

162. Zur Kenntnis des Lavendelöls.

(1. Mitteilung).

Über Lavandulol, einen neuen Monoterpenalkohol aus Lavendelöl

von H. Schinz und C. F. Seidel.

(1. XI. 42.)

Vor einiger Zeit haben wir bei analytischen Untersuchungen an französischem Lavendelöl einen neuen aliphatischen Monoterpenalkohol der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden. Wie das Geraniol, mit dem er manche Ähnlichkeiten aufweist, ist er primärer Natur und doppelt ungesättigt. Er kommt in dem genannten natürlichen Öl sowohl in freier Form, wie auch verestert (fast ausschliesslich als Acetat) vor.

Obwohl das Lavendelöl schon oft untersucht wurde, konnte dieser Alkohol, den wir Lavandulol (von *Lavandula vera*) genannt haben, bisher noch nie isoliert werden. Der Grund liegt wohl darin, dass er von einer Reihe anderer Terpenalkohole begleitet wird, deren Menge zum Teil sehr bedeutend ist. Dieser Umstand erschwert natürlich die Isolierung des neuen Alkohols, der in dem Öl nur in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Am einfachsten lässt sich reines Lavandulol bei der Verseifung der Ester des Lavendelöls erhalten. Die Isolierung geschieht so, dass man die bei der Verseifung entstehenden Alkohole zuerst mit Phthalsäure-anhydrid behandelt, wodurch die primären und sekundären Alkohole von dem tertiären Linalool abgetrennt werden. Das Gemisch der über die Phthalestersäuren regenerierten primären und sekundären Alkohole wird dann der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Das Lavandulol besitzt den Sdp. 94—95° (12 mm) und befindet sich somit in den zuerst übergehenden Anteilen des Monoterpenalkoholgemisches. Die andern im Lavendelöl ebenfalls in Form von Estern vorkommenden primären Monoterpenalkohole Geraniol, Nerol und Citronellol sieden 10—15° höher als Lavandulol. Hat man grössere Substanzmengen zur Verfügung, so gelingt es bei mehrmaligem Durchfraktionieren, fast reines Lavandulol zu erhalten, bei kleinen Mengen wird es zum mindesten stark angereichert. Zuletzt wird über das Allophanat (Smp. 117—118°) gereinigt.

Viel schwieriger gestaltet sich die Abtrennung des Lavandulols aus dem Gemisch der in freier Form im Lavendelöl vorkommenden Alkohole. Ausser dem Geraniol, Nerol und Citronellol sind hier neben dem Lavandulol noch grössere Mengen Borneol vorhanden. Die

Hauptmenge davon kann durch Ausfrieren entfernt werden, es bleiben jedoch in dem flüssigen Anteil noch grosse Mengen gelöst. Der Siedepunkt des Borneols liegt nur um 3—4° höher als derjenige des Lavandulols, so dass die fraktionierte Destillation nicht zum Ziel führt, zumal ein genügend langsames Destillieren nicht möglich ist, weil das Borneol zu leicht erstarrt. Eine Trennung mit Phthalsäureanhydrid kommt ebenfalls nicht in Frage, da die Hydroxylgruppe im Borneol trotz ihres sekundären Charakters fast ebenso leicht reagiert wie die primäre des Lavandulols. Es gelingt jedoch mit Hilfe des Allophanates, das Lavandulol, wenn auch vielleicht nicht in ganz reiner Form und nur unter bedeutenden Verlusten, vom Borneol abzutrennen, da sich Bornyl-allophanat durch grössere Löslichkeit auszeichnet. Das so erhaltene schwerer lösliche Lavandulyl-allophanat zeigte allerdings auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nie einen über 113—115° liegenden Schmelzpunkt. Will man dagegen in diesen Fraktionen des Destillates das Borneol nachweisen, so eignet sich dazu das Phenylurethan. Das nicht krystallisierbare Lavandulyl-phenylurethan bleibt dann gelöst in der Mutterlauge, während das Derivat des Borneols auskrystallisiert. Das Mengenverhältnis von Lavandulol (bzw. anderen doppelt ungesättigten isomeren Alkoholen) und dem gesättigten Borneol kann natürlich leicht nach der bei der Hydrierung aufgenommenen Wasserstoffmenge ermittelt werden. Wird eine solche hydrierte Fraktion ins Allophanat verwandelt, so sind jetzt die Löslichkeitsverhältnisse umgekehrt wie vor der Hydrierung: das Bornyl-allophanat krystallisiert aus und das sehr leicht lösliche Derivat des Tetrahydro-lavandulols bleibt in der Mutterlauge. Das gleiche ist der Fall mit einigen andern Derivaten, deren Verwendung für die Trennung versucht wurde (Anthrachinon- β -carbonester, Brenztraubensäure-ester-semicarbazon).

Da wir vorläufig nur die geruchlich interessanteren, über 100° (11 mm) siedenden Teile des Lavendelöls untersucht haben, vermögen wir den Prozentgehalt an dem neuen Alkohol nicht genau anzugeben. In den von uns untersuchten Anteilen befindet sich nur ca. 1⁰/₁₀₀ an Lavandulol. In den tiefer siedenden, bisher von uns nicht untersuchten Fraktionen sind natürlich grössere Quantitäten, wahrscheinlich ein Mehrfaches der von uns isolierten Menge an Lavandulol vorhanden. Die Gesamtmenge dürfte aber auch so unter 1% liegen.

Die Daten reinsten Lavandulols sind folgende: Sdp. (13 mm) 94—95°; $d_4^{17} = 0,8785$; $n_D^{17} = 1,4683$; $\alpha_D^{16} = -10,20^\circ$.

Das Lavandulol sieht in mancher Hinsicht dem Geraniol sehr ähnlich. Geruchlich sind die beiden Alkohole nahe verwandt, das Lavandulol besitzt jedoch eine etwas krautigere Nuance. Stark verschieden sind dagegen ihre Essigsäure-ester; das Lavandulyl-acetat gleicht im Geruch viel mehr dem Acetat des Linalools als demjenigen

des Geraniols, es ist aber bedeutend feiner als jenes. Zufälligerweise sind die Schmelzpunkte der beiden am leichtesten darstellbaren kristallisierten Derivate des Lavandulols, d. h. des Allophanats (117 bis 118°) und des 3,5-Dinitrobenzoats (59—60°) fast gleich wie diejenigen der entsprechenden Derivate des Geraniols¹⁾; beide ergeben jedoch bei der Mischprobe Schmelzpunktserniedrigungen von mindestens 20°.

In Dichte und Refraktion²⁾ sind die beiden Alkohole nur wenig verschieden. In andern Eigenschaften treten jedoch grössere Unterschiede auf. Der neue Alkohol ist optisch aktiv, siedet 16° tiefer als Geraniol, gibt mit Calciumchlorid keine kristallisierte Additionsverbindung und ist gegenüber Phthalsäure-anhydrid bei 200° beständig, d. h. geht dabei lediglich in die Phthalestersäure über, während Geraniol unter Wasserabspaltung quantitativ zerstört wird.

Die Hauptmenge des Lavandulyl-allophanats besitzt jeweils den Smp. 117—118°. Wenn nur kleine Mengen Substanz zur Verfügung stehen, ist kaum ein höherer Schmelzpunkt erreichbar; bei der Verarbeitung grösserer Mengen kann man jedoch Anteile vom höchsten konstanten Smp. 119—120° abtrennen. In den Mutterlaugen sind immer tiefer schmelzende Präparate vorhanden. Solche vom Smp. 110—112° geben ebenfalls auf die gleiche Bruttoformel stimmende Analysenwerte. Das optische Drehvermögen der verschiedenen schmelzenden Allophanate bzw. der aus ihnen regenerierten Alkohole ist nur wenig verschieden. Die aus den Präparaten vom Smp. 117—118° wie aus den tiefer schmelzenden Anteilen (110—112°) regenerierten Alkohole geben beim Erwärmen mit Eisessig alle das gleiche Produkt, dessen Allophanat bei 119—120° schmilzt und das sich mit dem erwähnten, direkt erhaltenen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt als identisch erweist. Wir vermuten, es handle sich hier um den Übergang der beigemengten Limonen- in die gegen Eisessig stabilere Ter-

¹⁾ Aus Geraniol, das wir aus dem gleichen Lavendelöl isoliert und über die Calciumchloridverbindung gereinigt hatten, erhielten wir z. B. zwei Allophanatpräparate mit bei 116—117° bzw. 118—119° liegenden Schmelzpunkten. Beide waren analysenrein. Bei einem Allophanat eines von der Firma *Firmenich* in Genf stammenden Geraniols konnten wir den Smp. bis 120—121° steigern; allerdings wurden hier etwas grössere Mengen verarbeitet. Auch der Smp. 59—60° des Geranyl-3,5-dinitrobenzoates kann noch etwas (bis 62°) gesteigert werden. Das gleiche ist aber auch der Fall für die Derivate des Lavandulols. Auch hier konnte ein Allophanat vom Smp. 120° gewonnen werden und ebenso könnte bestimmt bei Verarbeitung etwas grösserer Mengen der Schmelzpunkt des Dinitrobenzoats noch gesteigert werden.

²⁾ Die Daten von Geraniol, das aus dem gleichen Lavendelöl stammte und über die Calciumchloridverbindung gereinigt wurde, sind:

$$d_4^{17} = 0,8832; n_D^{17} = 1,4774; M_D \text{ gef.} = 49,32 \text{ (Ber. 48,97)}$$

Ein anderes Geraniolpräparat, welches über das höchst schmelzende Allophanat (120—121°) regeneriert war, zeigte:

$$d_4^{17} = 0,8805; n_D^{17} = 1,4754; M_D \text{ gef.} = 49,33$$

pinolen-Form¹). Die Allophanate der verschiedenen Schmelzpunkte würden dann verschiedene Proportionen der beiden Formen enthalten.

Bei der Hydrierung mit Platinoxid in Essigester wurden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und die Tetrahydroverbindung gab ein Allophanat vom Smp. 101—102°. Die Dihydroverbindung wurde nur bei einem Versuch zufällig erhalten, als man in Essigester mit einem besonders schlechten Katalysator hydrierte. Dieses Dihydro-lavandulol wäre für Abbauprobungen wertvoll gewesen, es gelang jedoch nicht, den Versuch zu reproduzieren. Auch bei Verwendung anderer Katalysatoren konnte die Hydrierung nie so geleitet werden, dass sie nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand hätte gebracht werden können.

Das Lavandulol widersetzt sich der Chlorierung mit Thionylchlorid²); es liefert bei dieser Behandlung einen Schwefligsäure-ester, aus dem der Alkohol mit unveränderten physikalischen Daten regeneriert werden kann.

Abbauprobungen am Lavandulol mit Ozon sowie mit Kaliumpermanganat gaben keine für die Konstitutionsaufklärung wichtigen Resultate. Man erhielt dabei nur Aceton, Formaldehyd, Oxalsäure und ein untrennbares Gemisch höherer Spaltstücke. Es ist bekannt, dass der Abbau verhältnismässig einfacher Terpenverbindungen oft Schwierigkeiten verursacht. So konnte z. B. Linalool³) nie zu einer Verbindung oxydativ abgebaut werden, aus deren Bau sich die Konstitution mit Sicherheit ergeben hätte.

Der tiefe Siedepunkt des Lavandulols lässt auf alle Fälle den sichern Schluss zu, dass es eine stärker verzweigte Kohlenstoffkette als Geraniol aufweisen muss.

Ein solches stärker verzweigtes Geraniol-Isomeres vom Sdp. 95° (12 mm) war schon vor ungefähr 20 Jahren von *Ruzicka* und *Roethlisberger*⁴) erhalten worden. Die Autoren hatten Methylheptanon (I) in Gegenwart von Bariumhydroxid mit Formaldehyd kondensiert, um darauf durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und durch Wasserabspaltung aus dem erhaltenen Glykol zu Geraniol zu gelangen⁵). Der Formaldehyd hatte sich dabei aber statt an der Methyl- zum grössten Teil an der α -ständigen Methylengruppe

¹) Nach *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. 1, S. 445, zeigt das Allophanat von Citronellol (Limonenform) den Smp. 104—105°, das von Rhodinol (Terpinolenform) 111,6°.

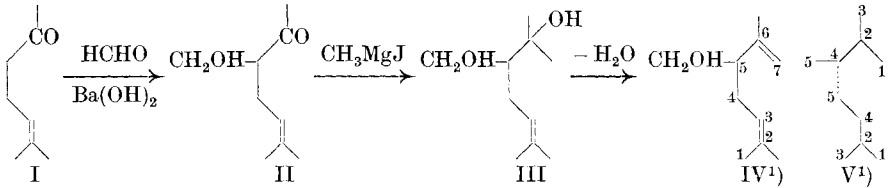
²) Das Lavandulol gleicht in dieser Beziehung dem Citronellol, das auf diese Art auch nicht chloriert werden kann.

³) *Harries* und *Comburg*, vgl. Diss. *Comburg*, Kiel 1913, cit. bei *L. Ruzicka*, Helv. **6**, 486 (1923).

⁴) Die erwähnte Arbeit wurde 1922 ausgeführt, publiziert jedoch erst 1935, Helv. **18**, 439.

⁵) Das Ziel dieser Arbeit war, die Reaktion auf die Sesquiterpenreihe zu übertragen, d. h. zu einer Farnesolsynthese zu verwenden.

angelagert, und es wurde ein Alkohol erhalten, der gut 15° tiefer siedete als Geraniol. Die Reaktion war also nach folgendem Schema verlaufen:



Nach der früher herrschenden Ansicht über den Mechanismus der gegenseitigen Umwandlung von Geraniol und Linalool²⁾ betrachteten *Ruzicka* und *Roethlisberger* den Alkohol (IV) als α, β -ungesättigt. Heute wissen wir, dass er die eine der beiden Doppelbindungen in β, γ -Stellung zur Hydroxylgruppe tragen muss. Bei der Abspaltung von 1 Mol Wasser aus 1,3-Glykolen bilden sich nämlich ausschliesslich β, γ -ungesättigte Alkohole. *Pfau* und *Plattner*³⁾ haben zum erstenmal diese Gesetzmässigkeit als Regel klar ausgesprochen und wir konnten ihre Richtigkeit im Verlaufe unserer Untersuchungen bestätigen⁴⁾.

Von dem Alkohol (IV), der ein unregelmässiges Isoprenskelett (V) besitzt, war noch eine kleine Menge vorhanden⁵⁾. Das daraus hergestellte Allophanat schmolz bei 113—114° und gab mit demjenigen des Lavandulols vom Smp. 117—118°, sowie mit einem solchen vom Smp. 115—116° bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung. Die bei 59—60° bzw. 65—67° schmelzenden 3,5-Dinitrobenzoate von Lavandulol und dem Alkohol von *Ruzicka* und *Roethlisberger* gaben ebenfalls keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dass die Allophanate und Dinitrobenzoate nahe beieinanderliegende Schmelzpunkte aufweisen, ist ein glücklicher Zufall. Wenn auch die beiden Alkohole wirklich gleiche Konstitution besitzen sollten, brauchen die Derivate nicht unbedingt gleiche Schmelzpunkte zu besitzen, da das Lavandulol optisch aktiv ist, während der synthetische Alkohol ein Racemat darstellt. Die ebenfalls gut kristallisierenden Anthrachinon- β -carbonester zeigen z. B. einen Schmelzpunktsunterschied von 37° (Lavandulol 62—63°, synthetischer Alkohol 99—100°). Ein Vergleich auf Grund einer Mischprobe ist in letzterem Falle natürlich ausgeschlossen.

¹⁾ Formel IV ist mit der in der Nomenklatur aliphatischer Verbindungen üblichen Numerierung wiedergegeben, d. h. die Zahlen beziehen sich auf die Kohlenstoffatome der längsten vorhandenen Kette, während die Kohlenstoffatome der Seitenketten unnumeriert bleiben.

Die Zahlen im Skelettschema V bedeuten dagegen etwas ganz anderes: sie beziehen sich hier auf die sämtlichen Kohlenstoffatome der beiden Isoprenreste.

²⁾ Vgl. z. Z. *Semmler*, Die ätherischen Öle, 1906, Bd. 1, S. 464.

³⁾ *Helv.* **15**, 1250 (1932).

⁴⁾ Vgl. eine spätere Abhandlung.

⁵⁾ Wir verdanken Herrn Prof. *Ruzicka* die Überlassung des Präparates.

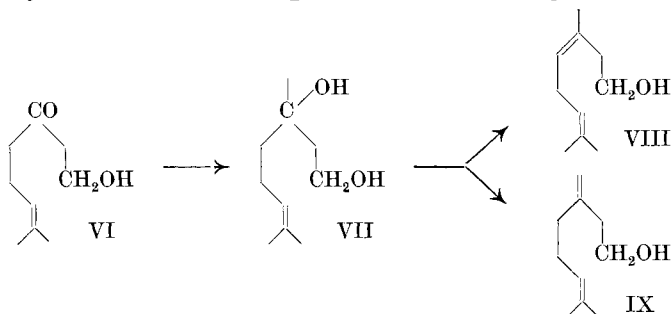
Die Allophanate der beiden Tetrahydro-alkohole geben bei der Mischprobe ebenfalls keine Schmelzpunktserniedrigung. Doch liegen auch hier die Schmelzpunkte um 10⁰ auseinander (natürliche optisch aktive Verbindung 101—102⁰, synthetisches Produkt 91—92⁰), und es ist deshalb auf die Mischprobe kein grosser Wert zu legen.

In Dichte und Refraktion zeigen die beiden Alkohole kleine Abweichungen.

natürlicher Alkohol: $d_4^{17} = 0,8785$; $n_D^{17} = 1,4683$

synthetischer Alkohol: $d_4^{17} = 0,8837$; $n_D^{17} = 1,4711$

Da cis,trans-Isomerie bei der Verbindung IV ausgeschlossen ist, muss man sich die Divergenz anders erklären. Bei der Reaktion mit Formaldehyd und Methyl-heptenon tritt zu einem gewissen Betrag auch Kondensation an der Methylgruppe ein, was zum Keto-alkohol (VI) führt. Bei der Umsetzung mit Methyl-Magnesiumjodid bildet sich daraus das Glykol (VII), welches bei der Wasserabspaltung die beiden isomeren β,γ -ungesättigten Terpenalkohole (VIII und IX) liefern kann. Dem synthetischen Produkt von *Ruzicka* und *Roethlisberger* sind also wahrscheinlich noch etwas von diesen Isomeren beigemischt, die sich weder bei der fraktionierten Destillation der Alkohole selbst, noch bei der Krystallisation der Allophanester vollständig entfernen lassen.



Wir haben die Synthese von *Ruzicka* und *Roethlisberger* wiederholt und am Schluss besonders sorgfältig fraktioniert. Wir fanden für den so gereinigten Alkohol eine noch etwas höhere Dichte, $d_4^{17} = 0,8870$, als die erwähnten Autoren.

Zwischen dem Alkohol von *Ruzicka* und *Roethlisberger* und dem Lavandulol schien, trotz den kleinen Dichteunterschieden, eine nahe Verwandtschaft zu bestehen. Die Mischproben ihrer Derivate machten sogar eine Identität wahrscheinlich. Überdies schien uns ein Kohlenstoffgerüst, wie es der Alkohol von *Ruzicka* und *Roethlisberger* besitzt, für das Lavandulol auf Grund einer einfachen theoretischen Überlegung, von der in der nächsten Abhandlung die Rede sein wird¹⁾, als besonders wahrscheinlich.

¹⁾ Siehe das letzte Kapitel: „Über unregelmässige Isoprenketten“ der nächsten Abhandlung von *H. Schinz* und *J.-P. Bourquin*.

Dem Identitätsbeweis auf Grund der Mischproben haftete vor allem deshalb eine Unsicherheit an, weil es sich hier um den Vergleich einer optisch aktiven Verbindung mit einem Racemat handelte. Die Spaltung der racemischen Verbindung in ihre optisch aktiven Komponenten schien uns, abgesehen von der mühsamen Arbeit, wenig verlockend, weil der Alkohol noch Isomere enthielt. Es ist uns jedoch gelungen, die Konstitution des Lavandulols auf andere Art aufzuklären, wie in der nächsten Abhandlung beschrieben wird. Durch Verschieben der zur Hydroxylgruppe β, γ -ständigen Doppelbindung in die α, β -Stellung haben wir das Asymmetriezentrum bei Kohlenstoffatom 5 aufgehoben. Das so erhaltene optisch inaktive Isomere erwies sich als identisch mit einem synthetisch hergestellten Präparat des α, β -ungesättigten Alkohols.

Der Firma *Firmenich & Co.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Isolierung des Lavandulols aus Lavendelöl durch Verseifung der Ester.

Gruppentrennung.

Aus 4,5 kg französischem Lavendelöl wurde zuerst die geringe Menge freier Säuren und Phenole durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge abgetrennt. Darauf wurde das Öl im Vakuum (z. T. zweimal) fraktioniert. Man erhielt folgende Fraktionen:

1) unter 70° (11 mm)	130 g
2) 70—95°	2960 g
3) 95—100°	840 g
4) 100—110°	72 g
5) 75—95° (0,2 mm)	260,5 g
6) 95—125°	38,3 g
Rückstand	106 g

Die Fraktionen 5 und 6 (zusammen 298,8 g) wurden mit *Girard*-Reagens T behandelt und man erhielt 287 g aldehyd- und ketonfreies Öl. Mit Phthalsäure-anhydrid wurden dann die primären und sekundären Alkohole entfernt, wobei 260 g nicht reagierendes Öl zurückblieb. Der Rest der sekundären und die tertiären freien Alkohole wurden darauf mit Triäthylborat abgetrennt. Das nicht Reagierende (194 g) wurde dann verseift, und die gesamten, bei der Verseifung entstandenen Alkohole mit Borsäure-triäthylester abgetrennt, wobei man 60,7 g erhielt. Davon siedeten ca. 10 g unter 90° (11 mm), die aus fast reinem Linalool bestanden. Die höher siedenden Alkoholfraktionen wurden dann mit Phthalsäure-anhydrid behandelt und die nach der Verseifung der Phthalestersäuren erhaltenen primären Al-

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

kohole im Vakuum fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1) 98—102° (11 mm)	7,7 g
2) 102—108°	8,6 g
3) 108—115°	20,0 g
4) 115—130°	1,3 g
5) 130° (11 mm)—125° (0,2 mm)	2,0 g

Fraktion 1) ergab bei dreimaligem Durchfraktionieren im *Widmer*-Kolben 2,6 g einer Fraktion vom Sdp. 93—97° (11 mm) und 5,0 g vom Sdp. 97—102°.

Isolierung des Lavandulols aus der Verseifung der Ester.

Fraktion 93—97° (11 mm). 0,3 g dieser bei der Verseifung der Ester erhaltenen Alkoholfraktion wurden über Nacht bei Zimmertemperatur mit 6 cm³ einer 25—30-proz. absolut-ätherischen Lösung von Cyansäure (erhalten durch Depolymerisieren von Cyanursäure) stehen gelassen. Am Morgen wurde vom ausgefallenen Niederschlag abgenutscht und dieser darauf mit Benzol ausgekocht, in dem die Polymeren der Cyansäure, d. h. Cyanursäure und Cyamelid ganz unlöslich sind. Die Benzollösung hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand; in dem Niederschlag war demnach kein Allophanat vorhanden. Das Ätherfiltrat wurde mit Wasser und Sodalösung neutral gewaschen und nach Verdunsten des Lösungsmittels das Rohallophanat in festem Zustande erhalten. Da es noch leicht klebrig war, wurde es mit Pentan kalt digeriert, wobei 50 mg extrahiert wurden. Die in Pentan unlöslichen Krystalle wurden in Benzol heiss gelöst, nochmals filtriert, die Lösung dann stark eingeeengt und noch in heissem Zustande mit Cyclohexan und ganz wenig Pentan versetzt. Das Allophanat fiel in farblosen Krystallen aus, die jedoch immer noch etwas klebrige Beschaffenheit zeigten. Durch weitere Reinigung, zuerst aus einem Gemisch von Cyclohexan und ganz wenig Äther und hierauf aus einem solchen von Essigester und Cyclohexan erhielt man 0,1 g des Allophanesters in Form sehr feiner Blättchen vom Smp. 117—118°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus einem Gemisch von Cyclohexan mit wenig Essigester umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt nicht mehr stieg. Bei der Mischprobe mit einem bei 118—119° schmelzenden, selbst dargestellten Präparat von Geranylallophanat, wurde eine Schmelzpunktserniedrigung von 20° beobachtet.

3,979 mg Subst. gaben 8,76 mg CO₂ und 2,98 mg H₂O

2,438 mg Subst. gaben 0,255 cm³ N₂ (22°, 716 mm)

C₁₂H₂₀O₃N₂ Ber. C 60,00 H 8,40 N 11,65%
(aus C₁₀H₁₈O) Gef. „ 60,04 „ 8,38 „ 11,40%

$[\alpha]_D^{20} = -8,5^\circ$ (in 4-proz. methylalkoholischer Lösung)

Die von dieser Fraktion 93—97° (11 mm) übrig bleibenden 2,3 g Alkohol wurden mit 35 cm³ konz. ätherischer Cyansäurelösung 12 Stunden bei 0° und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen ge-

lassen und wie oben aufgearbeitet. Beim Digerieren mit Pentan konnte man 0,5 g Schmieren abtrennen, die wohl grösstenteils aus Urethan bestanden, das sich neben dem Allophanat immer in kleinen Mengen bildet. Beim Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Essigester-Gemisch wurden 1,6 g Allophanat vom Smp. 112—114° erhalten. Bei zweimaligem Umkrystallisieren stieg der Smp. auf 115—116° und beim drittenmal auf 116—117°. Die Menge betrug dann noch 1,2 g. Das Produkt aus der unreinsten Mutterlauge war vollständig schmierig, das aus der zweiten bestand aus mit wenig Schmieren durchsetzten Krystallen. Aus der reinsten Mutterlauge gewann man dagegen ein vollständig schmierenfrees Produkt, das bei mehrmaligem Umkrystallisieren 0,3 g eines schönen, körnigen Pulvers vom Smp. 110—111° lieferte.

3,745 mg Subst. gaben 8,208 mg CO₂ und 2,820 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₃N₂ Ber. C 60,00 H 8,40%

Gef. „ 59,77 „ 8,43%

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7^{\circ}$; (in 4-proz. methylalkoholischer Lösung)

Fraktion 97—102° (11 mm). Diese Fraktion enthielt neben Lavandulol bereits grössere Mengen höher siedender isomerer Alkohole (Citronellol, Nerol und wenig Geraniol). Die Verarbeitung gestaltete sich deshalb etwas schwieriger. 5 g Öl wurden mit 65 cm³ ätherischer Cyansäurelösung behandelt. Das Rohprodukt aus dem Äther war gelatinös und beim Digerieren mit Petroläther bildete sich eine unfiltrierbare Gallerte. Deshalb lässt man besser aus einem Gemisch von Essigester und Cyclohexan im Verhältnis 1 : 5 langsam eindunsten. Das erhaltene Produkt war zwar immer noch gelatineartig, liess sich aber trotzdem ziemlich gut filtrieren. Das so abgetrennte, feste Produkt bestand aus einem klebrigen Klumpen und zeigte nach Verdunsten des anhaftenden Lösungsmittels einen unscharfen, bei ca. 108° liegenden Schmelzpunkt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Essigester erhielt man 1,1 g Blätter vom Smp. 116—117°, die sich mit dem gleich hoch schmelzenden Präparat aus der Fraktion vom Sdp. 94—97° (11 mm) als identisch erwiesen. Bei der Mischprobe mit Geranyl-allophanat wurde auch hier eine Schmelzpunktserniedrigung von 20° beobachtet. Aus der reinsten Mutterlauge erhielt man ein krystallisiertes Produkt, das nach weiterer Reinigung aus wässrigem Methylalkohol bei 110—112° schmolz. Aus den unreinen Mutterlaugen wurden nur Gallerten erhalten. Aus Cyclohexan-Essigester gelingt es nicht, diese umzukrystallisieren, wchl aber aus wässrigem Methylalkohol; man konnte auf diese Weise noch grössere Mengen sehr unscharf bei ca. 80° schmelzender Krystalle erhalten, die allerdings etwas klebrig waren und aus Gemischen bestanden.

Verseifung des Allophanats. 1,15 g Allophanat vom Smp. 116—117°, die aus der Fraktion vom Sdp. 94—97° (11 mm) stammten, wurden während einer Viertelstunde mit 10 cm³ 10-proz. wässriger Natronlauge am kochenden Wasserbad (Steigrohr) erhitzt. Man nahm in Petroläther auf und schüttelte mit Wasser nach. Aus der Lösung wurden nach Abdestillieren des Petroläthers mit einer Kolonne 0,61 g des konstant bei 94—95° (13 mm) siedenden Alkohols gewonnen.

$d_4^{17,5} = 0,8742$; $n_{\text{D}}^{17,5} = 1,4662$; $\alpha_{\text{D}}^{19} = -10,2^{\circ}$

M_{D} Ber. für C₁₀H₁₈O $|\bar{z}| = 48,97$ Gef. 48,85

1,1 g Allophanat vom Smp. 116—117° aus der Fraktion vom Sdp. 97—102° (11 mm) gab auf gleiche Weise 0,62 g destillierten Alkohol vom Sdp. 94—95° (13 mm).

B. Modifizierte Aufarbeitung von Lavendelöl und Isolierung des Lavandulols durch Verseifung der Ester.

Gruppentrennung und weitgehende Anreicherung des Lavandulols.

38,5 kg des gleichen französischen Lavendelöls wurden direkt im Vakuum destilliert und nur die über 100° (11 mm) siedenden, 5,4 kg betragenden Anteile zur Untersuchung verwendet¹⁾. Aus diesen erhielt man nach Abtrennung der Aldehyde, Ketone und freien Alkohole einen von 90—105° (11 mm) siedenden und 852 g betragenden Anteil, der noch Ester, Kohlenwasserstoffe und Oxyde enthielt. Er wurde verseift und darauf aus dem Neutralteil durch Behandeln mit Phthalsäure-anhydrid die primären und sekundären Alkohole abgetrennt. Das nach Absaugen ca. 85 g betragende Alkoholgemisch gab bei der fraktionierten Destillation im *Widmer*-Kolben (12 mm):

1) 65—89°	1,6 g
2) (89)92—96° (hauptsächlich 94—96°)	32,7 g; $[\alpha]_D = -9,6^\circ$; $d_4^{17} 0,8806$
3) 96—100°	19,5 g; $\alpha_D = -7,56^\circ$
4) 100—105°	12 g; $\alpha_D = -4,24^\circ$
5) 105—110°	16,8 g; $\alpha_D = 0$
Rückstand	2 g

Isolierung des Lavandulols aus der Verseifung der Ester.

Fraktion 2 besteht, nach dem optischen Drehvermögen zu schließen, zum grössten Teil aus Lavandulol. Von dieser Fraktion wurden 8 g als Vorversuch mit überschüssiger ätherischer Cyansäurelösung ins Allophanat verwandelt und beim Umkrystallisieren erhalten:

1) Smp. 117—118°	3,1 g
2) 110—111°	3,3 g
3) unter 110°	1,5 g
4) Petrolätherlösliches ca.	4 g

Nachdem von dieser Fraktion 2 vom Sdp. 92—96° (11 mm) weitere 11,2 g für eine Acetylierung verbraucht worden waren, wurden die 13,4 g des noch übrigbleibenden Öls, zusammen mit den anschließenden Fraktionen 3 und 4, nochmals einer fraktionierten Destillation unterworfen.

1a) 92—96°	8,0 g; $\alpha_D = -10,04^\circ$
2a) 96—98°	13,6 g; $\alpha_D = -10,0^\circ$
3a) 98—100°	6,8 g; $\alpha_D = -6,2^\circ$
4a) 100—105°	13,9 g

Die Fraktionen 1a) und 2a) bestanden der Drehung nach aus fast reinem Lavandulol und wurden ins Allophanat verwandelt. Die aus der Ansatzlösung ausgefallene Krystallmasse wurde abgenutscht, an der Luft liegen gelassen, bis der Geruch nach Cyansäure verschwunden war und dann mit Benzol ausgekocht. Beim Konzentrieren und Ste-

¹⁾ Diese Destillation wurde in der Fabrik *Firmenich & Co.* in Genf ausgeführt.

henlassen der Benzollösung erhielt man sofort ein Allophanat vom Smp. 117—118° in beträchtlicher Menge, aus 1a) 5,3 g, aus 2a) 13,5 g. Das Ätherfiltrat vom Ansatz wurde durch Ausschütteln mit Wasser und Sodalösung von Cyansäure befreit und man erhielt daraus, ebenso wie auch aus der Benzolmutterlauge, unreinere Anteile, die beim Digerieren mit Petroläther (aus 1a) und 2a) zusammen) 10 g an dieses Lösungsmittel abgaben. Ungelöst blieben krystallisierte Anteile vom Smp. ca. 105—112° (aus 1a) bzw. 2a) je ca. 3 g). Bei mehrmaligem weiterem Umkrystallisieren der tiefer schmelzenden Präparate, wobei dem Benzol etwas Essigester zugesetzt wurde, gewann man weitere 4,3 g Produkt vom Smp. 117—118°, daneben 2,3 g vom Smp. 115—116°, 1,2 g vom Smp. 110—113°, 1,8 g vom Smp. ca. 90° und 2 g Schmierien.

Lavandulyl-acetat.

11,2 g der Fraktion 2 (von der ersten Destillation) wurden in absolut-ätherischer Lösung mit 6,3 g Acetylchlorid in Gegenwart von 7 g absolutem Pyridin durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen am Wasserbad acetyliert. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Acetat zeigte den Sdp. 98—100° (11 mm). Zur Abtrennung unveresterten Alkohols wurde während $\frac{1}{4}$ Stunde mit Triäthylborat (Ölbad 130°) behandelt, wobei ca. $\frac{1}{2}$ g nicht destillierbarer Borester erhalten wurde. Das nunmehr von nichtacetyliertem Alkohol befreite Acetat wurde von noch anhaftendem Triäthylborat durch Schütteln mit Wasser auf der Maschine befreit und darauf im Hochvakuum destilliert. Nach Abtrennen von 1 g unreinem Vorlauf wurden 9 g von 61—63° (0,3 mm) konstant siedendes Acetat erhalten. Geruchlich erinnert dieses Produkt viel mehr an Linalyl- als an Geranyl-acetat; die Nuance ist jedoch feiner.

Verseifung des Allophanats.

10,1 g Allophanat vom Smp. 117—118° wurden unter öfterm Umschütteln mit 100 cm³ 2-n. wässriger Natronlauge (einem ca. 4-fachen Überschuss entsprechend) 1 Stunde am kochenden Wasserbad erhitzt, das Öl in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Der vom Lösungsmittel befreite, rohe Alkohol schied über Nacht eine kleine Menge nadeliger Krystalle von unverseiftem Allophanat ab. Man versetzte mit Petroläther, kühlte auf — 20° ab und erhielt darauf beim Filtrieren 0,25 g schöner, bei 118—119° schmelzender Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus Essigester und wenig Cyclohexan stieg der Smp. auf 119—120°. Bei weiterem Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Der Alkohol aus der Petrolätherlösung zeigte bei langsamer Destillation im *Widmer*-Kolben den Sdp. 94—95° (13 mm). Man erhielt 5,8 g Destillat und 0,3 g Rückstand.

$$d_4^{17} = 0,8785; n_D^{17} = 1,4683; \alpha_D^{16} = -10,20$$

$$M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{18}O \overline{z} = 48,97 \text{ Gef. } 48,80$$

3,750 mg Subst. gaben 10,701 mg CO₂ und 3,988 mg H₂O

$$C_{10}H_{18}O \text{ Ber. C } 77,86 \text{ H } 11,76\%$$

$$\text{Gef. ,, } 77,87 \text{ ,, } 11,90\%$$

Die 1,2 g Allophanat vom Smp. 110—113° wurden mit 5 cm³ 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge verseift. Der Alkohol siedete ebenfalls bei 95° (13 mm) und zeigte folgende Daten:

$$d_4^{17} = 0,8794; n_D^{17} = 1,4690; \alpha_D = -9,75$$

$$M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{18}O \overline{z} = 48,97 \text{ Gef. } 48,81$$

C. Andere Derivate und Umsetzungen des Lavandulols.

Andere Derivate.

3,5-Dinitrobenzoat. Der über das Allophanat vom Smp. 117—118° regenerierte reine Alkohol gab mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in absoluter Benzollösung mit Pyridinzusatz einen Ester, der schon im Rohzustand nach blossem Absaugen des Lösungsmittels in zu Rosetten gruppierten Krystallen erhalten wurde. Nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther lag der Smp. bei 59—60°. Die Mischprobe mit einem Präparat von Geranyl-dinitrobenzoat von genau gleichem Schmelzpunkt schmolz bei 40—44°. Das Derivat des Lavandulols färbt sich schon nach wenigen Tagen am Licht an der Oberfläche dunkel, während dasjenige des Geraniols sich jahrelang fast unverändert aufbewahren lässt.

Phenylurethan. Dieses Derivat war auch bei -15° und bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht zur Krystallisation zu bringen.

Anthrachinon- β -carbonester. Der aus einem Allophanatpräparat vom Smp. 113—116° regenerierte Alkohol gab mit Anthrachinon- β -carbonsäurechlorid einen Ester, der im Rohzustand schmieriges Aussehen zeigte. Aus einem Gemisch von Cyclohexan, Hexan und ganz wenig Petroläther erhielt man innert 12 Stunden bei -20° Nadeln vom Smp. 62—63°.

Verhalten gegenüber Calciumchlorid und Phthalsäureanhydrid.

Calciumchlorid. 1 g Alkohol (über Allophanat vom Smp. 117—118° regeneriert) wurde mit 2,5 g frisch getrocknetem Calciumchloridpulver 5mal 24 Stunden im Exsikkator stehen gelassen. Man digerierte mit trockenem Petroläther, filtrierte auf der Nutsche und wusch gut mit Petroläther nach. Die gesamte Substanz gewann man aus dem Filtrat zurück.

Phthalsäure-anhydrid bei 200°. 0,4 g Alkohol wurden mit 1 g Phthalsäureanhydrid im Ölbad auf 180° erhitzt. Während 15 Minuten steigerte man die Temperatur langsam auf 200° und hielt noch $\frac{1}{4}$ Stunde bei der gleichen Temperatur. Eine Wasserabspaltung war nicht zu bemerken und der Alkohol wurde annähernd quantitativ über die Phthalestersäure zurückgewonnen.

Isomerisierung des Lavandulols mit Eisessig¹⁾.

0,5 g Alkohol aus einem Allophanat vom Smp. 116—117° wurden mit 1 cm³ Eisessig 12 Stunden am kochenden Wasserbad erhitzt. Um von Kohlenwasserstoff abzutrennen, der sich bei der langdauernden Behandlung gebildet hatte, wurde über die Phthalestersäure nach der Pyridinmethode getrennt und 0,3 g bei 95° (11 mm) siedender Alkohol erhalten. Das daraus hergestellte Allophanat schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei 120°. Der Alkohol zeigte $\alpha_D = -9,76^\circ$.

0,6 g Alkohol, der aus einem Allophanatpräparat vom Smp. 110—113° gewonnen war, wurden während 30 Minuten auf die gleiche Weise behandelt. Das Isomerisierungsprodukt lieferte ein Allophanat, das wiederum schon nach einmaligem Umkrystallisieren den Smp. 120° zeigte und sich als identisch erwies mit dem in geringer Menge direkt aus einer grössern Menge Allophanat erhaltenen Produkte vom Smp. 119—120°.

Hydrierung des Lavandulols.

Mit einem schlechten Platinkatalysator. 273 mg Alkohol (aus einem Allophanat vom Smp. 116—117° regeneriert) werden mit 10 mg Platinoxid in 3 cm³ Essigester hydriert. In einer halben Stunde wurden 0,85 Mol Wasserstoff aufgenommen und nach zweimaligem Aktivieren langsam weitere 0,15 Mol. Jetzt wurde der Essigester abgedampft, durch Eisessig ersetzt, und die Hydrierung mit 20 mg frischem Katalysator fortgesetzt. Schon in $\frac{1}{4}$ Stunde wurde ein weiteres Mol Wasserstoff aufgenommen. Das erhaltene Produkt war gegen Tetranitromethan gesättigt und siedete bei 93—94° (12 mm). $\alpha_D^{20} = +12,84^\circ$. Man verwandelte ins Allophanat, das roh bei ca. 100° schmolz und nach Umkrystallisieren aus Cyclohexan in Form feiner, leicht verfilzender Nadeln vom Smp. 101—102° erhalten wurde. Zur Analyse wurde nochmals aus Cyclohexan, jedoch unter Zusatz von etwas Benzol, gereinigt, wobei mindestens $\frac{1}{3}$ der Substanz in der Mutterlauge gelassen wurde. Der Schmelzpunkt stieg jedoch nicht mehr. Dieses Allophanat ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als dasjenige des unhydrierten Lavandulols.

3,652 mg Subst. gaben 7,901 mg CO₂ und 3,260 mg H₂O

C₁₂H₂₄O₃N₂ (aus C₁₀H₂₂O) Ber. C 58,99 H 9,91%

Gef. „ 59,00 „ 9,99%

Mit Raney-Nickel. 0,2 g Alkohol werden in Feinspritzlösung mit 0,03 g frisch hergestelltem Raney-Nickel in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff waren etwa 3 Stunden nötig. Es trat jedoch kein deutlicher Knick in der Hydrierkuve auf, sondern die Wasserstoffaufnahme ging fast mit der gleichen Geschwindigkeit weiter und der Versuch, auf diese Weise Dihydro-lavandulol zu erhalten, musste aufgegeben werden.

Chlorierungsversuch²⁾.

Eine Lösung von 2,5 g Alkohol (aus Allophanat vom Smp. 116—117°) in 15 cm³ Petroläther wurde unter Eiskühlung mit 2,5 g Thionylchlorid in 10 cm³ Petroläther

¹⁾ Die Isomerisierungsversuche wurden von *J.-P. Bourquin* ausgeführt.

²⁾ Dieser Versuch wurde von *J.-P. Bourquin* ausgeführt.

tropfenweise versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde 1½ Stunden am Wasserbad erwärmt. Das bei der Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich jedoch als chlorfrei. Neben etwas Kohlenwasserstoff hatten sich bei der Reaktion nur Schwefligsäureester gebildet, aus denen der Alkohol durch Verseifung regeneriert wurde. Nach Reinigung über die Phthalestersäure zeigte er gegenüber dem Ausgangsmaterial nur eine kleine Änderung des optischen Drehungsvermögens, während Dichte und Refraktion gleich blieben.

Vor Behandlung: $d_4^{17,5}=0,8781$; $n_D^{17}=1,4683$; $\alpha_D^{20}=-10,2^{\circ}$

Nach Behandlung: $d_4^{17,5}=0,8784$; $n_D^{17}=1,4684$; $\alpha_D^{20}=-9,64^{\circ}$

D. Isolierung des Lavandulols aus den frei vorkommenden Alkoholen des Lavendelöls.

Arbeitsgang.

Zur Untersuchung wurden wiederum die 5,4 kg über 100° (11 mm) siedenden Anteile aus 38,5 kg französischen Lavendelöl benutzt. Nach der Behandlung des Öls mit *Girard*-Reagens T wurden die freien primären und sekundären Alkohole mit Phthalsäureanhydrid abgetrennt. Um sie möglichst rein zu erhalten, wurde die Phthalsäureanhydridbehandlung nochmals wiederholt. Zur Untersuchung wurden nur die tiefsiedenden alkoholischen Anteile vom Sdp. 93—105° (12 mm) verwendet, deren Menge ca. 20 g betrug. Diese Fraktion enthielt Borneol¹⁾, das sich beim Stehen abschied. Es wurde abgenutscht und die flüssigen Anteile dreimal hintereinander im *Widmer*-Kolben fraktioniert:

1) 90—95°	7,1 g
2) 95—98°	3,0 g
3) 98—100°	2,2 g
4) 100—105°	2,4 g

Nach jeder Destillation krystallisierte aus der tiefsten Fraktion wieder Borneol aus, das abgenutscht wurde. Seine Menge nahm aber jedesmal ab. Nach dem Geruch zu schliessen, enthielten die flüssigen Fraktionen auch jetzt noch Borneol in gelöstem Zustand.

Derivate von Fraktion 1) 90—95° (12 mm).

Allophanat. 0,3 g des Öls wurden ins Allophanat übergeführt und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet, wobei wenig petrolätherlösliche Teile abgetrennt wurden. Der in diesem Lösungsmittel unlösliche Anteil war flüssig und schied sich erst nach dreistündigem Stehen aus einem Gemisch von Äther und Pentan in Form körniger Krystalle ab, die nach Filtrieren und Auswaschen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch den Smp. ca. 110° zeigten. Dann wurde aus einem Gemisch von heissem Benzol und viel Cyclohexan gereinigt, woraus das Allophanat beim Abkühlen schnell in körnigen Krystallgebilden vom Smp. 110—112° (62 mg) erhalten wurde.

3,737 mg Subst. gaben 8,258 mg CO₂ und 2,807 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₃N₂ Ber. C 60,00 H 8,40%
Gef. „ 60,26 „ 8,41%

$[\alpha]_D^{20}=-7,0^{\circ}$; (in 4-proz. methylalkoholischer Lösung)

¹⁾ $[\alpha]_D^{21}=+19,9^{\circ}$; (in 4-proz. methylalkoholischer Lösung). Smp. 203—205°.

Der Mischschmelzpunkt mit einem bei der Esterverseifung erhaltenen Allophanatpräparat vom Smp. 110—111° gab keine Erniedrigung. Die Mischprobe mit einem ebensolchen Präparat vom Smp. 117—118° lag bei 114—116°, es tritt also auch hier keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Bei Verarbeitung einer etwas grössern Menge Öl konnte der Schmelzpunkt bis 113—115° gesteigert werden, wenn etwas verdünnter umkrystallisiert wurde. Bei der Spaltung von 0,75 g Allophanat vom Smp. 113—115° wurden 0,4 g Alkohol vom Sdp. 94° (11 mm) erhalten, der noch schwach nach Borneol roch. $\alpha_D^{22} = -8,66^\circ$.

Phenylurethan. 0,1 g Substanz wurden mit 0,9 g Phenylisocyanat eine Woche kalt stehen gelassen. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, von Diphenylharnstoff abfiltriert und der Rückstand der Ätherlösung mehrmals mit Petroläther tüchtig ausgekocht, wobei weitere Mengen des unlöslichen Diphenylharnstoffs abgetrennt werden konnten. Der schmierige Petrolätherextrakt schied beim langsamen Eindunsten aus wässriger Methylalkohollösung wenig Krystalle ab, die zur Abtrennung von Schmieren auf Ton gestrichen wurden. Man erhielt glänzende Blätter, die in Petroläther ziemlich leicht löslich waren. Sie wurden aus einem Gemisch von Aceton und 30—40 % Wasser umkrystallisiert. Man erhielt ca. 20 mg schöner Blätter vom Smp. 134—136°. Die Mischprobe mit dem entsprechenden selbst hergestellten Derivat von *d*-Borneol (das *d*-Borneol stammte aus dem gleichen Lavendelöl) vom Smp. 135—137° zeigte keine Erniedrigung.

Diphenylurethan. 0,3 g Substanz wurden mit 0,45 g Diphenylharnstoffchlorid und 0,4 g absolutem Pyridin 4 Stunden trocken am kochenden Wasserbad erwärmt. Es wurde mit Wasser, Äther und Weinsäurelösung aufgearbeitet, mit Sodalösung ausgeschüttelt und mit Wasserdampf destilliert, bis kein Diphenylamin mehr überging. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und aus der Ätherlösung mit 20-proz. ätherischer Schwefelsäure die letzten Reste von Diphenylamin ausgefällt. Die abgegossene ätherische Lösung schüttelte man mit Wasser und Sodalösung. Der Rückstand der Ätherlösung war schmierig und konnte auch bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel bei -10° nicht krystallisiert erhalten werden.

Hydrierung der Fraktion 1) vom Sdp. 90—95° (12 mm).

Mit Platinoxid in Essigester. 1 g Öl wurde mit 50 mg Platinoxid in Essigester hydriert. Im Verlauf von ca. $3\frac{1}{2}$ Stunden wurden 1,4 Mol Wasserstoff (für $C_{10}H_{18}O$ berechnet) aufgenommen, wobei zweimaliges Aktivieren nötig war. Das Hydrierungsprodukt war praktisch gegen Tetranitromethan gesättigt und zeigte den Sdp. 87—90° (12 mm). Das 0,95 g betragende Destillat wurde mit 2,2 g frisch destillierter Brenztraubensäure 2 Stunden im Ölbad von 110° erwärmt und bei der Aufarbeitung (Trennung in sauer und neutral) 1,1 g Brenztraubensäure-ester vom Sdp. 125° (12 mm) erhalten. Das daraus erhaltene Semicarbazon war schmierig und wurde deshalb mit

Äther, Wasser und Sodalösung aufgearbeitet. Dabei blieben 100 mg Krystalle vom Smp. 215° ungelöst. Weitere ca. 100 mg vom gleichen Schmelzpunkt fielen aus der stark konz. Ätherlösung beim Versetzen mit Petroläther aus. Alles übrige war in Petroläther löslich. Beim Stehen trat allerdings teilweise Ausflockung ein. Das Semicarbazon vom Smp. 215° schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Methylalkohol bei 218—220°. Zur Analyse wurde ein zweites Mal aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 219—221°.

3,961 mg Subst. gaben 8,66 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O
 $C_{14}H_{23}O_3N_3$ (aus $C_{10}H_{18}O$) Ber. C 59,76 H 8,24%
 Gef. „ 59,62 „ 7,97%

Die Mischprobe mit selbsthergestelltem Brenztraubensäure-ester-semicarbazon des *d*-Borneols vom Smp. 225° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Neben geringen Mengen von krystallinen Anteilen mit tiefem Schmelzpunkt (ca. 90°), die wahrscheinlich ein Gemisch darstellen, besteht die ganze übrige Substanz aus den Petroläther-Mutterlaugen aus Schmier¹⁾.

Mit Platinoxid in Eisessig, 0,6 g Substanz nahmen in Gegenwart von 10 mg Platinoxid in 3 cm³ Eisessig 1,3 Mol Wasserstoff auf. Das Produkt war gegen Tetranitromethan gesättigt. Unter der Annahme, dass in der Ausgangssubstanz nur Borneol (gesättigt) und Alkohole der gleichen Bruttoformel C₁₀H₁₈O mit zwei Doppelbindungen vorkommen, wären die beiden Substanzen also im Verhältnis 1 : 2 vorhanden, d. h. das Lavandulol wäre mit 33% Borneol verunreinigt.

Das destillierte Hydrierungsprodukt ergab ein Allophanat, das im Rohzustand amorph war und mit Petroläther vollständig in Lösung ging. Erst beim Stehenlassen über Nacht schieden sich dann aus dieser Lösung schöne Krystalle ab, die sich bei -10° noch etwas vermehren liessen. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 150° und die Menge betrug 0,18 g. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Cyclohexan und Essigester stieg der Schmelzpunkt auf 158—161°. Bei der Mischprobe mit dem Allophanat des *d*-Borneols (*d*-Borneol aus dem gleichen Lavendelöl) vom Smp. 157—160° trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Wird das Präparat weiter ziemlich verdünnt aus dem gleichen Lösungsmittel gereinigt, so kann der Smp. bis 159—162° gesteigert werden.

Allophanat von Fraktion 2) vom Sdp. 95—98° (12 mm)
 (vgl. Arbeitsgang).

Diese Fraktion lieferte ein Rohallophanat vom Smp. 104—107°. Bei mehrmaligem ziemlich verdünntem Umkrystallisieren aus Benzol-Cyclohexan wurde der Smp. 113—115° erreicht. Die unterhalb 110° schmelzenden Präparate aus den Mutterlaugen schienen schon stark borneolhaltig. Ein Präparat vom Smp. 105—108° wurde analysiert.

3,821 mg Subst. gaben 8,452 mg CO₂ und 2,846 mg H₂O
 $C_{12}H_{20}O_3N_2$ (aus $C_{10}H_{18}O$) Ber. C 60,00 H 8,39%
 Gef. „ 60,32 „ 8,33%

¹⁾ Auch bei der Darstellung des Brenztraubensäure-ester-semicarbazons von reinstem *d*-Borneol (Smp. 203—205°) erhielt man neben dem Semicarbazon vom Smp. 225° erhebliche Mengen schmieriger Anteile.

Hydrierung der Fraktion 95—98° (12 mm).

1 g Substanz wurde in Essigesterlösung mit 50 mg Platinoxid hydriert und nahm dabei ca. 1,5 Mol Wasserstoff auf, was einem Borneolgehalt von 25% entspricht.

Anthrachinon- β -carbonester. Zum Ansatz wurden 0,1 g des destillierten, gegen Tetranitromethan gesättigten Hydroalkohols verwendet. Das Rohprodukt war schmierig. Erst beim Versetzen des bei 150° abgesaugten Produktes mit Pentan erstarrte ein Teil der Substanz zu Krystallen vom Smp. 165—166°, die in Cyclohexan leicht löslich waren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther-Gemisch wurde der Smp. 171—172° gefunden. Bei der Mischung mit Bornyl-anthrachinon- β -carbonester (aus *d*-Borneol vom gleichen Lavendelöl dargestellt), dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther genau bei 172° lag, trat keine Schmelzpunktserniedrigung auf.

Phenylurethan. Aus 0,1 g des hydrierten Alkohols wurden nur wenige bei 120—125° schmelzende Blätter erhalten, die im Verhältnis 1:1 mit einem Präparat von *d*-Borneol-phenylurethan vom Smp. 134—136° gemischt, einen Mischschmelzpunkt von 122—130° ergaben. Das erhaltene Produkt bestand also aus unreinem Bornyl-phenylurethan.

Allophanat. Das aus 0,75 g hergestellte Derivat war schmierig und konnte auf keine Art zum Krystallisieren gebracht werden. Deshalb wurde es mit verdünnter Natronlauge wieder gespalten und in den Anthrachinon- β -carbonester verwandelt, der nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther den konstanten Smp. 172—173° aufwies.

4,076 mg Subst. gaben 11,60 mg CO₂ und 2,29 mg H₂O
 C₂₅H₂₄O₄ (aus C₁₀H₁₈O) Ber. C 77,30 H 6,23%
 Gef. „ 77,61 „ 6,30%

Fraktion 3 vom Sdp. 98—100° (12 mm) (vgl. Arbeitsgang).

Allophanat. Aus dieser Fraktion erhielt man nur noch eine geringe Ausbeute an festem Allophanat. Auch war es weniger schön krystallisiert als die entsprechenden Produkte aus den tiefern Fraktionen. Es schmolz bei 98—102°. Dieses tiefschmelzende Präparat wird statt aus Benzol-Cyclohexan vorteilhafter aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt sofort auf 110—112° steigt. Bei weiterer Reinigung erhält man nur noch eine geringe Menge Allophanat vom Smp. 113—115°.

E. Untersuchung des Alkohols von *Ruzicka* und *Roethlisberger* (synthetisches Lavandulöl).

Untersuchung des alten Präparates.

Das alte Präparat, das nach mehrmaliger Destillation bei 94 bis 95° (12 mm) siedete, zeigte einen merkwürdigen kümmelartigen Geruch. Auch nach nochmaliger Reinigung über die Phthalestersäure

haftet dieser Beigeruch dem Produkt an. Der Alkohol lieferte ein Allophanat, das nach Digerieren mit Petroläther bei ca. 110° schmolz. Beim Umkrystallisieren aus Cyclohexan stieg der Schmelzpunkt nicht weiter. Bei der Mischprobe des bei 109—110° schmelzenden Produktes mit einem Allophanatpräparat vom Smp. 110—112° von frei vorkommendem Lavandulol konnte keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet werden. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Cyclohexan mit Essigesterzusatz umkrystallisiert und dann der Smp. 113—114° erreicht. Mit einem Allophanat des natürlichen Lavandulols (von der Esterverseifung) vom Smp. 117—118° trat bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung auf.

3,745 mg Subst. gaben 8,239 mg CO₂ und 2,823 mg H₂O
 C₁₂H₂₀O₃N₂ (aus C₁₀H₁₈O) Ber. C 60,00 H 8,40%
 Gef. „ 59,99 „ 8,44%

Anthrachinon-β-carbonester. Das schmierig erhaltene Rohprodukt krystallisierte über Nacht aus Cyclohexan-Petroläther in derben Körnern vom Smp. 99—100°. Bei weiterem Reinigen aus dem gleichen Lösungsmittel konnte der Schmelzpunkt nicht weiter gesteigert werden. Das Umkrystallisieren hat langsam aus ziemlich verdünnter Lösung zu geschehen, da sonst die Substanz in schmierigem Zustand erhalten wird.

Hydrierung. 402 mg des Alkohols nahmen in Essigesterlösung in Gegenwart von 10 mg eines schlechten Platinkatalysators ziemlich genau die einem Mol entsprechende Wasserstoffmenge auf, wobei zweimaliges Aktivieren nötig war. Hierauf wurde in Eisessig mit 20 mg frischem Katalysator weiter hydriert, wobei in 10 Minuten ein weiteres Mol aufgenommen wurde. Die Lösung war gegen Tetranitromethan gesättigt.

Allophanat des Tetrahydro-alkohols. Das auf die übliche Art erhaltene Rohallophanat war amorph und ging beim Digerieren mit Petroläther vollständig in Lösung. Beim Stehenlassen über Nacht schied sich das Allophanat aus dem Petroläther in krystalliner Form ab. Der Niederschlag konnte bei — 20° noch etwas vermehrt werden. Ein paar Stunden später wurde abfiltriert. Dieses Allophanat ist viel leichter löslich als dasjenige des unhydrierten Alkohols. Das schon roh bei ca. 88—90° schmelzende Produkt zeigte nach zweimaliger Reinigung aus einem Gemisch von Cyclohexan und viel Petroläther einen Smp. von 90—91°. Mit dem Allophanat des Tetrahydro-lavandulols vom Smp. 100—101° im Verhältnis 1 : 1 gemischt, erhält man einen unscharfen Mischschmelzpunkt, der zwischen 90 und 100° liegt. Eine Schmelzpunktserniedrigung tritt also nicht ein.

3,682 mg Subst. gaben 7,975 mg CO₂ und 3,278 mg H₂O
 C₁₂H₂₄O₃N₂ (aus C₁₀H₂₂O) Ber. C 58,99 H 9,91%
 Gef. „ 59,07 „ 9,96%

2 Jahre später wurde das gleiche Präparat aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei stieg der Schmelzpunkt sofort auf

95—96,5°. Es wurde noch zwei weitere Male aus dem gleichen Lösungsmittel gereinigt, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr veränderte. Vor dem eigentlichen Schmelzpunkt von 95—96,5° ist jedoch von 91° an starkes Sintern zu bemerken. Bei der Analyse zeigt dieses Präparat etwas zu hohe Kohlenstoffwerte.

3,755; 3,743 mg Subst. gaben 8,169; 8,147 mg CO₂ und 3,340; 3,332 mg H₂O
 $C_{12}H_{24}O_3N_2$ Ber. C 58,99 H 9,91%
 Gef. .. 59,37; 59,40 .. 9,95; 9,96%

Frische Darstellung des Alkohols von *Ruzicka* und *Roethlisberger*.

Es wurde genau nach den Vorschriften der Autoren gearbeitet und der am Schluss zweimal über die Phthalestersäure gereinigte Alkohol besonders sorgfältig und mehrmals im *Widmer*-Kolben fraktioniert. Die bei 93—95° (11 mm) siedende Fraktion zeigte

$d_4^{17} = 0,8870$; $n_D^{17} = 1,4718$; M_D Ber. f. $C_{10}H_{18}O$ $\bar{M}_2 = 48,97$
 Gef. 48,63

Der erhaltene Wert für die Dichte liegt also wesentlich höher als der von *Ruzicka* und *Roethlisberger* angegebene¹⁾.

Verhalten gegen Phthalsäure-anhydrid bei 200°. Auch hier tritt, ebenso wie beim natürlichen Lavandulol, keine Wasserabspaltung ein und der Alkohol wird praktisch quantitativ aus der Phthalestersäure zurückgewonnen.

3,5-Dinitrobenzoat. Dieses Derivat krystallisierte im Rohzustand etwas weniger gut als das aus dem natürlichen Lavandulol. Aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther wurden beim Abkühlen Krystalle erhalten, die bei langsamem Erhitzen von 63° an zu sintern beginnen und bei 65—67° schmelzen (klar erst 68—69°). Die Mischprobe dieses Derivates gibt mit demjenigen des Lavandulols vom Smp. 59—60° einen Mischschmelzpunkt von 61—65°; es tritt also keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Hydrierung des frisch dargestellten Alkohols von *Ruzicka* und *Roethlisberger*.

Bei der Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig wurden sofort 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Der Schmelzpunkt des aus der Tetrahydroverbindung hergestellten Allophanats lag roh bei ca. 90°. Auch nach viermaligem Umkrystallisieren (z. T. aus Cyclohexan-Petroläther, z. T. aus wässrigem Methylalkohol) stieg der Schmelzpunkt nicht höher als 91—92°.

3,765 mg Subst. gaben 8,133 mg CO₂ und 3,303 mg H₂O
 $C_{12}H_{24}O_3N_2$ (aus $C_{10}H_{22}O$) Ber. C 58,99 H 9,90%
 Gef. .. 58,95 .. 9,82%

¹⁾ *Ruzicka* und *Roethlisberger* geben für ihren Alkohol folgende Daten an: $d_4^{17} = 0,8837$; $n_D^{17} = 1,4711$; M_D gef. = 48,75.

Beim Schütteln mit einem wirksamen Platinoxid-Katalysator in Essigesterlösung ging die Hydrierung mit der gleichen Geschwindigkeit bis zur Tetrahydrostufe.

Mit Palladiumhydroxyd-Calciumcarbonat. 0,2 g Substanz, in 3 cm³ Feinsprit gelöst, nahmen in Gegenwart von 10 mg eines 2-proz. Palladiumhydroxyd-Calciumcarbonat-Katalysators während 1 Stunde nur $\frac{1}{6}$ Mol Wasserstoff auf. Mit der zehnfachen Katalysatormenge verlief die Hydrierung im Verlauf von 2 Stunden quantitativ bis zur Tetrahydrostufe. Es gelang nicht, mit zwischen diesen Endwerten liegenden Katalysatormengen eine selektive Hydrierung zu erreichen, ebensowenig durch partielle Vergiftung mit Pyridin.

Halogenierungsversuch¹⁾.

1 g Alkohol wurde in 7 cm³ Petroläther gelöst und unter Eiskühlung mit 0,9 g Thionylchlorid (ca. 15% Überschuss) in 5 cm³ Petroläther tropfenweise versetzt und nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur 1 $\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbad erwärmt. Man arbeitete mit Wasser und Petroläther auf und wusch mit Sodalösung und Wasser nach. Die Destillation bei 13 mm ergab 1. 40—95° 0,1 g, 2. 95—180° 0,8 g. Beide Fraktionen erwiesen sich als chlorfrei. Fraktion 1 besteht aus Kohlenwasserstoff, Fraktion 2 hauptsächlich aus Schwefelsäure-ester.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

163. Zur Kenntnis des Lavendelöls.

(2. Mitteilung ²⁾).

Die Konstitution des Lavandulols

von *H. Schinz* und *J.-P. Bourquin*³⁾.

(1. XI. 42.)

Für das optisch aktive Lavandulol war Strukturidentität mit einem von *Ruzicka* und *Roethlisberger* synthetisch erhaltenen Alkohol als sehr wahrscheinlich angenommen worden²⁾. Zur Ermöglichung eines einwandfreien Vergleichs mussten Versuche zur Racemisierung der optisch aktiven Verbindung bzw. Zerlegung der racemischen Verbindung in die optisch aktiven Komponenten unternommen werden. Auch Verschiebung der zum Hydroxyl β, γ -ständigen Doppelbindung in die α, β -Stellung sollte beim Lavandulol und dem Alkohol von *Ruzicka* und *Roethlisberger* zum gleichen Isomerisierungsprodukt führen.

¹⁾ Dieser Versuch wurde von *J.-P. Bourquin* ausgeführt.

²⁾ 1. Mitteilung *Helv.* **25**, 1572 (1942).

³⁾ Siehe auch Diss. *J.-P. Bourquin*, Zürich, E.T.H. 1942.