

nahm jedoch bei einem Hydrierungsversuch (2,865 mg Substanz in 2 cm³ Eisessig, Katalysator aus 10 mg Platinoxid) keinen Wasserstoff auf.

25 mg des Allophanats wurden 1 Stunde auf dem Wasserbad mit 1 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge gekocht. Die Lösung wurde mit 5 cm³ Wasser verdünnt und das Produkt in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 18 mg eines öligen Rückstandes zurück, welcher nach Zugabe von Petroläther krystallisierte. Nach zweimaligem Umlösen aus Petroläther wurde bei 0,02 mm und 60° sublimiert, Smp. 88,5—90,5°.

3,704 mg Subst. gaben 10,959 mg CO₂ und 3,431 mg H₂O

C₁₃H₂₀O Ber. C 81,20 H 10,48%
Gef. „ 80,74 „ 10,37%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

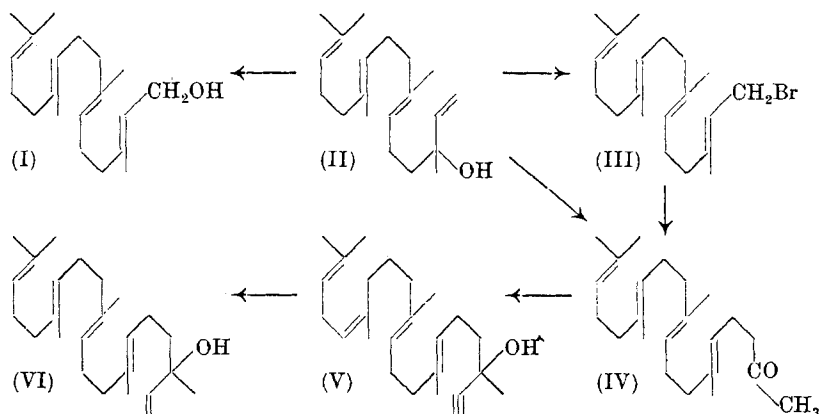
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

76. Synthese des Geranyl-nerolidols

von L. Ruzicka und L. Castro.

(29. III. 45.)

Ruzicka und *Firmenich* haben vor mehreren Jahren die Synthese des Geranyl-geraniols (I) beschrieben¹). Wir berichten nun über die Darstellung des Geranyl-nerolidols (VI), die nach der zum Teil schon früher ausgearbeiteten Methodik durchgeführt wurde. Das Geranyl-linalool (II) wurde nach dem von *M. F. Carroll*²) ausgearbeiteten Verfahren – Erhitzen eines tert. Allyl-carbinols mit Acetessigester in Anwesenheit von Spuren Alkali – ins Geranyl-geranyl-aceton (IV) übergeführt. In besserer Ausbeute erhielten wir IV bei der Umsetzung des Geranyl-geranyl-bromids (III) mit Natrium-acetessigester und der



¹) Helv. 22, 392 (1939).

²) Soc. 1940, 704.

Spaltung des Kondensationsproduktes. Die Anlagerung von Acetylen an IV vollzog sich mühelos, das Geranyl-dehydro-nerolidol (V) wurde in der Folge in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator partiell zum Geranyl-nerolidol (VI) hydriert. Das bisher unbekannte Geranyl-nerolidol ist stark luftempfindlich, wodurch seine Verwendung für weitere synthetische Versuche bedeutend erschwert wird.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Herstellung von Geranyl-geranyl-aceton (IV).

a) Durch Kondensation des Geranyl-linalools mit Acetessigester nach der Methode von *M. F. Carroll*²⁾. 180 g Geranyl-linalool wurden in einem Langhalskolben mit 140 g Acetessigester und 4 cm³ einer 10-proz. Natrium-äthylat-Lösung versetzt und während 8 Stunden auf 210—220° erhitzt, wonach die Kondensation beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde in Petroläther aufgenommen, neutral gewaschen und anschliessend im Hochvakuum destilliert. Die erste Fraktion ging zwischen 105—135°, die zweite zwischen 136—180° über. Nach kurzer Zeit schied sich in beiden Fraktionen eine feste Verbindung aus³⁾. Die Fraktion 136—180° wurde deswegen in Petroläther (60—70°) gelöst und durch eine Säule aus Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand erneut im Hochvakuum fraktioniert. 1,72 g Substanz vom Sdp. 158—160° (0,02 mm) und der Molekularrefraktion von 105,8 wurden nun zur Vervollständigung der Ketonspaltung während 24 Stunden mit einer Lösung von 0,6 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ 60-proz. Äthylalkohol bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschliessend noch 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung zeigte das Geranyl-geranyl-aceton folgende Konstanten:

$$d_4^{20,5} = 0,9081 \qquad n_D^{20,5} = 1,5004$$

$$M_D \text{ für } C_{23}H_{38}O \sqrt{4} \quad \text{Ber. } 106,56 \quad \text{Gef. } 107,10$$

$$3,524 \text{ mg Subst. gaben } 10,775 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,620 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$$C_{23}H_{38}O \quad \text{Ber. C } 83,57 \quad \text{H } 11,59\%$$

$$\qquad \qquad \text{Gef. ,, } 83,44 \quad \text{,, } 11,49\%$$

b) Durch Kondensation des Geranyl-geranyl-bromids (III) mit Acetessigester. 13 g Geranyl-linalool wurden nach der Vorschrift von *Ruzicka* und *Firmenich*⁴⁾ bromiert, das rohe Geranyl-geranyl-bromid (14 g) in 40 cm³ Petroläther gelöst und die Lösung auf -15° abgekühlt. Die Lösung wurde darnach unter stetem Umrühren tropfenweise mit einer Lösung von Natrium-acetessigester — dargestellt aus 5 cm³ Acetessigester und 0,6 g Natrium in 15 cm³ absolutem Äthanol — versetzt. Das Gemisch wurde 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch eine weitere Stunde am Rückfluss erhitzt. Es wurde nun bei 20° mit 60 cm³ einer 6-proz. wässrigen Kalilauge versetzt, die Mischung 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 1 Stunde zum Sieden erwärmt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 15,6 g eines dunkel gefärbten Öles, aus dem die Ketonfraktion mit *Girard-Reagens T*⁵⁾ abgetrennt wurde. Diese wurde im Hochvakuum destilliert und siedete zwischen 150—160°

¹⁾ Alle Destillationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

²⁾ Soc. 1940, 704.

³⁾ Diese wurde nach Schmelzpunkt und Mischprobe als 5-Oxy-4,7-dimethyl-3-acetyl-cumarin-carbonsäure-(6)-äthylester — Soc. 91, 1802, 1811 (1907) — identifiziert.

⁴⁾ Helv. 22, 392 (1939).

⁵⁾ Helv. 19, 1095 (1936).

(0,07 mm). Eine mittlere Fraktion, die nochmals destilliert wurde, zeigte folgende Konstanten:

$$d_4^{21,5} = 0,8938 \quad n_D^{21,5} = 1,4852$$

M_D für $C_{22}H_{36}O$ $\overline{4}$ Ber. 106,55 Gef. 106,00

Anlagerung von Acetylen an Geranyl-geranyl-aceton.

Eine Lösung von 6 g Kalium in 100 cm³ tert. Butylalkohol wurde mit 75 cm³ absolutem Äther versetzt und durch die Suspension bei —18° während einer Stunde Acetylen durchgeleitet. Darnach wurden unter ständigem Rühren 43 g des Ketons IV, gelöst in 75 cm³ absolutem Äther, innert zwei Stunden tropfenweise zugegeben und das Acetylen noch weiter während zwei Stunden eingeleitet. Das Reaktionsgemisch blieb bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, am folgenden Tage wurde es mit eiskalter 2-n. Schwefelsäure angesäuert, in Äther aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Zur Entfernung der nicht umgesetzten ketonischen Anteile wurde mit *Girard*-Reagens T behandelt und nach der gewöhnlichen Aufarbeitung in einem *Hickman*-Kolben fraktioniert. Das Geranyl-dehydro-nerolidol wies folgende Konstanten auf:

$$d_4^{19} = 0,9162 \quad n_D^{19} = 1,5070$$

M_D für $C_{25}H_{40}O$ $\overline{4}$ $\overline{1}$ Ber. 115,30 Gef. 115,80

3,879 mg Subst. gaben 12,003 mg CO₂ und 3,818 mg H₂O

$C_{25}H_{40}O$ Ber. C 84,21 H 11,31%

Gef. „ 84,44 „ 11,01%

Partielle Hydrierung des Geranyl-dehydro-nerolidols.

16 g Substanz wurden mit 1,6 g eines 2-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators in 160 cm³ Äthanol hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff (1057 cm³) war innerhalb 25 Minuten aufgenommen, wonach die Reduktion unterbrochen wurde. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit einem *Hickman*-Aufsatz im Hochvakuum mehrmals fraktioniert. Analysiert wurde eine Mittelfraktion.

$$d_4^{25} = 0,9078 \quad n_D^{25} = 1,5010$$

M_D für $C_{25}H_{42}O$ $\overline{5}$ Ber. 116,84 Gef. 116,23

3,532 mg Subst. gaben 10,742 mg CO₂ und 3,756 mg H₂O

$C_{25}H_{42}O$ Ber. C 83,73 H 11,81%

Gef. „ 83,00 „ 11,90%

Das Geranyl-nerolidol ist stark autoxydabel. Das oben untersuchte Präparat wurde nach zwanzig Tagen nochmals destilliert und analysiert.

Gef. C 82,13 H 11,64%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

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