

Gemisch von essigsäurem und buttersäurem Calcium im Mol-Verhältnis 1:1 und einmal im Mol-Verhältnis 4,5:1 der trockenen Destillation unterworfen.

Beim ersten Versuch erhielten wir vorwiegend Methyl-*n*-propyl-keton und Di-*n*-propyl-keton und auffallend wenig Aceton, nebenher aber entstanden in wesentlicher Menge Äthyl-*n*-propyl-keton und Methyl-äthyl-keton, überdies etwas Mesityloxyd. Für die Entstehung des letzteren ist ja die Erklärung durch Kondensation des Acetons bei der hohen Temperatur ohne weiteres gegeben. Die Bildung großer Mengen von Methyl-*n*-propyl-keton bestätigt also neuerdings die Tatsache, daß eine Wechselwirkung zwischen den Calciumsalzen der verschiedenen Säuren bei der Ketonisierung erfolgt. Die Entstehung von Äthyl-*n*-propyl-keton und Methyl-äthyl-keton muß durch eine Abspaltung einer Methylgruppe aus den beiden reichlich vorhandenen, um je 1 Kohlenstoff reicheren Ketonen erklärt werden, und es ist durchaus möglich, daß sich

dieser Prozeß auch auf diese Weise vollzieht, wie es Nef in seiner Veröffentlichung vermutet.

Beim zweiten Versuch, bei welchem essigsäures Calcium im Überschuß vorhanden war, bot sich ein ganz anderes Bild. Das symmetrische Keton der Buttersäure (Di-*n*-propyl-keton) konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Reichlich vorhanden war Aceton, nebenher Methyl-*n*-propyl-keton und Methyl-äthyl-keton, welches letzteres Keton auf Kosten des Methyl-*n*-propyl-ketons zweifellos durch Abspaltung einer Methylgruppe entstanden sein mußte.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß es von der quantitativen Zusammensetzung des Calciumsalz-Gemisches abhängt, ob und wieviel von den einzelnen Ketonen gebildet werden kann. Wir finden es angebracht, zu bemerken, daß wir bei diesen Versuchen die Bildung von cyclischen Ketonen nicht nachweisen konnten.

Die Veröffentlichung des umfassenden experimentellen Materials erfolgt an anderer Stelle. [A. 30.]

Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig*).

(Eingeg. am 12. Dezember 1926.)

(Fortsetzung v. S. 487)

Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n} - 12$:

Azulen, $C_{15}H_{18}$. Gewinnung: Aus einem Braunkohlengenerator, der bei der Verschwelung mitteldeutscher Briketts erhalten worden war, isolierten J. Herzberg und S. Ruhemann⁹⁹⁾ durch Destillation im Hochvakuum ein dunkelblau gefärbtes Öl. Nach Reinigung mit 10%iger Natronlauge und 10%iger Schwefelsäure wurde das Neutralöl fraktionsweise in die Ferrocyanate übergeführt, aus denen man nach Zersetzung mit Natronlauge in geringer Menge die tiefblauen, stark fluoreszierenden Öle vom Siedepunkt 145 bis 152° (16 mm) und 160 bis 170° (18 mm) isolierte. Bemerkenswert war die Empfindlichkeit dieser blauen Öle gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln. Zur Identifizierung der blauen Bestandteile wurden die Öle gleichzeitig mit vier synthetisch aus Gurjunen gewonnenen blauen Ölen in absolut-alkoholischer Lösung einer genauen spektrophotometrischen Untersuchung unterworfen. Aus den Absorptionsspektren, insbesondere aus der Lage der Absorptionsminima, war die Identität der färbenden Bestandteile in sämtlichen Lösungen deutlich erkennbar. — Als geeignete und gute Ausbeuten liefernde Methode für die Darstellung von blauem Öl aus Gurjunen erwies sich die katalytische Dehydrierung mit einem Nickelkatalysator bei 320° und noch besser bei 400 bis 410°. Aus dem tiefblau gefärbten Katalysat wurde reines Azulen über das farblose Ferrocyanat und das schwarzblau gefärbte Pikrat gewonnen. Das Pikrat (Schmp. 116 bis 117°) erwies sich als identisch mit einem aus Kamillenöl gewonnenen Azulenpikrat (Mischschmelzpunkt), womit auch der Beweis für das Vorhandensein von Azulen im Braunkohlenteer erbracht war. — Nach Herzberg und Ruhemann sind auf Grund ihrer bisherigen Versuchsergebnisse keine Anhaltspunkte vorhanden, um Azulen die Konstitution eines Pentamethylbenzofulvens zu erteilen, wie Kremers¹⁰⁰⁾ es tut. — Die katalytische Dehydrierung einer hellgelben Braunkohlenteer-Neutralölfraction — in derselben Weise wie beim Gurjunen

durchgeführt — lieferte ein Katalysat, das ebenfalls die blaue Farbe des Azulens zeigte. Darum nehmen die Autoren an, daß im Braunkohlenteeröl azulenbildende Sesquiterpene vom Gurjunentypus vorhanden sind, und daß Azulen nicht in der Kohle oder ihrem Bitumen vorgebildet ist, sondern erst beim Schwelprozeß aus den Harzbestandteilen über die tricyclischen Sesquiterpene vom Gurjunentypus entsteht. — Die in der Literatur häufig zu findende Angabe, daß blaue Öle aus bicyclischen Sesquiterpenen, wie Cadinen, und sogar aus Terpenen bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid entstehen, ist zu berichtigen. Nach den bisherigen Versuchen der Autoren und von K. Wichterich ist die Bildung von Azulen aus Terpenen nur auf Beimengungen azulenbildender Sesquiterpene zurückzuführen.

Acyclische Alkohole.

Methylheptenol, $C_8H_{16}O$. Gewinnung und Eigenschaften. Bei der Umsetzung des aus Citral gewonnenen Methylheptenons (nach Grignard aus α - und β -Methylheptenon bestehend) zu tertiären Methylheptenolen mittels organischer Magnesiumverbindungen erhielten V. Grignard und R. Escourrou¹⁰¹⁾ außerdem einen Stoff $C_{16}H_{32}O$, wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen β -Methylheptenon.

Die tertiären Methylheptenole waren farblose, angenehme, aber wenig charakteristisch riechende Flüssigkeiten. Sie zeigten eine schwache, mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Neigung zur Wasserabspaltung. Beim Erhitzen der Alkohole auf 150° mit wasserfreier Oxalsäure bildeten sich unter Wasserabspaltung und Ringschluß Cyclogeraniole.

Citronellol, $C_{10}H_{20}O$. Gewinnung: Durch Reduktion von reinem Citronellol mit Wasserstoff und Nickelkatalysator in wässrig alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck gewannen H. Rupe und R. Rinderknecht¹⁰²⁾ reines Citronellol (Sdp. 110,5 bis 111,5° [10 mm]; d_{40}^{20} 0,8501; $[\alpha]_D + 4,14^\circ$) und

* Bericht über die Jahre 1918 bis 1923 s. Ztschr. angew. Chem. 38, 105, 127, 285 [1925].

⁹⁹⁾ Berl. Ber. 58, 2249 [1925].

¹⁰⁰⁾ Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 45, 717 [1923].

¹⁰¹⁾ Compt. rend. 176, 1860 [1924].

¹⁰²⁾ Helv. chim. Acta 7, 541 [1924].

bei längerer Dauer der Reaktion ein rein riechendes Dihydrocitronellol (Sdp. 105,5 bis 106° [10 mm]; $[\alpha]_{D^{20}} + 4,09^\circ$).

R. Escourrou¹⁰³) erhielt durch katalytische Reduktion von Geraniol mit Wasserstoff bei 130° und 50 mm Druck in Gegenwart von Platinoxid quantitativ Citronellol. Die Reaktion verlief in der Weise, daß die ersten 30 % des Geraniols schnell, die übrigen 70 % langsamer und nach mehrmaligen Ansätzen reduziert wurden. Das erhaltene Citronellol (Sdp. 107 bis 108° [12 mm]) bildete ein Allophanat vom Schmelzpunkt 111 bis 111,5°, während ein aus natürlichem rechtsdrehenden Citronellol gewonnenes Allophanat bei 104 bis 105° schmolz.

Ferner hydrierten V. Grignard und R. Escourrou¹⁰⁴) ein im wesentlichen aus der β -Form (Terpinolenform) bestehendes Geraniol in wasserfreiem Äther in Gegenwart von Platinschwarz (Loew) unter Schütteln, bis ein Molekül Wasserstoff aufgenommen war. Das erhaltene Produkt ($C_{10}H_{20}O$) hatte den reinen Geruch der „Provinsrose“ und folgende Konstanten: Sdp. 107 bis 108° (12 mm), d_{40}^{100} 8,8513, $n_{D^{14},20}$ 1,45147, Allophanat Schmp. 111 bis 111,5°. Die Verfasser nehmen an, daß dem gewonnenen Stoff, den sie mit Rhodinol bezeichnen, die β -Formel (Terpinolenform)

zukommt, daß er nur eine Spur des α -Derivates (Limonenform)

enthielt, und daß ihr synthetisches Rhodinol das β -Isomere des Citronellols in Razemform ist. Auch durch Reduktion von Geraniol mit Wasserstoff und Nickel gewannen Grignard und Escourrou¹⁰⁵) Citronellol, dessen Konstanten denen des oben beschriebenen Produktes sehr ähnlich waren.

A. Verley¹⁰⁶) untersuchte im Anschluß an die Claisensche Reaktion (Einwirkung von Alkali-Alkoholaten auf Benzaldehyd) die Vorgänge bei der Einwirkung von Aluminiumäthylat auf Aldehyde in Gegenwart von überschüssigem Alkohol. Zum Beispiel wurden aus 300 g Citronellal und absolutem Alkohol mittels Aluminiumäthylat 180 g Citronellol und 25 g Citronellsäure neben geringen Mengen von Terpenen und Sesquiterpenen gewonnen.

Konstitution: Durch vorsichtige, stufenweise Oxydation des Citronellols und Geraniols bewiesen A. Kötze und Th. Steche¹⁰⁷), daß nicht nur das Citronellol, bei dem diese Frage von Harries schon geklärt wurde, mindestens zu einem Teile in der Limonenform vorliegt, sondern auch das Geraniol, dem man bisher die reine Terpinolenform zuschrieb. Offen bleibt noch die Frage, ob die beiden Stoffe aus einem Gemisch der beiden Formen oder nur aus der reinen Limonenform bestehen.

Derivate: J. v. Braun und R. Gossel¹⁰⁸) stellten kohlenstoffärmere und kohlenstoffreichere Analoga des Citronellols dar und untersuchten deren Geruchswirkungen. Es war ersichtlich, daß der Komplex $H_2C:C$, wenn er an Stelle des Komplexes $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix} C:C$ trat, eine tiefgreifende Änderung im Geruch bewirkte, daß

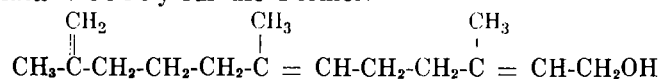
diese Änderung gering war, wenn der Komplex $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ H \end{smallmatrix} C:C$ an Stelle von $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ H \end{smallmatrix} C:C$ trat. Ein Hineinflechten weiterer Methylgruppen in die Grundkette neben dem in der Stellung 6 befindlichen Methyl des Citronellos hatte keine ausschlaggebende Bedeutung. Unter anderem wurden folgende Verbindungen gewonnen: 5-Methylhepten-1-ol-7, Sdp. 97 bis 99° (22 mm) (zeigte mit Citronellol keine Geruchsverwandtschaft, sondern erinnerte an das β - γ -Hexenol), 5,6-Dimethylhepten-1-ol-7, Sdp. 101 bis 102° (20 mm) (war im Geruch von Citronellol ganz verschieden, roch minzig), 6,7-Dimethylocten-2-ol-8, Sdp. 111 bis 112° (21 mm) (roch noch terpenartig, erinnerte aber an Citronellol), 2,6,7-Trimethylocten-2-ol-8, Sdp. 125 bis 127° (20 mm) (näherete sich am meisten dem Citronellol im Geruch). Zur Synthese dieser Alkohole bedienten sich v. Braun und Gossel der Reformatsky'schen Zink-halogenessigester-methode. Ausgehend von den Ketonen β -Butenylaceton, Methylbutenylaceton und anderen, die sie teils mit α -Brompropionsäureester, teils mit Bromessigester kombinierten, stellten sie die Oxyester bzw. die zugehörigen Oxy-säuren, von da aus die doppelt ungesättigten Säuren bzw. ihre Ester dar. Durch energische Natrium-Alkohol-Reduktion der Carboxyäthylgruppe und der dazu α , β -ständigen Doppelbindung gelangten sie zu den Alkoholen.

Ausgehend von reinem optisch aktiven Citronellol, stellten auch H. Rupe und R. Rinderknecht¹⁰⁹) verschiedene Derivate dieses Alkohols dar. Unter anderem gewannen sie über Citronellylbromid durch Behandlung mit aktivierten Magnesiumspänen und Benzaldehyd Citronellylphenylcarbinol $C_{17}H_{26}O$ (Sdp. 186 bis 190° [10 mm]) und durch Erhitzen mit Anilin Citronellylphenylamin $C_{18}H_{25}N$ (Sdp. 178° [10 mm]).

Nerolidol, $C_{15}H_{26}O$. Gewinnung: Ein Verfahren von M. Naef & Co.¹¹⁰) in Genf zur Herstellung von *d-l*-Nerolidol beruht darauf, daß man α - β -Dihydropseudojone mit Acetylen kondensiert und das so gewonnene Methyläthynylhomogeranylcarbinol mit reduzierenden Mitteln behandelt. Das *d-l*-Nerolidol riecht schwach blumig und hat die Konstanten: Sdp. 145 (12 mm), d_{40}^{190} 0,875, $n_{D^{190}}$ 1,4801.

Farnesol, $C_{15}H_{26}O$. Gewinnung: Nach M. Naef & Co.¹¹¹) erhält man Farnesol, wenn man 1 Teil Nerolidol mit 1,5 Teilen Essigsäureanhydrid 20 Stunden lang auf 120 bis 140° erhitzt. Man entfernt die überschüssige Essigsäure, behandelt den gewonnenen Ester mit alkoholischer Kalilauge und reinigt das gewonnene Farnesol über den Phthalsäureester. Die Konstanten des gereinigten, in verdünntem Zustande angenehm nach Blüten riechenden Farnesols sind: Sdp. 125° (0,5 mm), d_{40}^{200} 0,8908, $n_{D^{200}}$ 1,4890.

Konstitution und Derivate: Die von Kerschbaum aufgestellte und von Harries und Haarmann¹¹²) bestätigte Formel des Farnesols hält Verley¹¹³) nicht für richtig. Das Auftreten größerer Mengen von Ameisensäure bei der Zerstörung des Farnesoltriozonids spricht nach Verley für die Formel:



¹⁰⁹) Helv. chim. Acta 8, 169 [1925].

¹¹⁰) Engl. Pat. 213 250 vom 17. 3. 1924; Franz. Pat. 578 882 vom 19. 3. 1924; Schweiz. Pat. 104 335 vom 22. 3. 1923.

¹¹¹) Engl. Pat. 213 251 vom 22. 3. 1923.

¹¹²) Berl. Ber. 46, 1737 [1913].

¹¹³) Bull. Soc. chim. IV. 35, 606 [1924].

¹⁰³) Les Parfums de France 1925, 98.

¹⁰⁴) Bull. Soc. chim. iv. 37, 542 [1925].

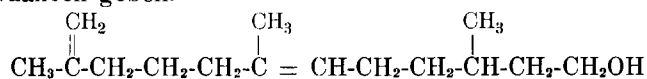
¹⁰⁵) Ebenda 546.

¹⁰⁶) Bull. Soc. chim. IV. 37, 537 [1925].

¹⁰⁷) Journ. prakt. Chem. N. F. 107, 193 [1924].

¹⁰⁸) Berl. Ber. 57, 373 [1924].

Durch Reduktion des aus Dihydropseudojonon oder Pseudojonon erhaltenen Glycidesters mit Natrium in Gegenwart von Amylalkohol gewann Verley den Alkohol $C_{15}H_{28}O$ = Dihydrofarnesol. Der Alkohol hat wie Farnesol einen sehr feinen Geruch nach Cedernholz und in sehr großer Verdünnung einen blütenartigen Duft. Nach Verley dürfte der Dihydroalkohol in kleinen Mengen in der Natur vorkommen und den Blütendüften die schwer nachzumachenden zarten und lieblichen Nuancen geben.



Aromatische Alkohole.

Nach Vavon, Skita und v. Braun lassen sich aromatische Aldehyde unter bestimmten Bedingungen — Gegenwart sehr großer Mengen von Platin oder Anwendung von Druck — durch katalytische Reduktion glatt in die zugehörigen Alkohole überführen. K. W. Rosenmund und G. Jordan¹¹⁴⁾ fanden nun, daß sich diese Reduktion auch unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und durch Partialvergiftung des Katalysators durchführen läßt. So wurden aus Benzaldehyd und Anisaldehyd durch Schütteln mit Bariumsulfat-Palladium-Katalysator, Eisessig und wenig Chinolin in einer Wasserstoff-Atmosphäre 75 und 62% Benzylalkohol und Anisalkohol erhalten. Beim Piperonal und Vanillin bildete sich der Alkohol in guter Ausbeute auch ohne Zusatz von Chinolin.

p-Cuminalkohol, $C_{10}H_{14}O$. Gewinnung: Durch Einleiten von trockenem Sauerstoff in die Suspension von Cuminylmagnesiumchlorid in Äther gewann L. Bert¹¹⁵⁾ *p*-Cuminalkohol mit einer Ausbeute von 53 bis 60% der Theorie. Mit dieser leicht durchzuführenden Reaktion glaubt der Verfasser den *p*-Cuminalkohol aus industriellem, 91%igen Isopropylalkohol (Petrohol) zehnmal billiger herstellen zu können, als es bisher möglich war (aus dem *p*-Cuminaldehyd des Cuminöls). Ferner gewann Bert verschiedene Ester des *p*-Cuminalkohols (das Acetat, Propionat, Butyrat, Isobutytrat, Valerianat, Benzoat und Phenylacetat) teilweise nach dem Verfahren von Senders und Aboulenc (Erhitzen molekularer Mengen von Alkohol und Säure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure). Die niederen Ester waren farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeiten, bei den höheren Homologen wurde der Geruch mit steigendem Molekulargewicht immer schwächer.

Zimtalkohol, $C_9H_{10}O$. Gewinnung: H. Pauly, H. Schmidt und E. Böhme¹¹⁶⁾ verbesserten die Methode von Barbier und Léser¹¹⁷⁾ zur Gewinnung von Zimtalkohol aus Zimtaldehyd mittels Eisen und Essigsäure. Die Ausbeute wurde auf 40% gesteigert. — Auch A. J. Hill und E. H. Nason¹¹⁸⁾ legten ihrer Gewinnung des Zimtalkohols aus Zimtaldehyd und Cassiaöl das Verfahren von Barbier und Léser zugrunde und gewannen den Alkohol in guter Ausbeute (96%) durch Hydrolyse des Cinnamylidiacetats, das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cassiaöl mit 86% Ausbeute leicht herzustellen war. Die Hydrolyse wurde mittels 5%iger alkalischer Natronlauge durchgeführt. — H. Meerwein und R. Schmidt¹¹⁹⁾ erhielten

Zimtalkohol durch Reduktion von Zimtaldehyd mit Magnesiumchloräthylat mit einer Ausbeute von 80% der Theorie. Das ganz allgemein anwendbare Verfahren von Meerwein und Schmidt besteht darin, daß man auf die Lösungen der Aldehyde (bzw. Ketone) in absolutem Alkohol Aluminiumäthylat oder Magnesiumchloräthylat einwirken läßt. Dabei vereinigt sich zunächst der zu reduzierende Aldehyd mit dem Äthylat zu einem Aldehydalkoholat, das dann in Acetaldehyd und den neuen Alkohol zerfällt. Zur Vollendung der sonst zu einem Gleichgewichtszustand führenden Reaktion muß der entstehende Acetaldehyd aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Dies geschieht durch ständiges Abdestillieren des Aldehyds oder Durchleiten eines indifferenten Gasstromes (Wasserstoff oder Stickstoff).

Eine selektive Reduktion des Zimtaldehyds zu reinem Zimtalkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxid-Platinschwarz als Katalysator (durch Absorption von nur einem Mol Wasserstoff) erzielten Tuley und R. Adams¹²⁰⁾, wenn sie Eisen- oder Zinksalze in geeigneten Verhältnissen zugeben. Die unter 2 bis 3 Atmosphären Druck ausgeführte Reduktion dauerte 9 Stunden. — Wenn man den Katalysator sehr häufig mit Luft reaktivierte, ließ sich der Zimtaldehyd vollständig zu Phenylpropylalkohol reduzieren.

C. Endo¹²¹⁾ erhielt aus Zimtaldehyd und aus Zimtaldehyd und Acetaldehyd bei der Behandlung mit Aluminiumäthylat einerseits Cinnamylcinnamat und andererseits ein Gemisch von Äthylcinnamat und Cinnamylacetat. Durch Verseifen der Ester wurde über die Calciumchlorid-Zimtalkohol-Doppelverbindung (Schmelzpunkt 157°) Zimtalkohol gewonnen. Bei der Kondensation von Zimtaldehyd allein betrug die Ausbeute an Zimtalkohol 41% der Theorie.

Aliyelische Alkohole.

Terpenalkohole. Gewinnung. Nach einem Verfahren von G. Austerweil¹²²⁾ gewinnt man Terpenalkohole aus β -Pinen, indem man das Rohterpen mit Salicyl- oder Dichlorbenzoesäure, bzw. Essig- oder Buttersäure unter Zusatz einer Lösung von Boressigsäureanhydrid in Eisessig 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Carvomenthol, $C_{10}H_{20}O$. Bildung: V. Paolini¹²³⁾ gewann durch Reduktion von Carvacrol nach Sabatier inaktives Carvomenthol und zerlegte dieses über die Strychninsalze der sauren Carvomenthylphthalate in *l*- β - und *d*- β -Carvomenthol ($[\alpha]_D - 1,81^\circ$ und $+ 1,79^\circ$) und in *l*- α - und *d*- α -Carvomenthol ($[\alpha]_D - 2,70^\circ$ und $+ 2,20^\circ$).

Menthol, $C_{10}H_{20}O$. Gewinnung: Eine Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Menthol aus Thymol (E. P. 189 450) durch katalytische Reduktion unter Verwendung eines Nickelkatalysators wird von Howards and Sons und J. W. Blagden¹²⁴⁾ angegeben. Bei der Reduktion von Thymol bildet sich neben festem, inaktivem Menthol eine flüssige, wahrscheinlich isomere Verbindung. Wird letztere zusammen mit Thymol von neuem der Reduktion unterworfen, dann bildet sich mehr festes Menthol, als aus Thymol allein entstehen würde. Auf diese Weise läßt

¹¹⁴⁾ Berl. Ber. 58, 160 [1925].

¹¹⁵⁾ Bull. Soc. Chim. IV, 37, 1577 [1925].

¹¹⁶⁾ Berl. Ber. 57, 1327 [1924].

¹¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. III, 33, 858 [1905].

¹¹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2236 [1924].

¹¹⁹⁾ Liebigs Ann. 444, 221 [1925].

¹²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3061 [1925].

¹²¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 866 [1925].

¹²²⁾ Engl. Pat. 222 141.

¹²³⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 818 [1925].

¹²⁴⁾ Engl. Pat. 213 991 vom 12. 1. 1923. Perfum. Record 15, 162 [1924].

sich durch öfteres Wiederholen des Verfahrens schließlich das Thymol restlos in Menthol überführen.

Das hier beschriebene Verfahren zur Herstellung von Menthol aus Thymol kann nach *Howards and Sons* und *J. W. Blagden*¹²⁵⁾ auch auf Piperiton und Menthon angewandt werden. Diese Verbindungen liefern bei der Reduktion mit Wasserstoff ein Gemisch von festem inaktiven Menthol und einer flüssigen, augenscheinlich isomeren Verbindung. In einem bestimmten Reaktionsstadium hört im allgemeinen die Absorption des Wasserstoffs auf. Wenn man aber die Reduktion unter beständigem Schütteln und in Gegenwart eines geeigneten Nickelkatalysators vornimmt, kann die Menge des festen Menthols erhöht werden.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Thymol und weiterhin Menthol veröffentlichte auch *G. Austerweil*. So gewinnt man, ausgehend von *p*-Cymol, 2-Nitrocymol, das auf elektrolytischem Wege mit großer Stromdichte an der Kathode und unter Luftabschluß in *p*-Aminothymol übergeführt wird. Die Aminogruppe entfernt man durch Diazotieren und Reduzieren. Aus dem so gewonnenen Thymol erhält man inaktives Menthol durch Reduktion mit Wasserstoff bei hohem Druck in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Das Rohmenthol wird entweder über den sauren phthal-sauren Ester oder über Menthon — durch Oxydation und folgende Reduktion — in kristallinisches Menthol verwandelt¹²⁶⁾. Nach einem anderen Verfahren¹²⁷⁾ gewinnt man aus 2-Cymidin über einen Aminoazofarbstoff 5-Cymidin und hieraus durch Diazotieren und Kochen Thymol. Nach einem dritten Verfahren¹²⁸⁾ von *Austerweil* wird 2-Nitrocymol durch elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung oder durch energische Reduktion in alkalisch-alkoholischer Lösung in Azooxycymol übergeführt. Dieses liefert nach Isomerisation mit konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch von *p*-Oxy- und *o*-Oxyazocymol, woraus man *p*- und *o*-Aminothymol und weiterhin Thymol gewinnt.

Schließlich erhält man nach *G. Austerweil*¹²⁹⁾ Menthol auch durch Reduktion von Thymol bei 15 Atm. Druck und bei 160 bis 170° unter starkem Umrühren und in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Letzterer wird gewonnen, indem man Nickelcarbonat aus Nickelsulfat auf Kieselgur niederschlägt und den Niederschlag bei 350 bis 400° mit Wasserstoff reduziert. Das erhaltene Rohmenthol wird von nicht angegriffenem Thymol durch Waschen mit Alkalilauge befreit, hierauf entweder in Essigsäure mit Chromsäure oxydiert und über Menthon wiedergewonnen oder über das Phthalat gereinigt.

Durch Einwirkung von Isopropylmagnesiumbromid auf die beiden stereoisomeren Chlor-2-methyl-5-cyclohexanole gewann *P. Bedos*¹³⁰⁾ zwei stereoisomere Menthole, die aber nur in Form ihrer Allophanate (Schmp. 133 bis 177°) isoliert werden konnten. Die Einwirkung von Isopropylmagnesiumbromid auf 13-Methylcyclohexenoxyd führte ausschließlich zu dem durch das Allophanat von Schmp. 177° gekennzeichneten Menthol, einer farblosen, schwach nach Pfefferminze riechenden Flüssigkeit mit den Konstanten: Sdp. 92° (14 mm), d_{20}^{20} 0,901, n_D^{20} 1,45786; Phenylurethan,

Schmp. 109 bis 110°. Die beiden stereoisomeren Men-

thole müssen ein und demselben Menthol entsprechen. Letzteres wurde durch die Oxydation des Menthols mittels Chromsäure als gelbliche, nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit mit folgenden Konstanten gewonnen: Sdp. 81 bis 82° (13 mm), Phenylharnstoff, Schmp. 122°. Bei der Reduktion dieses Menthons nach verschiedenen Methoden wurde ein und dasselbe Menthol (Allophanat, Schmp. 177°) erhalten. — Von den theoretisch möglichen zwei stereoisomeren, razemischen Menthonen hatte man bisher nur das eine (Sdp. 212°; Oxim, Schmp. 80°) dargestellt, dem die beiden, von *Pickard* und *Littlebury*¹³¹⁾ gewonnenen razemischen Menthole (Schmp. 34° und Schmp. 51°) entsprechen.

Verhalten: Nach *S. Komatsu* und *T. Yukitomo*¹³²⁾ entstehen beim Überleiten von *l*-Menthol, und zwar von 7 g in der Stunde, über Kupfer bei 200° in der Hauptsache Menthon und Menthon. Bei 300° werden hingegen viel Thymol, etwas Menthon und sehr wenig Menthon gebildet. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit Nickel, wenn auch der Unterschied der dehydrierenden Wirkung mit steigender Temperatur nicht so ausgesprochen ist.

Ferner gewannen *Komatsu* und *M. Kurata*¹³²⁾ beim Überleiten von *l*-Menthol über reduziertes Kupfer bei 250 bis 260° ein menthonhaltiges Destillat und hieraus folgende zwei Oxime: Ein festes Oxim (Schmp. 84°) überführbar in razemisches Menthon, und ein flüssiges Oxim, das die Semicarbazone des *d*-Isomenthons, *l*-Menthons und raz. Isomenthons lieferte.

Cyclohexenol, $C_6H_{10}O$. Gewinnung und Derivate: *A. Kötze* und *K. Richter*¹³³⁾ gewannen 12-Cyclohexenol-1 (Benzoesäureester, Sdp. 164 bis 165° [15 mm]), eine intensiv, angenehm aromatisch riechende Verbindung, neben Cyclopentenaldehyd und Adipinsäure durch Schütteln von Cyclohexen mit Sauerstoff in Gegenwart von kolloidaler Osmiumlösung.

Durch Behandlung von 12-Cyclohexenol-1 mit Benzoesäurelösung im Überschuß erhielt man Cyclohexenol-1-oxyd-2, 3, das man durch Kochen mit verdünnter Essigsäure in 1,2,3-Tricyclohexan überführte und so charakterisierte.

Terpineol, $C_{10}H_{18}O$. Verhalten und Bildung: Inaktives α -Terpineol spaltete *V. Paolini*¹³⁴⁾ auf dem Wege über die Strychninsalze der sauren Phthalate in die optischen Antipoden *l*- α -Terpineol (Schmp. 37 bis 38°, n_D^{20} — 98°) und *d*- α -Terpineol (n_D^{20} + 98°). Ferner zeigte *Paolini*, daß man auch durch Behandlung von *l*- α - und *d*- α -Pinen mit 70%iger Schwefelsäure oder mit Eisessig und Zinkchlorid über die Strychninsalze der sauren Terpinylphthalate die oben beschriebenen stereoisomeren Verbindungen *l*- α - und *d*- α -Terpineol ($[\alpha]_D^{20} \pm 98^\circ$) erhalten kann.

Auch *A. Th. Fuller* und *J. Kenyon*¹³⁵⁾ zerlegten *d*-*l*- α -Terpineol mit Hilfe der Brucin-, Strychnin-, Cinchonidin- und Morphinsalze der Phthalate und gewannen so reines *d*- und *l*- α -Terpineol ($[\alpha]_D^{20} \pm 100,5^\circ$; Schmp. 36,9° und 37°).

Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$. Bildung: Durch Reduktion von *d*-Fenchon mit Natrium in alkoholischer Lösung erhielten *J. Kenyon* und *H. E. M. Priston*¹³⁶⁾ ein Gemisch von α - und β -Fenchylalkohol im Verhältnis 1 : 9. Aus dem Gemisch wurde über das saure Phthalat reiner α -Fenchylalkohol (Sdp. 94° [20 mm]; Schmp. 47°)

¹²⁵⁾ Engl. Pat. 238 314 vom 10. 9. 1925.

¹²⁶⁾ Engl. Pat. 220 953 vom 21. 8. 1924.

¹²⁷⁾ Engl. Pat. 221 226 vom 30. 8. 1924.

¹²⁸⁾ Engl. Pat. 221 227 vom 30. 8. 1924.

¹²⁹⁾ Engl. Pat. 239 527 vom 21. 8. 1924.

¹³⁰⁾ Compt. rend. 181, 117 [1925].

¹³¹⁾ Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 8, 65 [1925]. ¹³²⁾ Ebenda 8, 247 [1925].

¹³³⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 111, 373 [1925].

¹³⁴⁾ Gazz. Chim. Ital. 55, 812 [1925].

¹³⁵⁾ Journ. chem. Soc. 125, 2304 [1924].

¹³⁶⁾ Ebenda. 127, 1472 [1925].

und über das *p*-Nitrobenzoat reiner β -Fenchylalkohol (Sdp. 91° [18 mm]; Schmp. 3 bis 4°) gewonnen.

Derivate: Wenn auch die Alkohole dieselbe Drehungsrichtung aufwiesen, so zeigten ihre Derivate doch optische Eigenschaften von entgegengesetztem Charakter: Die Überführung des α -Fenchylalkohols in neutrale Ester ergab beträchtlich stärker linksdrehende, die Umwandlung des β -Fenchylalkohols in neutrale Ester bedeutend weniger linksdrehende Verbindungen. Beim Fenchyl-*p*-nitrobenzoat wurde die Drehung der β -Verbindung sogar positiv ($\alpha_D + 13,5^\circ$; α -Fenchyl-*p*-nitrobenzoat hatte $\alpha_D - 23,2^\circ$).

Borneol, $C_{10}H_{18}O$. Gewinnung: Zur Gewinnung von Bornylchlorid behandelt L. Schmidt¹³⁷⁾ Pinen oder pinenhaltige Öle mit Thionyl- oder Sulfurylchlorid und einer organischen Säure, wie Ameisen-, Oxal-, oder Essigsäure. Die Ausbeute an Bornylchlorid beträgt 80 %.

Nach einem Patent der Société Alsacienne de Produits chimiques¹³⁸⁾ werden Pinen und Camphen durch Kondensation mit Säuren vom Typus $R_1 \cdot CO \cdot R \cdot COOH$ (R_1 und R sind aromatische Reste) und Spaltung der Kondensationsprodukte mit Natronlauge in Borneol verwandelt. Geeignete Säuren sind *o*-Benzoyl-, *o*-Naphthoyl-, verschiedene Chlorbenzoyl- und Naphthoyltetrachlorbenzoesäuren und ihre Halogen- und Nitroderivate. Zum Beispiel erhitzt man 100 kg gereinigtes französisches Terpentinöl mit 50 kg *o*-Benzoylbenzoesäure auf 140°. Das Bornylbenzoylbenzoat wird durch Schütteln mit Natronlauge verseift und das Borneol mit Dampf destilliert. 60 bis 80 % des vorhandenen Pinens sollen so in Borneol übergeführt werden.

Nach H. Sandkuhl¹³⁹⁾ erhält man Borneol, wenn man Isoborneol in Gegenwart von Katalysatoren und Wasserstoff unter Druck erhitzt. Zum Beispiel werden Isoborneol, Cyclohexan und aktives Nickel unter 30 Atm. Wasserstoff-Druck mehrere Stunden auf etwa 200° erhitzt. Bei dem Verfahren, das eine Ausbeutung von etwa 80 % Borneol ergibt, wird die bei der sonst üblichen Umlagerung von Isoborneolnatrium leicht erfolgende Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu Campher vermieden.

Durch Erhitzen einer Terpentinölfraction (Sdp. 158 bis 161°; aus *l*-Pinen bestehend) mit 25 % Pikrinsäure auf dem Wasserbade erhielten Y. Murayama und K. Otsuka¹⁴⁰⁾ ein Pikrat (Schmp. 133°) und hieraus *l*-Borneol. Behandlung von rechtsdrehendem Terpentinöl mit Pikrinsäure führte zu inaktiven Pikraten und inaktivem Borneol.

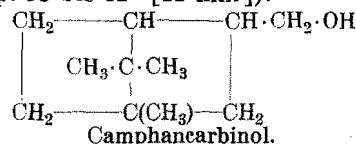
Isoborneol, $C_{10}H_{18}O$. Gewinnung: R. L. Andreau¹⁴¹⁾ gewann Isoborneol, indem er Terpentinöl mit wasserfreiem Chlorwasserstoff in Pinenhydrochlorid überführte, letzteres durch vierstündiges Erhitzen mit Kresolnatrium auf 140° in Camphen verwandelte, aus diesem Isobornylacetat durch Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure herstellte und diesen Ester verseifte.

G. Vavon und P. Peignier¹⁴²⁾ stellten Isoborneol nach folgenden zwei Methoden her: 1. Durch Oxydation der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats bei niedriger Temperatur wurde ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Borneol und Isoborneol gewonnen. Die Alkohole verwandelte man in die Phtha-

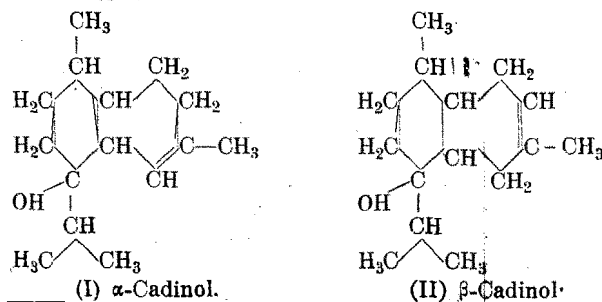
late und diese durch teilweise Verseifung mit wäßriger Natronlauge bei 40°, wobei Bornylphthalat sich schneller verseifte als der isomere Ester, in ein Gemisch von 88 % Isobornylphthalat und 12 % Bornylphthalat. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 65%igem Alkohol erhielt man den reinen Isobornylester. Die Ausbeute an reinem Isoborneol ($[\alpha]_{578} - 34^\circ$ belief sich auf 200 g aus 3 kg Pinenchlorhydrat. 2. Durch katalytische Hydrierung von *d*-Campher mittels eines sehr aktiven Platinschwarzes in essigsaurer Lösung gewann man ein Gemisch von *l*-Isoborneol (90 %) und *d*-Borneol. Die beste Ausbeute an Isoborneol ($[\alpha]_{578} - 35^\circ 40'$) wurde erhalten, wenn man mit der Hydrierung nach Aufnahme von 1½ Mol. Wasserstoff aufhörte.

Ein Verfahren von J. Ebert¹⁴³⁾ zur Gewinnung von Isobornylestern beruht darauf, daß man ein Gemisch von Pinen- und Dipentenhydrochloriden, Essigsäure, Zinn oder Zink und Kupfer oder Eisen in fein verteilter Form bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Essigsäure erhitzt. Durch Zugabe der Metalle, die säureabsaltend oder katalytisch wirken, wird die Ausbeute um 13 bis 16 % auf 85 bis 90 % der Theorie erhöht.

Camphancarbinol, $C_{11}H_{20}O$. Gewinnung: Camphancarbinol (Sdp. 117 bis 118° [11 mm]; Schmp. 28°) gewannen H. Rupe und J. Brin¹⁴⁴⁾, indem sie Bornylencarbonsäure durch elektrolytische Hydrierung in Camphancarbonsäure überführten und den Äthylester dieser Säure mit Natrium und Alkohol reduzierten. Camphancarbinol hatte einen eigentümlichen, süßlichen Geruch und lieferte wohlcharakterisierte Ester. Erhitzen des Carbinols mit Phosphorsäure führte zu Methylencamphan (Sdp. 58 bis 62° [11 mm]).



Cadinol, $C_{15}H_{26}O$. Konstitution und Derivate: Auf Grund der jetzt feststehenden Formel für das Cadinendichlorhydrat (siehe Seite 485) kommen nach Ruzicka für Cadinol die Formeln I, II und III (α -, β - und γ -Cadinol) in Betracht. Ruzicka und M. Stoll¹⁴⁵⁾ suchen am Verhalten des Cadinols weitere Belege für diese Annahme zu erbringen und kommen zu dem vorläufigen, unter Vorbehalt gegebenen Ergebnis, daß Cadinol aus einem Gemisch mindestens zweier Formen besteht, unter denen das α - oder β -Cadinol, bzw. das Gemisch beider, vorherrscht und die γ -Form mehr zurücktritt. — Die Darstellung von Dihydrocadinol (IV, Sdp. 150 bis 153° [12 mm]) gelang durch Reduktion des sorgfältig gereinigten Alkohols in Essigesterlösung bei 70° in Gegenwart von Platinschwarz. Das von α - und β -Cadinol abzuleitende Dihydrocadinol konnte durch Kochen mit 90%iger Ameisensäure (Wasserabspaltung) in Dihydrocadininen (V; Sdp. 129 bis 131° [12 mm]) übergeführt werden.



¹³⁷⁾ D. R. P. 397 314 vom 24. 5. 1921.

¹³⁸⁾ Engl. Pat. 231 468 vom 14. 3. 1925. Franz. Pat. 592 213.

¹³⁹⁾ Rhein. Kampferfabrik, Düsseldorf-Oberkassel, D. R. P. 408 666 vom 24. 2. 1923.

¹⁴⁰⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 513. Chem. Abstracts 19, 1137 [1925].

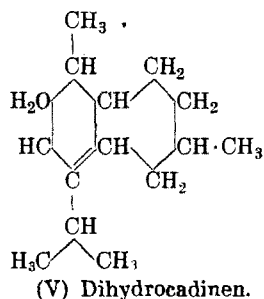
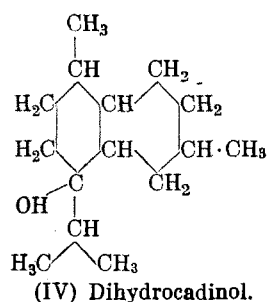
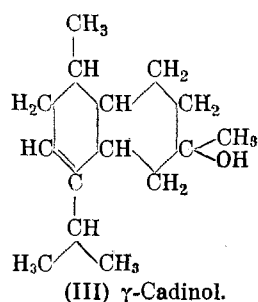
¹⁴¹⁾ Amer. Pat. 1 478 690 vom 25. 12. 1923.

¹⁴²⁾ Compt. rend. 181, 183 [1925].

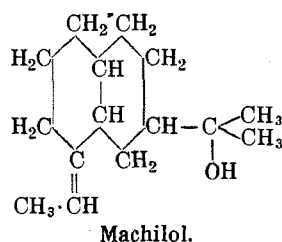
¹⁴³⁾ Amer. Pat. 1 555 947 vom 6. 10. 1925.

¹⁴⁴⁾ Helv. chim. Acta 7, 546 [1924].

¹⁴⁵⁾ Ebenda 7, 94 [1924].



Machilol, $C_{15}H_{26}O$. Konstitution: Dem aus dem Machilusöl isolierten Machilol kommt nach Untersuchungen von S. Takagi¹⁴⁰⁾ die Konstitution eines 1-Äthyliden-7-oxyisopropyl-dekahydronaphthalins zu.



Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Gewinnung: Bei der Darstellung von Terpinhydrat, die auf der Umwandlung von α - und β -Pinen beruht, reagiert β -Pinen

¹⁴⁰⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1924 Nr. 514. S. 1. C. 1925, I. 1715.

schneller und in besserer Ausbeute als α -Pinen. Dies bestätigen auch Versuche von G. Austerweil¹⁴⁷⁾. Dabei schien das aus β -Pinen erhaltene Hydrat auch ein viel feiner und angenehmer riechendes Terpeneol zu liefern als das aus α -Pinen gewonnene Produkt. Demnach ist nach Austerweil die Gewinnung von Terpeneol über β -Pinen empfehlenswerter als über α -Pinen oder Terpinöl. Nach dem Verfasser¹⁴⁸⁾ erhält man mit rektifiziertem Terpinöl im Fabrikationsbetriebe eine Ausbeute von etwa 80 % des Terpinölgewichts an Terpinhydrat, mit β -Pinen hingegen beträgt die Ausbeute nahe an 105 % bei kürzerer Reaktionsdauer. Bei gewöhnlichem Terpinöl enthält das entstehende Nebenprodukt (Rohterpinolen) hauptsächlich Terpinen, Terpinolen, etwas Dipenten, Cineol, Terpeneol, Terpinenol mit einem Terpenalkoholgehalt von etwa 20 %. Bei β -Pinen entsteht nur halb soviel Rohterpinolen mit einem Gehalt von 40 % Terpenalkoholen, unter denen Terpeneol überwiegt und nötigenfalls herausgearbeitet werden kann.

Kessylalkohol, $C_{14}H_{24}O_2$. Eigenschaften: Einer Untersuchung von Y. Asahina und G. Hongo¹⁴⁹⁾ zufolge wird der in *Valeriana officinalis* L. var. *latifolia* Miq. (im Rhizom?) enthaltene Kessylalkohol durch folgendes Drehungsvermögen gekennzeichnet: $[\alpha]_{D^{35}} -44,72^\circ$. Die anderen Konstanten stimmen mit den von Bertram und Gildemeister angegebenen überein, Phenylurethan des Kessylalkohols, Schmp. 168° ; α -Kessylketon $C_{14}H_{22}O_2$, Schmp. 105° . β -Kessylketon $C_{14}H_{22}O_2$, Schmp. 111 bis 112° , wird aus dem α -Keton durch mehrstündiges Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Wasser erhalten. Isokessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$, Schmp. 118 bis 119° , bildet sich aus dem α -Keton durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol. Kessylalkohol ist als ein gesättigter sekundärer Alkohol anzusehen, der zwei Benzolringe und ein Sauerstoffatom in Ätherform enthält. [A 346.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

¹⁴⁷⁾ Perfumery essent. Oil Record 16, 187 [1925].

¹⁴⁸⁾ Chem. Ztg. 50, 5 [1926].

¹⁴⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 506, S. 13. C. 1924, II. 673.

Einige Eigenschaften des Wolframcarbides W_2C .

Von Dr. K. BECKER und Dipl.-Ing. R. HÖBLING, Berlin.

(Eingeg. 12. Dezember 1926.)

In der Literatur ist das Carbid W_2C nur sehr unvollständig beschrieben bzw. seine Existenz überhaupt angezweifelt. In nachweisbar reinem Zustand ist diese Verbindung bis jetzt nicht hergestellt worden. Eine Literaturzusammenstellung über dieses Carbid findet sich bei Westgren und Phragmen¹⁾, welche das System Wolfram-Kohlenstoff röntgenographisch zu bestimmen suchten. Neben dem bekannten Carbid WC untersuchten sie nach dem Debye-Scherrer-Verfahren auch ein Carbid, welches im Kohlerohr-Vakuumofen aus einem Gemisch von Wolfram und Graphit bei 2000° hergestellt worden war. Es enthielt 34 Atomprozent Kohlenstoff. In der Deutung des Röntgenogramms sprechen jedoch Westgren und Phragmen diesem Carbid den Charakter einer chemischen Verbindung ab; sie fassen es als eine feste Lösung von Kohlenstoff in Wolfram auf, obwohl das Röntgenogramm von jenem des Wolframs verschieden ist. Über die chemischen Eigenschaften dieses Produktes ist von ihnen nichts angegeben. Fassen wir die gesamte Literatur über die Wolframcarbide zusammen, dann können wir feststellen, daß über das Carbid WC zwar Ein-

stimmigkeit herrscht, über die anderen Carbide jedoch die Ansichten sehr weit auseinandergehen.

Wir haben die Verbindung W_2C synthetisch hergestellt, indem wir ein stöchiometrisches Gemenge von $2W + C$ bzw. $WC + W$ bei $1000^\circ C$, bei $1600^\circ C$ und bei $1900^\circ C$ in kohlefreier Atmosphäre sinterten und ein viertes Mal das Gemenge im Vakuumlichtbogen schmolzen. Zur Charakterisierung einer Verbindungsbildung wurde das Debye-Scherrer-Röntgenogramm herangezogen. Es zeigte sich, daß von $1600^\circ C$ ab eine neue definierte Verbindung entstanden war, deren Röntgenogramm weder die Linien von WC, W oder Graphit mit merklicher Intensität zeigte. Besonders grobkristallin war das im Lichtbogen geschmolzene Produkt erstarrt, welches mit freiem Auge an der Oberfläche 1 bis 2 mm große Kristalle erkennen ließ. Der metallographische Schliff dieses Produktes war äußerst schwer ätzbar und konnte erst nach einigen Minuten langem Ätzen von einem konzentrierten Fluorwassertoff-Salpetersäure-Gemisch schwach angegriffen werden. Die Analyse ergab 3,07% C. Der theoretische Wert beträgt 3,15%. Bei der Lichtbogenschmelze hatte das Carbid bei 3 Minuten langer Schmelzdauer keinerlei merkliche Mengen Kohlen-

¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chemie 156, 27 [1926].