾ zeigten, daß diese Frage einer experimentellen Behandlung zugänglich ist. Das Chinon verzögert nämlich die Polymerisation, setzt das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate herab und wird dabei zur Hydrochinonstufe reduziert. Eine Untersuchung der Einwirkung einer Reihe von verschiedenen Chinonen mit systematisch abgestuften Oxydationspotentialen auf die Wärmepolymerisation des Styrols³⁾ machte es wahrscheinlich, daß tatsächlich das charakteristische Merkmal dieser Polymerisation die Lockerung eines Wasserstoffatoms des monomeren Styrols ist. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Oxydationspotential der Chinone einerseits und der Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittleren Kettenlänge der bei ihrer Gegenwart erhaltenen Polymerisate andererseits besteht. Eine kinetische Analyse ergab, daß die Geschwindigkeit, mit der das Chinon in den Polymerisationsvorgang eingreift, in derselben quantitativen Beziehung zu seinem Oxydationspotential steht, die von O. Dimroth⁴⁾ schon für eine Reihe anderer Dehydrierungsreaktionen gefunden wurde.

¹⁾ J. W. Breitenbach, *Monatsh. Chem.* **71**, 275 [1938].

²⁾ J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, *B.* **71**, 1438 [1938]; J. W. Breitenbach u. K. Horeischy, *B.* **74**, 1386 [1941].

³⁾ J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, *Ztschr. physik. Chem. Abt. A*, im Druck.

⁴⁾ *Angew. Chem.* **46**, 571 [1933]; **51**, 404 [1938].