

## Perhydroacenaphthen-carbonsäuren aus Cyclododecatrien-(1.5.9)

Von Dr. HERBERT KOCH und Dr. K. E. MÖLLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus Cyclododecatrien-(1.5.9)<sup>1)</sup> entstehen bei unserer Carbonsäuresynthese<sup>2)</sup> in Ausbeuten bis 75 % gesättigte C<sub>13</sub>-Monocarbonsäuren<sup>3)</sup> (Mol.-Gew. 208 entspr. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>). Es handelt sich um ein Gemisch isomerer Perhydroacenaphthen-carbonsäuren, deren Carboxyl-Gruppe in allen Fällen laut IR-Spektrum tert. gebunden ist.

Aus dem Isomerengemisch ließen sich durch Feinfraktionierung am 1 m Drehband zwei feste Säuren I und II abtrennen (I: Kp<sub>10</sub> 177 °C, Fp 164–165 °C, Amid Fp 174 °C, II: Kp<sub>10</sub> ca. 184 °C, Fp 169–171 °C, Amid Fp 181 °C).

Insgesamt waren, wie das Gaschromatogramm der Methylester zeigte, im wesentlichen fünf Isomere entstanden, deren Mengenverhältnis von den Carboxylierungsbedingungen abhing. Hauptbestandteil mit etwa 50 % war stets die Säure II, auf I entfielen mit Borfluorid-Katalysatoren 15 %, beim Arbeiten mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fehlte I vollständig.

Der Abbau des Säuregemisches nach Curtius und weiter bis zum Olefin lieferte Octahydroacenaphthen (Isomerengemisch) und dessen Hydrierung das Perhydroprodukt. Dieses war laut Gaschromatogramm ein Gemisch, das von den möglichen sechs Isomeren hauptsächlich vier enthielt, und zwar dieselben, die auch in einem aus Acenaphthen hergestellten Vergleichspräparat auftraten.

Decarboxylierung der Säuren über einem Co–ThO<sub>2</sub>-Kontakt lieferte ebenfalls Octahydroacenaphthen. Dieses Olefin entstand auch als Hauptprodukt bei der Isomerisierung des Cyclododecatriens mit den Katalysatoren der Carbonsäure-Synthese. Offenbar geht diese Umlagerung des Kohlenwasserstoffs der CO-Reaktion voraus.

Eingegangen am 30. Januar 1961 [Z 66]

<sup>1)</sup> G. Wilke, vgl. Angew. Chem. 69, 397 [1957]. — <sup>2)</sup> H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955]; Fette, Seifen, einschl. Anstrichmittel 59, 493 [1957]. — <sup>3)</sup> DBP 1068255 v. 21. 4. 1960, Studiengesellschaft Kohle mbH., Mülheim-Ruhr (K. E. Möller u. G. Wilke).

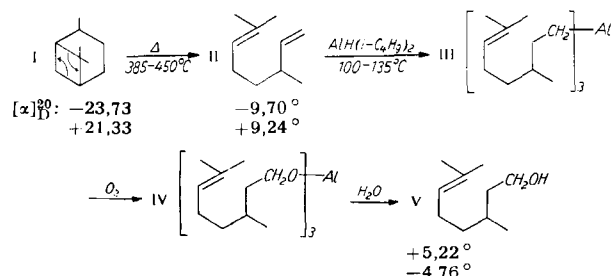
## Optisch aktives β-Citronellol aus (+)- oder (-)-Pinan

Von Dr. R. RIENÄCKER und Dr. G. OHLOFF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung und dessen Abtlg. für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Thermische Isomerisierung von Pinan (I) gibt u. a. 3.7-Dimethyloctadien-(1.6) (II)<sup>1)</sup>. Wir fanden, daß man II in etwa 80 % Ausbeute erhält, wenn man die thermische Umlagerung bei 385 bis 450 °C unter vermindertem Druck in einer Kreislaufapparatur ausführt, in der das leichter als I siedende Isomerisat kontinuierlich abgetrennt wird.

Umsetzung von II mit Aluminium-diisobutylhydrid oder Aluminiumtriisobutyl führt bei 100–135 °C unter Entwicklung von Isobuten<sup>2)</sup> quantitativ zu III. Dieses läßt sich, am besten in Gegenwart von Lösungsmitteln, durch Luft oder Sauerstoff bei Raumtemperatur zu IV oxydieren<sup>3)</sup>, aus dem durch Hydrolyse β-Citronellol gewonnen wird.



Das unseren Untersuchungen zu Grunde liegende (+)-Pinan (I) wurde durch katalytische Hydrierung von (+)-α-Pinen des griechischen Terpentins mit Raney-Nickel bei 80 °C und 50 atm im Rührautoklaven dargestellt und besteht hauptsächlich aus dem cis-Diastereoisomeren. (-)-Pinan (I) wurde auf die gleiche Weise aus (-)-α-Pinen des französischen und (-)-β-Pinen des amerikanischen Terpentins gewonnen.

Die neue Citronellol-Synthese verläuft unter vollständiger Erhaltung der optischen Aktivität und liefert wahlweise die beiden

Antipoden des aliphatischen Terpenalkohols V mit den höchsten an den natürlichen Verbindungen beobachteten Drehwerten in der Gesamtausbeute von 60 %. So gibt (-)-Pinan (I) das hauptsächlich im Java-Citronellöl vorkommende β-(+)-Citronellol (V), während das (+)-Pinan zum bisher schwer zugänglichen Hauptbestandteil des bulgarischen Rosenöls und Geraniumöls-Bourbon, dem unter dem Namen Rhodinol<sup>4)</sup> bekannten β-(-)-Citronellol, (V) führt. β-(+)-Citronellol (V) läßt sich über β-(+)-Citronellal und (-)-Isopulegol<sup>5)</sup> in das pharmakologisch wichtige (-)-Menthol überführen.

Die beiden auf die gleiche Weise dargestellten optischen Antipoden von V besitzen unterschiedlichen Geruch. β-(-)-Citronellol weist die typische Note des Geraniumöls auf, die mit dem Geruch des aus dem ätherischen Öl über sein 3.5-Dinitrobenzoat (Fp 30 °C) gereinigten Alkohol identisch ist. Die (+)-Form riecht wie das über den gleichen Ester aus dem Citronellöl isolierte β-(-)-Citronellol (V).

Eingegangen am 23. Februar 1961 [Z 55]

<sup>1)</sup> H. Pines, N. E. Hoffman u. V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. 76, 4412 [1954]. — <sup>2)</sup> K. Ziegler, H. Martin u. F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. 629, 14 [1960], dort weitere Literatur. — <sup>3)</sup> K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, ebenda 629, 241 [1960]. — <sup>4)</sup> E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann: Die Ätherischen Öle, Bd. IIIa, S. 496, IV. Aufl. W. Treibs u. D. Merkel, Akademie-Verlag Berlin 1960. — <sup>5)</sup> G. Ohloff, Tetrahedron Letters 11, 10 [1960].

## Mikro-Zonenschmelzen im geschlossenen Röhrchen

Von Priv.-Doz. Dr. H. SCHILDKNECHT<sup>1)</sup>

und Dr. H. VETTER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Als Substanzbehälter zum Zonenschmelzen nicht flüchtiger Verbindungen im Mikromaßstab verwenden wir mit Erfolg Glasröhrchen<sup>2)</sup>. Luftempfindliche oder flüchtige Substanzen lassen sich so nicht zonenschmelzen. Außerdem neigen manche Stoffe dazu, aus dem offenen Glasschiffchen seitlich auszutreten, was zum Verlust der Substanz führen kann.

Diese Schwierigkeiten kann man im Makromaßstab umgehen, wenn man ein beiderseits verschlossenes, halb gefülltes und waagrecht laufendes Substanzröhrchen verwendet<sup>3)</sup>, dessen Durchmesser mindestens etwa 5 mm beträgt. Bei kleineren Durchmessern wird wegen der Kapillarkräfte der ganze Rohrschnitt von der geschmolzenen Substanz erfüllt. Zieht man ein derart gefülltes Röhrchen durch die Zonenschmelzapparatur und tritt das vordere Ende des Substanzbarrens in die Heizzone ein, so werden häufig Luft- oder Gasblasen in die Schmelze mit eingeschlossen; flüchtige Substanzen sublimieren in kältere Zonen. In beiden Fällen teilt sich der Schmelzling im weiteren Verlauf des Zonenschmelzens in mehrere Stücke. Füllt man die Substanz in ein am vorderen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen dicht ein, so wird zwar die Substanz nicht mehr zerteilt, nach Durchgang weniger Schmelzzonen aber das Röhrchen durch die beim Schmelzen sich ausdehnende Substanz gesprengt.

Wir vermeiden diese Schwierigkeiten, indem wir dem vorderen Ende des Substanzbarrens einen dicht passenden Stopfen aus Silikonkautschuk vorlagern (Abb. 1). Dieser verhindert das Eintreten von Gasblasen in die am vorderen Ende der Substanz gebildeten Schmelzzonen wie auch das Absublimieren flüchtiger Substanzen; gleichzeitig sichert seine Verschiebbarkeit den Ausgleich des beim Schmelzen auftretenden Druckes.

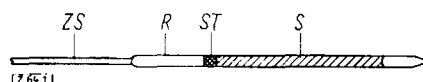


Abb. 1. Mikroröhrchen für das Zonenschmelzen. ZS = Zugstange; ST = Silikonstopfen; R = Substanzröhrchen; S = Substanz

So haben wir die beim Schmelzen an der Luft zersetzlichen Stoffe Cholesterin, Cholesterinacetat und Sitosterinacetat sowie flüchtige Verbindungen, wie Acetamid, Phenol, 3.5-Dimethylphenol, p-Benzochinon, Azobenzol und Stilben, reinigen und teilweise in zentimeterlangen Einkristallen erhalten können.

Zur Füllung wird das Zonenschmelzröhrchen an einem Ende zu einer kurzen Kapillare ausgezogen und die geschmolzene Substanz durch die Kapillare in das vorgewärmte Röhrchen aufgezogen. Sie soll sich danach in der Mitte des Röhrchens befinden. Durch das offene Ende wird der dicht passende Silikonkautschuk-Stopfen eingeführt. Um ein Komprimieren der eingeschlossenen Luft beim weiteren Einschieben des Stopfens zu verhindern, wird er mit einer