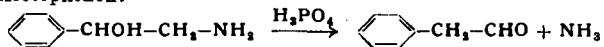


Beide Ketone lassen sich leicht als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone oder durch ihre UV-Spektren unterscheiden:

Phenylaceton-2,4-dinitro-phenyl-hydrazone: Fp 155,5–156,6 °C; gelb
Propiophenon-2,4-dinitro-phenyl-hydrazone: Fp 190–191 °C; rot
UV-Maxima: Phenylaceton: $\lambda_{\text{MP}} 250$, $\log \epsilon 2,80$; Propiophenon: $\lambda_{\text{MP}} 240$, $\log \epsilon 4,09$.

Unterwirft man „Norephedrin“ Riedel (= Bisnor-ephedrin) der Phosphorsäure-Spaltung, so entsteht Phenylacetaldehyd und nicht Acetophenon:



Phenylacetaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazone: Fp 121–121,5 °C; gelb
Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazone: Fp 237–238 °C; rot
UV-Maxima: Phenylacetaldehyd: $\lambda_{\text{MP}} 250$, $\log \epsilon 2,46$; Acetophenon: $\lambda_{\text{MP}} 240$, $\log \epsilon 4,11$.

Eine ähnliche Spaltung haben F. Kröhnke und A. Schulze²⁾ beim 1-Phenyl-2-pyridinium-äthanol beschrieben und als „Hydramin-Spaltung zweiter Art“ bezeichnet. Nach unseren Befunden ist diese Spaltung der normale Reaktionsverlauf, wenn man mit Phosphorsäure arbeitet. Aus $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Verbindungen entstehen dabei Aldehyde, aus $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Verbindungen β -Ketone.

Zur Hydramin-Spaltung ursprünglich beschriebener Art – also z. B. der Bildung von Propiophenon aus Ephedrin – kommt man durch trockenes Erhitzen des Ephedrin-hydrochlorids, bzw. wenn man beim Erwärmen mit Phosphorsäure zum „Abfangen“ des Propiophenons 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin zusetzt.

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 211]

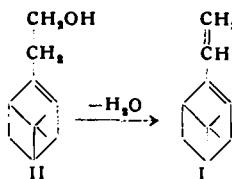
Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe

IV. Mitteilung. Nopadien (Vinyl-apo-pinen)

Von Dr. GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE
Aus dem Laboratorium der Firma Dragoco, Holzminden

Die Dehydratisierung des Nopols II³⁾ zum Nopadien I mittels Alkali in heterogener Phase^{4, 5)} ist nunmehr nach unserem Verfahren fast quantitativ möglich.

Das in Methanol verdünnte Nopol II (Verhältnis 2:1) läßt man in ein dreifach tubulierte Reaktionsgefäß aus V₄A-Stahl mit Claisen-Aufsatz auf 200–220 °C erhitzenes KOH tropfen. Unter langsamem Rühren wird durch das Reaktionsgemisch ein schwacher Strom eines indifferenten Gases geleitet, welches die Reaktionsprodukte und das leicht flüchtige wasserlösliche Lösungsmittel nach Verlassen des Kontaktes mit sich führt. Die Zugabe



des Alkohol-Gemisches und die Geschwindigkeit des Gasstromes werden so geregelt, daß das Kondensat nach der Maßgabe des Zutropfens abgenommen wird. Bei diesem kontinuierlichen Verfahren kommt das Nopol also nur sehr kurze Zeit mit dem Kontakt in Berührung. Die Polymerisation des gebildeten Dien I wird fast vollständig unterbunden. Das Destillat wird aus der Vorlage in eine gesättigte Kochsalzlösung gegossen und das Dehydratisierungsprodukt nach üblicher Aufarbeitung unter Zusatz von 0,2% Phenyl-β-napthylamin über eine gute Kolonne (70 T. B.) fraktioniert destilliert. So gelingt es, das in 60% Ausbeute entstehende Nopadien von einem hochdrehenden Dehydratisierungsprodukt (35% der theoret. Ausbeute) zu trennen. Der unbekannte „hochdrehende Kohlenwasserstoff“ besitzt 3 Doppelbindungen, was auf eine monocyclische Struktur hindeutet. Seine Reaktionsträgheit gegenüber Philodienen beweist die isolierte Lage der Äthyl-Bindungen. Konstanten des „hochdrehenden Kohlenwasserstoffs“:

d_{20}^{20} 0,8815; n_D^{20} 1,5054; $\alpha_D^{20} = +116,0^\circ$.

Nopadien I dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stets nach rechts und nicht wie L. J. Kitchen⁶⁾ angibt nach links, obwohl von 1-Nopol II ausgegangen wird. Konstanten:

d_{20}^{20} 0,8850; n_D^{20} 1,5050; $\alpha_D^{20} = +38,6^\circ$.

²⁾ F. Kröhnke u. A. Schulze, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1154 [1942].
³⁾ Zur Darstellung des Alkohols vgl. J. P. Bain, J. Amer. chem. Soc. 68, 638 [1946] u. 11. Mitteilung dieser Reihe Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharm. Ges. 287, 258 [1954].

⁴⁾ L. J. Kitchen, Amer. Pat. 2537638.
⁵⁾ B. N. Rutowski u. L. A. Alferowa, J. angew. Chem. (russ.) 24, 532–41 [1951].

Die als Vinyl-apo-pinen I bereits erkannte Verbindung⁴⁾ läßt sich gut als p-Benzochinon-Addukt (Fp 136,5 °C) III charakterisieren. Das lichtempfindliche Addukt ($[\alpha]_D^{20} = -275,0^\circ$, 2%ige Lösung in Äther) ist ein tetracyclisches α , β -ungesättigtes Diketon, dessen eine Carbonyl-Gruppe nach der Methode von R. C. Stillmann und R. M. Reed⁸⁾ quantitativ nachweisbar ist.

Bei der Hydrierung nimmt III schnell die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf ($[\alpha]_D^{20} = -145,8^\circ$, 2%ig in Essigester; Fp 157 °C). Mit Zn-Eisessig behandelt ergibt III eine Verbindung, die sich von dem Hydrierungsprodukt unterscheidet ($[\alpha]_D^{20} = -95,8^\circ$, 2%ig in Essigester; Fp 172,5 °C).

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 213]

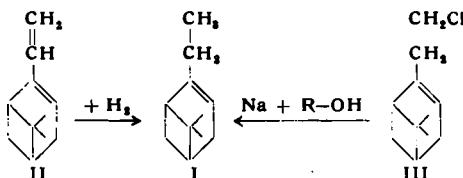


Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe

V. Mitteilung. Äthyl-apo-pinen

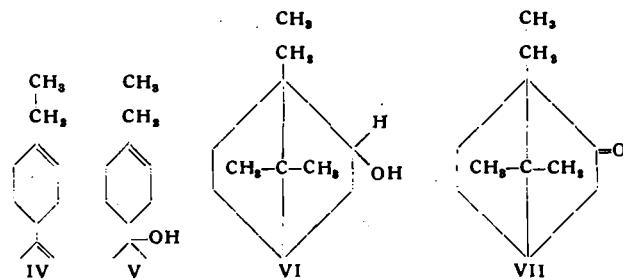
Von Dr. GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE
Aus dem Laboratorium der Firma Dragoco, Holzminden

Die Darstellung des homologen α -Pinens I^{7, 8)} gelang bisher nur unter großen Schwierigkeiten und in geringen Ausbeuten. Wir beobachteten, daß die katalytische Hydrierung von Nopadien II stufenweise verläuft, wobei die Vinyl-Doppelbindung zuerst abgesättigt wird. Man gelangt in 80% Ausbeute vom rechtsdrehenden Dien II ($\alpha_D = +38,0^\circ$) zum linksdrehenden Äthyl-apo-pinen I ($\alpha_D = -31,0^\circ$).



Äthyl-apo-pinen I läßt sich durch Reduktion des Nopylchlorids III mit naszierendem Wasserstoff (Na in Alkoholen) nur schwer und in wechselnden Ausbeuten darstellen. Die Natrium-Reduktion von III in flüssigem Ammoniak gelingt nicht. Ebenso reaktionsträge ist III gegenüber LiAlH₄ in siedendem Tetrahydrofuran.

Von I ausgehend gelangten wir zu optisch aktiven Homologen der Terpen-Reihe. Säurekatalytische Isomerisierung ergab u.a. das homologe 1-Limonen IV [1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)], das homologe 1- α -Terpineol V [1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexenol-(8)] und das d-Homo-borneol VI, das sich mit Chromsäure zum d-Homo-campher VII oxydieren läßt.



Eine ausführliche Arbeit hierüber erscheint an anderer Stelle.

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 214]

Bildung von Ammoniak im Kupferturm nach Meyer und Ronge

Von Prof. Dr. O. GLEMSE R und cand. chem. TH. WEBER
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Seit einiger Zeit wird in vielen Laboratorien zur Entfernung von Sauerstoff aus Stickstoff der sog. „Kupferturm“ nach Meyer und Ronge¹⁾ verwendet. Zur Absorption des Sauerstoffs dient aktives Kupfer, das auf etwa 180 °C erhitzt wird. Mit Wasserstoff kann bei derselben Temperatur die Reduktion des gebildeten Kupferoxyds zu Kupfer bewerkstelligt werden.

¹⁾ Perfum. essent. Oil Rec. 23, 278 [1932].
²⁾ H. Rupe u. A. Herlitz, Liebigs Ann. Chem. 558, 171 [1927].
³⁾ W. Treibs, ebenda, 558, 136 [1947].
⁴⁾ F. R. Meyer u. G. Ronge, diese Ztschr., 52, 637 [1939].