

126. Theo Lennartz: Synthesen von aliphatischen Terpenalkoholen aus Isopren.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 16. Juni 1943.)

Das Isopren erscheint als struktureller Baustein der Terpene, der Carotinoide und des Kautschuks. In den Terpenoiden¹⁾ liegen Stoffe vor, deren Kohlenstoffgerüste sich wenigstens teilweise auf Isoprenreste zurückführen lassen. Zur Frage, ob zwischen den Terpenen oder Terpenoiden und dem 2-Methyl-butadien bzw. seinen Derivaten neben den formellen auch biologisch-genetische Zusammenhänge bestehen und welcher Art diese sein könnten, liegen bis heute nur wenige Versuche vor.

Die Bildung des Dipentens, eines natürlichen cyclischen Terpenkohlenwasserstoffs aus Isopren, ist seit langem bekannt. Wagner-Jauregg zeigte, daß aus Isopren *in vitro* neben cyclischen Terpenalkoholen, -äthern und -kohlenwasserstoffen auch aliphatische Terpenalkohole und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe entstehen können¹⁾. Er hat die Identität des aus Isopren synthetisch gewonnenen Geraniols, α -Terpineols, 1,4- und 1,8-Cineols mit den Naturprodukten durch kristallisierte Derivate nachgewiesen. Spätere Versuche von Favorsky und Lébédéva bestätigten die Entstehung von Terpenalkoholen aus Isopren²⁾. Sie isolierten aus den Reaktionsprodukten, die durch Schütteln von Dimethylvinylcarbinol (I) mit 20-proz. Schwefelsäure entstanden, neben Isopren und Prenol [2-Methyl-buten-(2)-ol-(4)] die Terpenalkohole Linalool, Geraniol und Terpinhydrat. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß aus Isopren durch katalytische Hydratation und Polymerisation in Eisessig in relativ guter Ausbeute Prenylacetat und daraus der Hemiterpenalkohol Prenol, neben Geraniol noch zwei primäre aliphatische, dem Geraniol isomere, aber tiefer siedende Monoterpenalkohole mit Lavendelgeruch, ferner der Sesquiterpenalkohol Farnesol sowie ein aliphatischer Diterpenalkohol $C_{20}H_{34}O$ gewonnen werden können. Weiterhin war es möglich, unter den Reaktionsprodukten Linalool neben einem anderen tertiären Terpenalkohol sicher nachzuweisen.

Zur Untersuchung des durch Polymerisation von Isopren in Eisessig-Schwefelsäure entstandenen Estergemisches hat es sich als zweckmäßig erwiesen, aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Destillation die Acetate der verschiedenen Terpenalkohole von dem größten Teil der gleichzeitig gebildeten Kohlenwasserstoffe und Äther, welche in diesem Zusammenhang nicht näher untersucht wurden, abzutrennen. Einer eingehenderen Bearbeitung wurden jeweils die folgenden Fraktionen unterzogen:

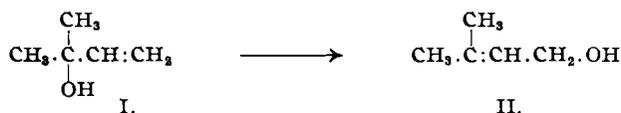
Sdp.	Enthält als Acetat hauptsächlich
45--60°/11 mm	Prenol
90--130°/11 mm	Monoterpenalkohole
115--130°/0.1 mm	Sesquiterpenalkohole
150--170°/0.1 mm	Diterpenalkohole

¹⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. 496, 52 [1932].

²⁾ A. E. Favorsky u. A. J. Lébédéva, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6, 1347 [1939] (C. 1940 I, 216.)

1) Prenylacetat und Prenol³⁾ (Hemiterpenalkohol)

Bei der Einwirkung von Eisessig, der 0.3% Schwefelsäure enthält, auf Isopren bei Zimmertemperatur während 3 Tagen sind nur geringe Mengen verschiedener Hemiterpenalkohole im verseiften Reaktionsgemisch neben Mono- und Sesquiterpenen aufzufinden⁴⁾. Durch Erhöhung des Schwefelsäuregehaltes auf 0.9% des Eisessigs sowie durch Zusatz von Inhibitoren, wie Kupferacetat und Hydrochinon, entstand bei etwa 20° nach 4 Tagen aus einem beträchtlichen Teil des Isoprens, formell unter 1.4-Addition von Essigsäure, das Acetat des Prenols, Sdp._{10.5} 48°. Durch fraktionierte Destillation konnte dieses gereinigt und daraus durch Verseifung der primäre Hemiterpenalkohol Prenol (II), Sdp.₁₁ 47.5–48°, gewonnen werden⁵⁾. Die Charakterisierung erfolgte durch die 3-Nitro-phthalestersäure⁶⁾ und das Phenylurethan⁷⁾. Zur Prüfung, ob in dem so gewonnenen Prenol (II) nicht ein Gemisch von isomeren Methylbutenolen vorlag, wie dies etwa durch 1.2-Addition oder 1.4-Addition in umgekehrter Richtung, so daß die Hydroxylgruppe an die dem quartären Kohlenstoffatom benachbarte Methylgruppe zu stehen käme⁸⁾, möglich wäre, wurde Dimethylvinylcarbinol (I), Sdp.₇₆₇ 96–97.5°, in Eisessig-Schwefelsäure ebenso behandelt wie Isopren. Dabei erlitten 50% des Carbinols die bekannte Allyl-Umlagerung tertiärer Alkohole, unter gleichzeitiger Veresterung:



Die Verseifung des Acetats ergab einen primären Hemiterpenalkohol, dessen Phenylurethan sich in Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem Phenylurethan des aus Isopren erhaltenen Prenols identisch erwies⁹⁾. Prenylacetat besitzt einen besonders angenehmen Geruch nach Fruchtäther.

2) Monoterpenalkohole.

Das von 90–130°/11 mm siedende Estergemisch wurde in eine Fraktion vom Sdp.₁₁ 90–110° und eine solche vom Sdp.₁₁ 115–123° geteilt. In der

³⁾ E. Späth u. J. Bruck, B. **71**, 2709 [1938], schlagen für 2-Methyl-buten-(2)-ol-(4) die Bezeichnung Prenol vor, um dessen nahe Beziehung zum Isopren zum Ausdruck zu bringen.

⁴⁾ Vergl. Th. Wagner-Jauregg, A. **496**, 55, 56 [1932].

⁵⁾ Auffallend ist, daß zwischen dem Siedepunkt des Acetats und des Alkohols kein Unterschied besteht. Physikalisch unterscheidet sich Prenylacetat nur durch seine größere Dichte von Prenol (vergl. Versuchsteil, S. 841).

⁶⁾ Th. Lennartz, B. **76**, 248 [1943].

⁷⁾ A. E. Favorsky u. A. J. Lébedéva, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] **6**, 1351 [1939].

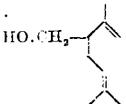
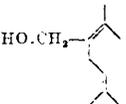
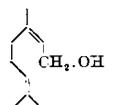
⁸⁾ Der primäre Alkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, Sdp. 136–138°, entsteht durch Oxydation von 2-Methyl-buten-(2) mit SeO_2 (A. Guillemonat, C. **1939** II, 614).

⁹⁾ Als Beispiele, daß dieselben Derivate zweier isomerer Terpenalkohole gleiche Schmelzpunkte besitzen können, sich jedoch im Gemisch durch starke Schmelzpunkts-erniedrigung zu erkennen geben, seien die Dinitrobenzoate und die Allophanate des Geraniols und des Lavandulols angeführt (H. Schinz u. C. F. Seidel, Helv. chim. Acta **25**, 1574 [1942]).

zweiten Fraktion (115—123°, 11 mm) war Geranylacetat stark angereichert. Nach Verseifung und Reinigung über den Phthalester lag reines Geraniol vor. Der Schmelzpunkt der in Benzol dargestellten 3-Nitro-phthalestersäure erreichte nur 106—107°, doch gab die Mischprobe mit dem Derivat aus natürlichem Geraniol vom Schmp. 109—109.5° keine Schmelzpunktserniedrigung (Misch-Schmp. 106—108°).

Der aus den Monoterpenestern vom Sdp.₁₁ 90—110° durch Verseifung und Reinigung über die Phthalester gewonnene primäre Terpenalkohol wurde in 2 Fraktionen zerlegt, die Hauptmenge vom Sdp.₁₄ 95—97°, die andere vom Sdp.₁₄ 100—103°, beide mit der Zusammensetzung C₁₀H₁₈O eines Monoterpenalkohols mit zwei Doppelbindungen. Die erste gibt eine kryst. 3-Nitro-phthalestersäure vom Schmp. 91—92°, die zweite vom Schmp. 101° bis 103°. Es liegen hier demnach 2 primäre aliphatische, dem Geraniol isomere, aber tiefer als dieses siedende Terpenalkohole vor. In Tafel 1 sind die beiden neuen Terpenalkohole zum Vergleich mit den bekannten primären aliphatischen Monoterpenalkoholen zusammengestellt:

Tafel 1.

Terpen- alkohol C ₁₀ H ₁₈ O	Formel	Siede- punkt	Bre- chungs- index	Dichte	Mol.-Refr. Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ ² 48.97 Gef.	Krystallisierte Derivate
Frakt. E I ..		95—97° 14 mm	n _D ²¹ : 1.4705	d ₄ ²¹ : 0.8851	48.64	3-Nitro-phthalester- säure Schmp. 91—92°
Frakt. E II ..		100—103° 14 mm	n _D ²¹ : 1.4720	d ₄ ²¹ : 0.8828	48.90	3-Nitro-phthalester- säure Schmp. 101—103°
Lavandulol ¹⁰⁾		94—95° 13 mm	n _D ¹⁷ : 1.4683	d ₄ ¹⁷ : 0.8785	48.85	Allophanat Schmp. 116—117° 3,5-Dinitro-benzoat Schmp. 59—60°
Iso-lavan- dulol ¹¹⁾ ...		107° 12 mm	n _D ²¹ : 1.4819	d ₄ ²¹ : 0.8931	49.18	Allophanat Schmp. 143—144° 3,5-Dinitro-benzoat Schmp. 74—75°
Geraniol (synthet.)		113—116° 13 mm	n _D ²¹ : 1.4730	d ₄ ²¹ : 0.8871	48.75	3-Nitro-phthalester- säure Schmp. 108—109° Diphenyl-urethan Schmp. 80—81°

Die neuen Terpenalkohole duften sehr angenehm und anhaftend nach Lavendelöl, besonders in Verdünnung.

Das Gemisch der tertiären Alkohole (und Kohlenwasserstoffe), das bei der Abtrennung der primären Alkohole mittels Phthalsäureanhydrids zurück-

¹⁰⁾ H. Schinz u. C. F. Seidel, *Helv. chim. Acta* **25**, 1573 [1942].

¹¹⁾ H. Schinz u. J.-P. Bourquin, *Helv. chim. Acta* **25**, 1608 [1942].

blieb, wurde analog der von Ruzicka und Firmenich für die Überführung von Geranyl-linalool in Geranyl-geraniol¹²⁾ angegebenen Arbeitsweise über die Bromide und Acetate in primäre Alkohole umgelagert. Diese durch Allylumlagerung erhaltenen primären Alkohole wurden durch Veresterung mit Phthalsäureanhydrid abgetrennt. Nach deren Verseifung lieferte die Destillation zwei Fraktionen, eine vom Sdp.₁₃ 96—98° und eine vom Sdp.₁₃ 113—116°. Die erste Fraktion zeigte mit dem oben beschriebenen zuerst gewonnenen primären Alkohol vom Sdp.₁₄ 95—97° (Fraktion E I in Tafel 1) in den physikalischen Konstanten und im Geruch weitgehende Übereinstimmung. Die zweite Fraktion erwies sich als Geraniol. Damit ist erwiesen, daß der eine der tertiären Alkohole Linalool war. Das andere Carbinol bestand aus dem tertiären Alkohol, welcher durch Allylumlagerung in den primären aliphatischen Terpenalkohol vom Sdp.₁₄ 95—97° (Fraktion E I in Tafel 1) übergeführt wurde.

Diese Feststellung im Verein mit anderen Befunden gestattet einige Rückschlüsse auf die Konstitution dieses neuen Alkohols. Aus der großen Zahl der durch Dimerisierung und Hydratisierung von Isopren theoretisch möglichen isomeren primären aliphatischen Terpenalkohole kommen für die Konstitution des neuen Alkohols E I vom Sdp.₁₄ 95—97° nur verhältnismäßig wenige, und zwar nur diejenigen primären Alkohole in Betracht, welche sich durch Allylumlagerung aus tertiären zu bilden vermögen. Verknüpft man formell jedes Kohlenstoffatom eines Isoprenmoleküls, das noch Wasserstoff trägt, nacheinander mit einem zweiten Isoprenmolekül nach dem Schema der 1.4- oder 1.2-Addition und bildet aus den entstandenen Grundkörpern durch entsprechende H₂O-Anlagerung die tertiären Alkohole, so sieht man, daß nur 3 Gruppen zu je 6 in Bezug auf Verknüpfung und Lage der Doppelbindung und des Hydroxyls verschiedene primäre aliphatische Terpenalkohole durch Allylumlagerung aus tertiären entstehen können (s. Tafel 2)¹³⁾. Man kann für die nach diesem Bildungsprinzip in Frage kommenden primären Terpenalkohole auch eine entsprechende Reaktion von Isopren mit Prenol (Gruppe A und C) oder 2-Methyl-buten-(2)-ol-(1) (Gruppe B) annehmen.

In Tafel 2 gibt A I die Struktur des Geraniols wieder, A III dessen Limonenform, A II entspricht einem Terpenalkohol, der sich von Geraniol nur dadurch unterscheidet, daß der Abstand der beiden seitenständigen Methylgruppen um 1 C-Atom verkürzt ist, A IV dessen Methylidenform¹⁴⁾. Diesen vier Vertretern liegt eine regelmäßige Kohlenstoffkette zugrunde, wie sie bei den meisten aliphatischen Terpenverbindungen und beim natürlichen Kautschuk vorliegt. Alle übrigen weisen eine unregelmäßig verknüpfte Isoprenkette auf.

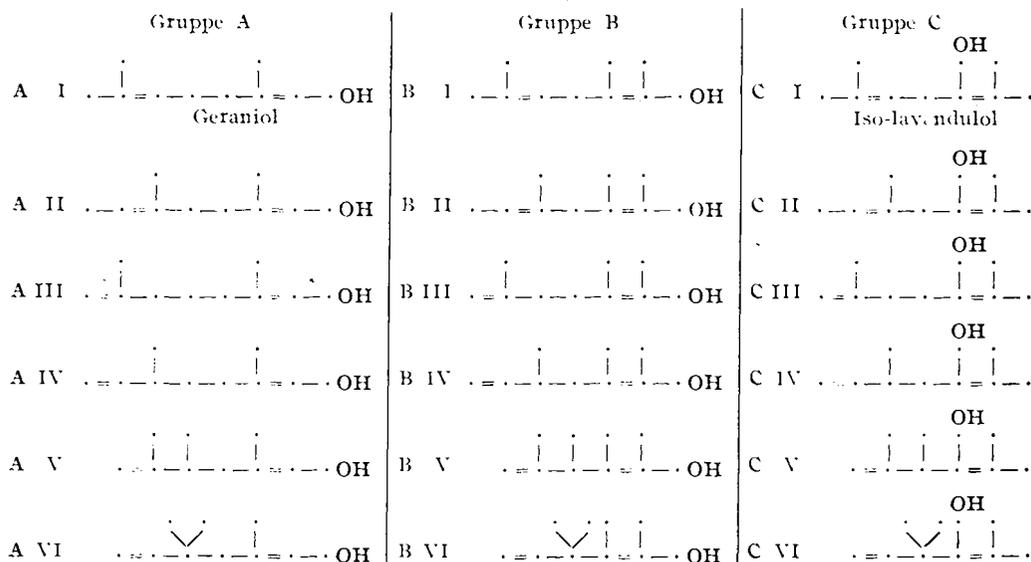
Von A II, A III und A IV (Tafel 2) sind im Siedepunkt wegen ihrer regelmäßigen Kohlenstoffkette wohl nur geringfügige Abweichungen von Geraniol (A I) zu erwarten. Der tiefe Siedepunkt des fraglichen Alkohols aber weist mit Sicherheit auf eine stärker verzweigte C-Kette als in Geraniol hin.

Bei der Frage nach der Struktur des neuen Alkohols könnte man als erstes an einen Vergleich mit Lavandulol denken, das denselben Siedepunkt hat. Doch kann sich Lavandulol als β , γ -ungesättigter Alkohol nicht unmittelbar durch Allylumlagerung aus einem tertiären Alkohol bilden¹⁵⁾, wohl aber Iso-lavandulol (C I), das jedoch in Siedepunkt, Brechungsindex und Dichte größere Abweichungen zeigt. Ferner gibt der neue Alkohol mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin kein normales Dinitrobenzoat vom Schmp. 74—75° wie das Iso-lavandulol, sondern eine in langen

¹²⁾ L. Ruzicka u. G. Firmenich, *Helv. chim. Acta* **22**, 392 [1939].

¹³⁾ Unberücksichtigt bleiben die infolge der Doppelbindungen möglichen *cis-trans*-Isomeren sowie die durch nachträgliche Verschiebung der Doppelbindungen denkbaren Struktur-Isomeren. ¹⁴⁾ A II kann man als die Äthylidenform bezeichnen.

¹⁵⁾ Die Entstehung von Lavandulol wäre nur durch nachträgliche Isomerisierung (Wanderung der Doppelbindung) zu erklären.

Tafel 2¹⁶⁾.

Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 90—90.5°, deren analytische Zusammensetzung auf eine Molekülverbindung von 1 Mol. Dinitrobenzoesäureester mit 3 Mol. Dinitrobenzoesäure hinweist¹⁷⁾. Diese Befunde machen das Vorliegen von Iso-lavandulol (C I) oder Lavandulol unwahrscheinlich.

Von der Limonenform (C III) des Iso-lavandulols wäre zu erwarten, daß sie in dem Reaktionsmedium Eisessig eine Isomerisierung zu Iso-lavandulol (C I, Terpinolenform) erfährt, in Analogie zu der von Schinz und Bourquin in Eisessig beobachteten Isomerisierung der Limonenform des Lavandulols in seine Terpinolenform¹⁸⁾. C II und C IV stehen zu Iso-lavandulol in derselben Beziehung wie A II und A IV zu Geraniol.

Die Konstitution des neuen Terpenalkohols (Fraktion E I, Tafel 1) wird man nach diesen Überlegungen vermutlich in erster Linie unter den Alkoholen mit starken Verzweigungen im Kohlenstoffskelett entsprechend den Schemen A V, A VI, B I, B V, B VI oder C V, C VI zu suchen haben, bei deren Betrachtung noch zu bemerken ist, daß sich die einzelnen Vertreter der Gruppe B von denjenigen der Gruppe C nicht durch andersartige Verknüpfung der Isoprenkette, sondern lediglich in der Stellung des Hydroxyls voneinander unterscheiden. Jedenfalls scheitern bei der Synthese neben der regelmäßigen Kopf-Schwanz—Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Isoprenreste, wie sie in den bis heute bekannten, natürlichen Terpenalkoholen, mit Ausnahme des Lavandulols, vorliegt, auch andere Aneinanderreihungen vorzukommen.

Durch die Chromsäureoxydation zur Bestimmung der C-Methylgruppen nach Kuhn und Roth ließ sich kein näherer Anhaltspunkt für die Struktur des neuen Alkohols gewinnen, da sie weniger als zwei Mol. Essigsäure ergab, während bei den stark verzweigten Alkoholen 3—4 Mol. Essigsäure gefunden werden könnten¹⁹⁾.

¹⁶⁾ Der Einfachheit und besseren Übersicht wegen sind die am Kohlenstoff haftenden Wasserstoffatome in der schematischen Darstellung weggelassen, und die C-Atome nur durch Punkte (.) angedeutet.

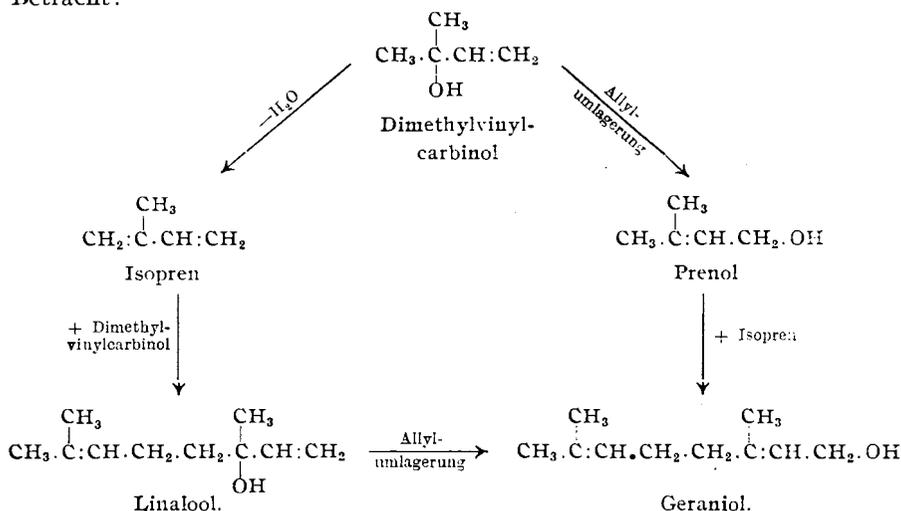
¹⁷⁾ Seine Zerlegung in den normalen Ester und Dinitrobenzoesäure durch Adsorption der Säure an Al_2O_3 ist nicht gelungen. ¹⁸⁾ Helv. chim. Acta **25**, 1574, 1584 [1942].

¹⁹⁾ Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die tatsächlich zu erwartende Ausbeute an Essigsäure je nach der Atomgruppierung in dem oxydierten Körper bisweilen weit unter der theoretisch berechneten liegt.

Ob die eindeutige Konstitutionsermittlung der beiden neuen Alkohole durch oxydative Abbauprobe erbracht werden kann, erscheint fraglich; denn beim Abbau von Linalool²⁰⁾ und Lavandulol²¹⁾ konnten keine Spaltstücke gewonnen werden, aus deren Bau sich die Konstitution eindeutig ergeben hätte. Vermutlich wird auch hier nur eine mehrstufige, durchsichtige Synthese zum Ziel helfen. Die weitere Bearbeitung dieser Fragen muß vorerst aufgeschoben werden.

Bei der Allylumlagerung des Dimethylvinylcarbinols in Eisessig-Schwefelsäure trat neben Prenylacetat noch eine geringe Menge Terpenacetat vom Siedepunkt des Geranylacetats, sowie Isopren auf. Diesen Vorgang kann man sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß unter der Wirkung der Schwefelsäure aus einem Teil des Carbinols Wasser abgespalten wird und das so gebildete Isopren mit Prenylacetat nach dem Prinzip der 1,4-Addition unter Geranylacetatbildung reagieren kann. Man könnte sich auch vorstellen, daß primär Dimethylvinylcarbinol mit Isopren zum tertiären Alkohol Linalool zusammentritt, welches seinerseits imstande ist, durch Allylverschiebung und Veresterung Geranylacetat zu bilden. Daß Prenol oder Dimethylvinylcarbinol in diesem Sinne mit Isopren in Eisessig-Schwefelsäure reagieren, zeigen Versuche, bei denen aus einem äquimolaren Gemisch von Isopren mit je einem dieser Alkohole eine bedeutend größere Menge Terpenacetat entstand als in Vergleichsversuchen aus Isopren allein. Hieraus kann gefolgert werden, daß bei der Synthese von Terpenalkoholen aus Isopren in Eisessig-Schwefelsäure die Hydratisierung zum Teil wenigstens vor der Dimerisierung des Isoprens erfolgt²²⁾.

Für die Bildung von Geraniol aus Dimethylvinylcarbinol oder Isopren durch katalytische Säurekondensation kommen also folgende Wege in Betracht:



Möglicherweise vollzieht sich die Bildung von Geraniol auch in der Natur aus Isopren und einem der beiden Hemiterpenalkohole Prenol oder Dimethylvinylcarbinol, wobei

²⁰⁾ Harries u. Comburg, Dissertat. Comburg, Kiel 1913. zit. bei L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **6**, 486 [1926].

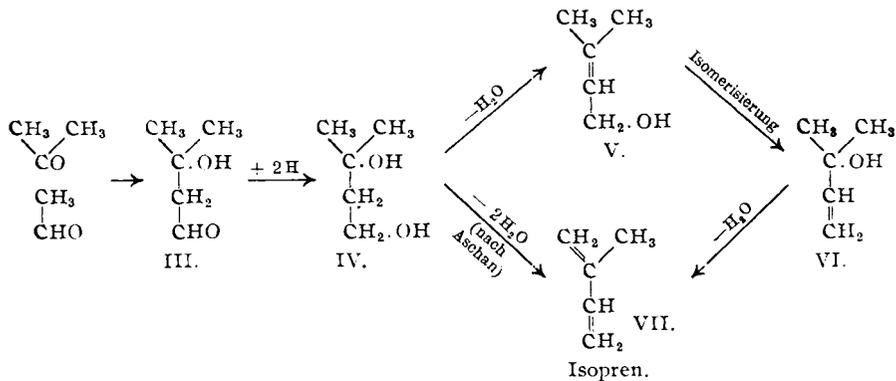
²¹⁾ H. Schinz u. C. F. Seidel, Helv. chim. Acta **25**, 1575 [1942].

²²⁾ Vergl. hierzu Th. Wagner-Jauregg, A. **496**, 58, 59 [1932].

die Aufgabe, welche dem Katalysator im Reagensglasversuch zukommt, bei der Biogenese der ätherischen Öle wohl von Biokatalysatoren übernommen werden könnte, wie dies auch in anderen Fällen vielfach beobachtet wurde.

Für die Entstehung von Isopren in Pflanzen nahm O. Aschan²³⁾ eine aldolartige Kondensation von Acetaldehyd mit Aceton und Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus dem durch Reduktion von β -Oxy-isovaleraldehyd (III) entstandenen 2-Methylbutan-glykol-(2.4) (IV) an.

Man könnte sich auch vorstellen, daß aus dem Glykol zunächst das tertiäre Hydroxyl als Wasser unter gleichzeitiger Ausbildung einer Doppelbindung abgespalten wird und so das Prenol (V) entsteht. Der primäre Alkohol Prenol könnte sich zum Dimethylvinylcarbinol (VI) isomerisieren²⁴⁾ und dieses als tertiärer Alkohol leicht durch Wasserabspaltung Isopren (VII) liefern:



Die Möglichkeit einer Kondensation von Acetaldehyd und Aceton zu β -Oxy-valeraldehyd (III) in Pflanzen findet eine experimentelle Stütze durch die Versuche von Kusin und Newrajewa, welche die Entstehung des Oxyaldehyds III aus Acetaldehyd und Aceton unter dem katalytischen Einfluß von Glykokoll bei Zimmertemperatur aufzeigten²⁵⁾.

Durch die Bildung von Isopren aus 2-Methylbutan-glykol-(2.4) auf dem Umweg über Prenol und Dimethylvinylcarbinol wäre auch für die Entstehung von Geraniol in der Natur allen im Schema oben enthaltenen Möglichkeiten Raum gegeben.

Vielleicht halten die Pflanzen den tiefsiedenden und ziemlich reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff Isopren in Form eines dieser Alkohole gespeichert und bauen aus diesem Reservoir jeweils nur so viel ab, wie an Isopren als Zwischenprodukt für die Synthese von Terpenen gerade gefordert wird.

Als Modellsubstanz für die Entstehung der Terpene in der Natur wäre also nicht der Kohlenwasserstoff Isopren als solcher anzusehen, sondern einer dieser Alkohole. Das durch Dehydratisierung aus diesen entstehende

²³⁾ Chem.-Ztg. **49**, 689 [1925].

²⁴⁾ A. E. Favorsky u. A. J. Lebedéva, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] **6**, 1348 [1939], beobachteten in vitro die Isomerisierung von Prenol zu Dimethylvinylcarbinol und die Wasseranlagerung an Prenol zu 2-Methylbutan-glykol-(2.4) (IV).

²⁵⁾ C. **1942** II, 41. Daß primäre Aminosäuren in wäbr. Lösung beim Neutralpunkt Aldolkondensationen beschleunigen, wurde von F. G. Fischer u. A. Marschall, B. **64**, 2825 [1931], aufgefunden. Wie neuerdings Langenbeck u. Borth fanden, verläuft die Kondensation, z. B. von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd, in vitro noch weit glatter unter dem Einfluß von sekundären Aminosäuren wie Sarkosin u. a. (B. **75**, 951 [1942]).

Tafel 3.

Ver- such	Einsatz an Isopren (²⁸)	Katalysator	Inhibitor	Eisessig	Reak- tions- dauer (Stdn.)	Temp. etwa	Gesamt- ausbeute (roh)	Ausbeute als Acetat ³⁰) in g				Sdp.- _{0,01} 170° bis 200°
								Hemi- terpen- alkohole	Terpen- alkohole	Sesqui- terpen- alkohole	Di- terpen- alkohole	
I	200 g	H ₂ SO ₄ 5 g		750 g (96-proz.)	96	20°	110 g	32	32	5.5		
II	225 g	H ₂ SO ₄ 5 g Hg-acetat 5 g		750 g (94-proz.)	168	20°	100 g	28	17.5	2		
III	200 g	H ₂ SO ₄ 7.5 g CuSO ₄	5 g	560 g (99-proz.)	96	24°	200 g	19.5	41	31.5	36	34.5
IV	200 g	H ₂ SO ₄ 5 g	Cu-acetat 5 g Hydrochinon	560 g (99-proz.)	96	24°	196 g	45	66.5	27.4		
V	200 g	H ₂ SO ₄ 5 g	Cu-acetat 5 g Hydrochinon 2.0 g	560 g (96-proz.)	216	24°	75 g	35	26	5.5	3	
VI	50 g	H ₂ SO ₄ 1.25 g	Cu-acetat 1.25 g Pyrogallol 0.5 g	190 g (96-proz.)	96	20°	17 g	11	2.5			
VII	50 g	H ₂ SO ₄ 1.5 g	Phenyl-β-naph- thylamin 0.5 g	200 g (96-proz.)	96	20°	11 g	5.5	3.5			
VIII	100 g	H ₃ PO ₄ 5 g (95-proz.)		375 g (99-proz.)	96	20°	2 g					
IX	50 g	H ₃ PO ₄ 1/2 H ₂ O (kristall.) 5 g		185 g (99-proz.)	96	38°	27 g					
X	40 g	H ₃ BO ₃ 1.7 g H ₂ SO ₄ 1 Tropf.		170 g (99-proz.)	96	22°	2.5 g					
XI	40 g	H ₃ BO ₃ 1.7 g H ₃ PO ₄ 1.7 g (85-proz.)		170 g (99-proz.)	96	22°	1.5 g					

²⁸) Ein großer Teil des nicht reagierenden Isoprens ist unverändert regenerierbar.

³⁰) Bei der Trennung der primären Alkohole nach der Phthalestermethode zeigte sich, daß den Alkoholen wechselnde Mengen Kohlenwasserstoffe beigelegt waren, was wohl zum großen Teil, und vor allem in den höheren Fraktionen, auf Wasserabspaltung bei der Verseifung der Ester und der Behandlung der Alkohole mit Phthalsäureanhydrid in siedendem Benzol zurückzuführen ist.

(nicht stark eucalyptusartig)

dem von Ruzicka und Firmenic¹²⁾ aus Farnesylaceton und Acetylen aufgebauten Geranylgeraniol (Protophytol) sehr ähnlich und vielleicht identisch mit diesem ist. Dieser Diterpenalkohol gab beim Erhitzen mit 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in Benzol keinen kristallisierten 3-Nitro-phthalsäurehalbesther im Gegensatz zum Phytol (C₂₀H₄₀O), dessen 3-Nitro-phthalestersäure bei 99.5—100° schmilzt⁶⁾.

	Diterpenalkohol aus Isopren	Geranyl-geraniol
Sdp.	153—156°/0.05—0.075 mm	152—153°/0.07 mm (unter N ₂)
Brechungsindex	n_D^{20} : 1.5041	n_D^{18} : 1.4962
Dichte	d_4^{20} : 0.9117	d_4^{18} : 0.8930
Mol.-Refr. Ber. 94.22	Gef. 94.30	Gef. 94.90

In den höher siedenden Anteilen (Sdp._{0,1} 170—200°) sind fast nur Kohlenwasserstoffe, und zwar hauptsächlich cyclische Produkte, enthalten.

5) Über die Wirkung von Polymerisationsbeschleunigern und -verzögerern auf die Isoprenpolymerisation in Eisessig.

Tafel 3 zeigt den Einfluß von Polymerisationskatalysatoren bzw. Antioxydantien auf die Isoprenpolymerisation in Eisessig.

Wie der Versuch III zeigt, bewirkte die Erhöhung des Schwefelsäuregehaltes über 1% des Eisessigs wohl eine verhältnismäßig große Gesamtausbeute, bezogen auf Isopren, doch blieben die Hemiterpen- und die Terpenfraktion relativ klein. Die Bildung cyclisierter Terpenalkohole und Kohlenwasserstoffe ist stark begünstigt. Die höher siedenden Fraktionen bestanden fast nur aus Kohlenwasserstoffen³¹⁾. Durch Zusatz einer geringen Menge Hydrochinon (Versuch IV) war es möglich, die Entstehung höherpolymerer Produkte etwas zurückzudrängen zugunsten der Bildung von Prenol- und Monoterpenacetat. Bei Anwendung von etwas größeren Mengen von Antioxydantien (z. B. 1% bezogen auf Isopren) wurde fast alles Isopren unverändert zurückgewonnen (Versuche V—VII). 95-proz. Phosphorsäure katalysierte bei Zimmertemperatur weder die Polymerisation noch die Hydratation in nennenswerter Weise (Versuch VIII); ebenso verhielt sich Borsäure (Versuche X und XI). Dagegen regte kristallisierte Phosphorsäure bei 38° einen beträchtlichen Teil des Isoprens zur Reaktion an (Versuch IX). Aus dem Reaktionsgemisch konnte keine Hemiterpenacetat-Fraktion gewonnen werden. Wie der eucalyptusartige Geruch verriet, hatten sich wohl hauptsächlich Terpenäther gebildet.

Beschreibung der Versuche.

Das Isopren wurde durch Destillation vom Stabilisator befreit und in Gegenwart von Natrium über eine 80 cm lange Widmer-Spirale fraktioniert.

³¹⁾ Zu dem entsprechenden Ergebnis kamen auch E. H. Farmer u. R. C. Pitkethly, die hauptsächlich die durch Polymerisation von β , γ -Dimethyl-butadien sich bildenden Dimerisationsprodukte untersuchten; auch dort konnte die Ausbeute durch eine mehr als 1-proz. Lösung von H₂SO₄ in Eisessig kaum noch erhöht werden; Journ. chem. Soc. London 1938, 11, 287 (C. 1938 I, 3759; C. 1938 II, 41).

Polymerisation von Isopren in Eisessig-Schwefelsäure.

In 560 g Eisessig (99-proz., p. anal.) wurden 5 g konz. Schwefelsäure, 5 g Kupferacetat und 0.2 g Hydrochinon nacheinander gelöst. Diese Lösung wurde mit 200 g Isopren durch kräftiges Umschütteln gemischt und das Ganze 4 Tage in einer braunen Flasche bei 24° aufbewahrt. Dann wurde in 1 l Wasser gegossen, die meist milchig trübe wäßr. Schicht abgelaßen, die obere, intensiv obstartig riechende Phase mit *n*-NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation über eine Widmer-Spirale wurde das unveränderte Isopren regeneriert und aus dem Rückstand (196 g) die auf S. 831 angegebenen Fraktionen herausdestilliert.

1) Isolierung von Prenylacetat.

Die Fraktion vom Sdp.₁₁ 45—60° wurde langsam über eine 12 cm hohe Widmer-Spirale fraktioniert und die nun zwischen 46—50°/11 mm übergehende Hauptmenge (45 g) erneut destilliert. Der bei 47.5—48°/10.5 mm konstant siedende Anteil bestand aus analysenreinem Prenylacetat (34 g). n_D^{25} : 1.4430. Riecht intensiv nach Fruchtäther. n_D^{25} : 1.4465; d_4^{25} : 0.9486³²⁾.

C₇H₁₂O₂ (128.09). Ber. C 65.6, H 9.5. Gef. C 65.93, H 9.79.

Ber. Mol.-Refr. C₇H₁₂O₂ $\overline{1}$ 35.60. Gef. Mol.-Refr. 36.04.

Prenol, 2-Methyl-buten-(2)-ol-(4) (II).

Prenylacetat wurde mit überschüss. 5-proz. methanol. KOH 15 Min. gekocht. Nach Zugabe von etwas Wasser wurden $\frac{2}{3}$ des Methylalkohols über eine 25 cm hohe Widmer-Spirale abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther versetzt und die äther. Lösung mit Wasser neutral gewaschen. Sdp.₁₁ 47.5—48°, Sdp.₇₆₀ 140°. Ausb. etwa 50% d. Th.³³⁾. n_D^{17} : 1.4420. Geruch ähnlich dem Isoamylalkohol, jedoch feiner.

n_D^{21} : 1.4448; d_4^{21} : 0.8689³²⁾.

C₅H₁₀O (86.08). Ber. C 69.70, H 11.70, 1 akt. H 1.171.

Gef. .. 69.11, .. 11.55. .. 1.226.

Ber. Mol.-Refr. C₅H₁₀O $\overline{1}$ 26.36. Gef. Mol.-Refr. 26.35.

3-Nitro-phthalestersäure des Prenols⁶⁾: Schmp. 129.5³⁴⁾.

Phenylurethan: 0.86 g Prenol wurden mit 1.19 g Phenylisocyanat $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbad erwärmt und die erstarrte Masse aus Petroläther (45°) unkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 64°. Ausb. 1.7 g (83% d. Th.).

³²⁾ Diese Konstanten wurden nach 8-monatigem Aufbewahren im Kühlschrank (+3°) bestimmt.

³³⁾ Falls nicht ganz reines Prenylacetat zur Verseifung gelangt, muß das Prenol nach der Phthalestermethode gereinigt werden. Prenol ist noch ziemlich wasserlöslich, und ein Teil geht mit dem Methanol azeotrop über, deshalb keine bessere Ausbeute bei der Verseifung. Für manche weitere Umsetzungen ist es vorteilhaft, mit dem Acetat zu arbeiten und, wenn nötig, erst später zu verseifen.

³⁴⁾ Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit unkorrigiert, im Kupferblock.

2) Monoterpenalkohole.

Der zwischen 90° und 130°/11 mm (vergl. S. 831) siedende Esteranteil (66.5 g) wurde über eine 12 cm hohe Widmer-Spirale in folgende Fraktionen zerlegt:

D I Sdp.₁₁ 90—110° 28 g, D II Sdp.₁₁ 115—123° 29 g.

Die weitere Verarbeitung der Fraktion D I wurde zusammen mit den Ausbeuten des gleichen Siedebereiches von zwei anderen Ansätzen vorgenommen. Insgesamt wurden 100 g Estergemisch vom Sdp.₁₁ 90—110° mit 360 ccm 20-proz. methanol. KOH durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad verseift. Nach Zugabe von 25 ccm Wasser wurden $\frac{2}{3}$ des Methanols über eine 25 cm hohe Widmer-Spirale abgedampft. Aus dem Rückstand wurden die Alkohole mit Wasser völlig ausgeschieden, mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser neutral gewaschen und Äther und Methanolreste im Vak. verdampft.

Abtrennung der primären Alkohole über die Phthalester³⁵⁾:

87 g des rohen Terpenalkoholgemisches wurden mit 50 g Phthalsäureanhydrid in 100 ccm absol. Benzol 3 Stdn. auf 90—95° erhitzt.

Nach dem Verdampfen des Benzols im Vak. wurde mit Äther versetzt, vom ausgeschiedenen Phthalsäureanhydrid abfiltriert und die äther. Lösung mit 300 g 10-proz. Natronlauge kräftig geschüttelt. Die Ätherlösung wurde 10-mal mit Wasser gewaschen. Aus der wäbr. Lösung schied sich die Phthalsäurehalbeste beim Ansäuern mit Eisessig ölig aus und wurden mit Petroläther (45°) aufgenommen. Die neutral gewaschene Petroläther-Lösung wurde getrocknet, der Petroläther abgedampft und der Rückstand (50 g) mit überschüss. Kalilauge (25 g KOH in 130 ccm Methanol) $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Man verdampfte etwa $\frac{2}{3}$ des Methanols und nahm den teilweise festen Rückstand mit Wasser und Äther auf. Die Ätherschicht wurde mit Wasser neutral gewaschen. Die Rohausbeute der vom Lösungsmittel befreiten primären Alkohole betrug 25 g.

2-maliges Destillieren im Widmer-Kolben unter N₂ ergab folgende Fraktionen

E I Sdp.₁₄ 95—97° 6.6 g³⁶⁾, E IV Sdp.₁₅ 110—112—113° 3.5 g,
E II Sdp.₁₄ 100—103° 6.0 g³⁶⁾, Destill. Rückstand: etwa 6 g.
E III Sdp.₁₄ 104—106.5° 1.8 g,

Fraktion E I: Das farblose Öl ist von lavendelartigem Geruch, der besonders in verdünnter Lösung hervortritt. n_D²⁰: 1.4705; d₄²⁰: 0.88506.

C₁₀H₁₈O (154.14). Ber. C 77.85, H 11.77, 2CH₃(C) 19.51³⁹⁾.

Gef. „ 77.82, „ 11.59, „ 16.10, 15.95 (Kuhn u. Roth).

Ber. Mol.-Refr. C₁₀H₁₈O $\sqrt{2}$ 48.97. Gef. Mol.-Refr. 48.64.

3-Nitro-phthalestersäure: 200 mg der Fraktion E I ließ man mit 270 mg (1.1 Mol) 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in 1.4 ccm absol. Pyridin 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Die mit Äther verd. Lösung wusch man gründlich mit 2-n. HCl, dann mit Wasser. Ihr Rückstand wurde beim Verreiben mit Petroläther (45°) fest und schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Petroläther (45°) (2:1) und Trocknen über P₂O₅ im Vak. konstant bei 91—92° (Blättchen)³⁷⁾.

³⁵⁾ Nach Ruzicka u. Stoll, *Helv. chim. Acta* **7**, 266 [1924].

³⁶⁾ S. auch Tafel 1, S. 833.

³⁷⁾ Dieses Derivat schmolz mit der 3-Nitro-phthalestersäure des Geraniols (Schmp. 108—109°) im Verhältnis 7:3 gemischt bei 89—90°.

Reaktionsprodukt mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid: 1 g der Fraktion E I wurde mit 4 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in 20 ccm absol. Benzol bei Gegenwart von 3,5 ccm absol. Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Von dem beim Verdünnen mit Äther ausgefallenen Niederschlag wurde abgesaugt, die Ätherlösung mit Salzsäure, Natronlauge und H_2O gewaschen. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (90—100°)-Petroläther (45°) schmolzen die 0,5 bis 1 cm langen, blaßgelblichen Nadeln konstant bei 90—90,5°.

$C_{17}H_{20}O_6N_2 \cdot [C_7H_4(O_6N_2)_3]$ (984.31). Ber. C 46.33, H 3.28, N 11.38.

(aus $C_{10}H_{18}O$) Gef. „ 46.05, „ 3.37, „ 11.81 (Mikro-Dumas).

Nach dem Filtrieren der Benzol-Lösung durch eine Aluminiumoxyd-Säule waren die Kristalle farblos und schmolzen bei 90—91°.

$C_{38}H_{32}O_{24}N_8$ (984.31). Ber. N 11.38. Gef. N 11.81 (Mikro-Dumas).

Fraktion E II: Diese Fraktion war im Geruch deutlich von der Fraktion E I unterscheidbar. Der Lavendel-Geruch ist hier etwas weniger ausgeprägt. n_D^{21} : 1.4720; d_4^{21} : 0.8828.

$C_{10}H_{18}O$ (154.14). Ber. C 77.85, H 11.77, Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}O \sqrt{2}$ 48.97.

Gef. „ 77.31³⁸⁾, „ 11.60, „ 48.90.

3-Nitro-phthalestersäure: Darstellung wie S. 842. Schmp. 101° bis 103° (aus Cyclohexan-Petroläther 3:1).

$C_{18}H_{21}O_4N$ (aus $C_{10}H_{18}O$) (347.18). Ber. C 62.21, H 6.10, Gef. C 61.79³⁸⁾, 61.74, H 6.02, 5.97.

Die Fraktion E III bestand in der Hauptsache aus Geraniol; ein aus ihr dargestelltes Diphenylurethan³⁹⁾ schmolz nach 4-maligem Umkrystallisieren bei 80—81° und gab mit einem aus käuflichem Geraniol hergestellten Diphenylurethan vom Schmp. 81—82° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Fraktion E IV war ziemlich reines Geraniol. Schmp. der 3-Nitro-phthalestersäure 108—109°.

Allylumlagerung der tertiären Alkohole nach der Pyridinmethode.

Das nach dem Abtrennen der primären Alkohole zurückgebliebene Gemisch von tertiären Alkoholen und Kohlenwasserstoffen (53 g) wurde nach Ruzicka und Firmienich¹²⁾ mit 38,5 g PBr_3 und 5,3 g Pyridin umgelagert, die entstandenen Bromide mit 170 g wasserfreiem Kaliumacetat in Aceton in die Acetate übergeführt und diese mit 300 ccm 10-proz. methanol. KOH verseift. Aus dem Rohprodukt wurden über die Phthalester die primären Alkohole wie oben beschrieben abgetrennt. Die Destillation im Widmer-Kolben ergab folgende Fraktionen:

F I Sdp.₁₃ 96—98°, 0,75 g, n_D^{21} : 1.4741; d_4^{21} : 0.8802. Mol.-Refr. 49.22, 3-Nitro-phthalestersäure 90—92°.

F II Sdp.₁₃ 113—116°, 0,45 g, n_D^{21} : 1.4730; d_4^{21} : 0.8871. Mol.-Refr. 48.75, 3-Nitro-phthalestersäure 108—109°.

Der primäre Alkohol F I war der gleiche wie der aus den Estern (ohne Umlagerung) gewonnene Alkohol E I; die 3-Nitro-phthalestersäuren aus beiden Präparaten schmolzen bei der gleichen Temperatur und zeigten

³⁸⁾ Der zu niedrig gefundene C-Wert ist offenbar durch kleine Mengen von Autoxydationsprodukten bedingt.

³⁹⁾ H. Erdmann u. P. Huth, Journ. prakt. Chem. **56**, 8, 10 [1897].

im Gemisch keine Erniedrigung. Die Fraktion F I besitzt denselben feinen Lavendelgeruch wie E I.

Die Mischprobe der aus Fraktion F II gewonnenen 3-Nitro-phthalestersäure mit der aus käuflichem Geraniol hergestellten ergab ebenfalls keine Erniedrigung. Die Bildung von Geraniol bei der Allylumlagerung stellt einen sicheren Nachweis dafür dar, daß sich bei der Isoprenpolymerisation in Eisessig auch Linalool bildet.

Isolierung von Geraniol aus dem Estergemisch.

Die Fraktion D II vom Sdp.₁₁ 115—123° (29 g) (S. 842) wurde wie auf S. 842 beschrieben verseift, über die Phthalester gereinigt und 2-mal im Widmer-Kolben destilliert. Es wurden 11 g Geraniol vom Sdp.₁₂ 112 bis 117° gewonnen. n_D^{21} : 1.4730, d_4^{21} : 0.8813.

Ber. Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}O$ $\left[\frac{2}{2}\right]$ 48.97. Gef. Mol.-Refr. 49.07.

Die in Benzol dargestellte 3-Nitro-phthalestersäure schmolz konstant bei 106—107°⁴⁰⁾, zeigte aber mit demselben Ester aus käuflichem Geraniol vom Schmp. 109—109.5° keine Schmelzpunktserniedrigung. Mischschmelzpunkt 106—108°.

$C_{18}H_{21}O_6N$ (aus $C_{10}H_{18}O$) (347.18). Ber. N 4.04. Gef. N 4.36 (Mikro-Dumas).

3) Sesquiterpenalkohole.

Das Estergemisch vom Sdp._{0.1} 115—130° (vergl. S. 831) (27.4 g), welches die Acetate der Sesquiterpenalkohole enthielt, wurde mit 7.6 g einer Fraktion vom gleichen Siedebereich eines anderen Ansatzes (zusammen 35 g) mit 300 ccm 10-proz. methanol. KOH 3 Stdn. verseift. Nachdem die Hälfte des Methanols abgedampft war, versetzte man mit Wasser und ätherische aus. Aus den rohen Sesquiterpenalkoholen (23.5 g) wurden durch Destillation 3 Fraktionen gewonnen:

I) Sdp._{0.15} 95—98°, $n_D^{21.5}$: 1.4850, 2.5 g, II) Sdp._{0.15} 100—120—122°, $n_D^{21.5}$: 1.4898, 14.5 g, III) Sdp._{0.15} 135—140°, $n_D^{21.5}$: 1.4945, 5 g.

Die Fraktion II wurde zur Abtrennung der primären Alkohole mit 12 g Phthalsäureanhydrid in 50 ccm Benzol 5 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung geschah nach Ruzicka und Stoll³⁵⁾. Die Phthalestersäuren wurden mit überschüss. 10-proz. methanol. KOH verseift (8 Stdn.) und die primären Sesquiterpenalkohole im Widmer-Kolben destilliert. Die Fraktion vom Sdp._{0.02} 106—112° (1 g)⁴¹⁾ bestand aus Farnesol. $n_D^{21.5}$: 1.4881, $d_4^{21.5}$: 0.9004. (Vergl. auch S. 838.)

$C_{15}H_{26}O$ (222.21). Ber. C 81.01, H 11.71, Mol.-Refr. $\left[\frac{3}{3}\right]$ 71.59.
Gef. „ 81.24, „ 11.87, „ „ 71.22.

⁴⁰⁾ Der etwas tiefere Schmelzpunkt liegt vielleicht auch hier in der Anwesenheit der Limonenform des Geraniols in einem anderen Mengenverhältnis als in natürlichem Geraniol begründet.

⁴¹⁾ Die Ausbeute an Farnesol stellt einen unteren Grenzwert dar, da bei der langen Verseifung und Behandlung mit Phthalsäureanhydrid in siedendem Benzol ein beträchtlicher Teil des Alkohols Wasserabspaltung erlitt. Bei schonenderer Verseifung und Trennung über die Phthalester nach der Pyridinmethode kann vermutlich eine bessere Ausbeute erzielt werden. Ähnliches gilt für die Mono- und Diterpenalkohole.

Farnesyl-3-nitro-phthalestersäure: Aus dem primären aliphatischen Sesquiterpenalkohol vom Sdp._{0.02} 106—112° (1 g) und 1.3 g 3-Nitro-phthalsäureanhydrid wurde durch Kochen in 20 ccm absol. Benzol und 3-maliges Umkrystallisieren aus Benzin (90—100°) die 3-Nitro-phthalestersäure des Farnesols von Schmp. 93—93.5° gewonnen. Mischschmelzpunkt mit der aus käuflichem Farnesol hergestellten 3-Nitro-phthalestersäure⁶⁾ lag bei der gleichen Temperatur.

$C_{23}H_{39}O_6N$ (415.24). Ber. C 66.40, H 7.04, N 3.37.
(aus $C_{15}H_{26}O$) Gef. „ 66.11, „ 7.06, „ 3.72 (Mikro-Dumas).

Aus einem anderen Ansatz wurden durch fraktionierte Destillation (ohne Reinigung über die Phthalestersäuren) 2.8 g eines Sesquiterpenalkohols vom Sdp._{0.02} 113.—116° erhalten, bei dem folgende Daten ermittelt wurden: n_D^{25} : 1.4845, d_4^{25} : 0.8915.

$C_{15}H_{26}O$ (222.21). Ber. C 81.01, H 11.71, Mol.-Refr. \bar{V}_2 69.86.
Gef. „ 80.25³⁸⁾, „ 11.79, „ 69.75.

Dieser monocyclische Sesquiterpenalkohol reagierte nicht mit 3-Nitro-phthalsäureanhydrid. Er ist vermutlich tertiärer Natur⁴²⁾.

4) Diterpenalkohol $C_{20}H_{34}O$.

Durch 4-stdg. Kochen mit überschüss. 10-proz. methanol. KOH wurde die Diterpenacetatfraktion vom Sdp._{0.1} 150—170° (aus Versuch 3, Tafel 3) verseift. Wiederholte fraktionierte Hochvakuumdestillation im Widmer-Kolben ergab 5 g eines konstant bei 153—156°, 0.05—0.075 mm, übergehenden farblosen Öles. n_D^{25} : 1.5041, d_4^{25} : 0.9117.

$C_{20}H_{34}O$ (190.26). Ber. C 82.69, H 11.80, Mol.-Refr. \bar{V}_4 94.22.
Gef. „ 82.98, „ 11.47, „ 94.30.

Prenol aus Dimethylvinylcarbinol (Allylumlagerung in Eisessig).

50 g Dimethylvinylcarbinol vom Sdp.₇₅₇ 96—97.5° wurden in 190 ccm Eisessig 96-proz. p. anal, der 1.25 g konz. Schwefelsäure und 1.25 g bei 150° entwässertes Kupfersulfat enthielt, 4 Tage in einer braunen Flasche bei Zimmertemp. digeriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie S. 841 angegeben. Bei der ersten Destillation des Rohproduktes ging zwischen 30° und 50° Isopren, bei 100° ein Teil des Ausgangsalkohols, zwischen 146—157°⁴³⁾ Prenylacetat (38 g) über. Dieses wurde mit einer Lösung von 35 g KOH in 500 ccm Methanol $4\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt, bis $\frac{2}{3}$ des Methanols abgedampft war, und weiter aufgearbeitet wie S. 841 beschrieben. Aus der Alkoholfraktion vom Sdp.₁₃ 49—50° erhielt man mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan vom Schmp. 64°. Eine Mischprobe mit dem Phenylurethan des aus Isopren gewonnenen Prenols schmolz bei 64°.

Geraniol aus Dimethylvinylcarbinol.

Bei dem vorstehend beschriebenen Versuch wurden noch 4 g Geranylacetat vom Sdp.₁₃ 116—124° erhalten. 0.5 g des durch Verseifung gewonnenen Alkohols ergaben mit 0.68 g 3-Nitro-phthalsäureanhydrid in Pyridin die

⁴²⁾ Es müßte noch untersucht werden, ob dieser monocycl. Sesquiterpenalkohol mit HCl ein Trichlorhydrat gibt, wie das Bisabolol: L. Ruzicka u. E. Capato, *Helv. chim. Acta* 8, 271 [1925]; L. Ruzicka u. M. Ligouri, *Helv. chim. Acta* 15, 3 [1932].

⁴³⁾ Zu hoher Siedepunkt infolge Überhitzung bei der Destillation des Rohprodukts.

3-Nitro-phthalestersäure des Geraniols vom Schmelz- und Mischschmelzpunkt 108–109° (aus Cyclohexan).

Im folgenden sind die Ausbeuten aus 3 Versuchen zusammengestellt, die nach 4 Tagen bei 20° in 170 ccm 96-proz. Eisessig (p. anal.), der 1.13 g konz. H₂SO₄ und 1.13 g Kupferacetat enthielt, erzielt wurden:

Ver- such		Roh- ausbeute	Hemi- terpen- acetat	Mono- terpen- acetat	Sesqui- terpen- acetat
I	Isopren 20 g und Prenol 25 g (Molverhältnis 1:1)	35 g	10.5 g	12.5 g	4.0 g
II	Isopren 20 g und Dimethylvinyl- carbinol 25 g	30 g	12 g	8.5 g	4.5 g
III	Isopren 40 g	22 g	11 g	5.0 g	

Aus den Versuchen I und II geht hervor, daß beim Ersatz der Hälfte des in Versuch III eingesetzten Isoprens durch die äquivalente Menge eines der Alkohole, also aus Isopren und Prenol oder Dimethylvinylcarbinol, offenkundig weit mehr Terpenacetat entsteht als aus Isopren allein.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen (Hauptlaboratorium), bin ich für die Überlassung größerer Mengen von Isopren zu Dank verpflichtet.