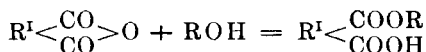


wasserstoff $C_{10}H_{14}$ zu gewinnen, erhitze ich die ungereinigte Substanz auf 170° mit einer Auflösung von Phenolkalium in Phenol. Das erwartete Resultat wurde jedoch nicht erzielt. Der Versuch könnte bei höherer Temperatur wiederholt werden.

162. Ferd. Tiemann und Paul Krüger:
 Ueber ein Verfahren zur Reinigung von Alkoholen.
 (Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die fortschreitende Erschliessung der Terpengruppe hat während der letzten Jahre Anlass zur Ausbildung von Verfahren gegeben, welche gestatten, Alkohole von beigemengten indifferenten Verbindungen und namentlich von Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf viele dieser Verfahren sind Patente nachgesucht worden. Die meisten gründen sich auf die längst bekannte Thatsache, dass die Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Camphersäure, bei dem Erhitzen mit Alkoholen nach der Gleichung:



in Estersäuren übergehen, welche schwer flüchtig und in Alkalilauge bzw. Sodalösung löslich sind und daher entweder durch Abdestilliren oder durch Waschen ihrer alkalischen Lösung mit Aether etc. von leichter flüchtigen bzw. indifferenten Beimengungen getrennt werden können.

Andere Verfahren wandeln die betreffenden Alkohole in zusammengesetzte Ester einbasischer Säuren um, welche höher als die Alkohole siedend, und trennen die beigemengten flüchtigen neutralen Körper durch directe Destillation oder durch Destillation im Dampfstrom ab. Auch dabei handelt es sich um genau studirte Reactionen, welche nichts Neues bieten.

Es ist bekannt, dass die meisten Terpenverbindungen äusserst leicht zersetzlich sind, und dass viele derselben — und dazu gehören auch die Alkohole dieser Gruppe — längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, schon für sich allein und namentlich in Anwesenheit starker Säuren, nicht ertragen, sondern dabei vielfach verändert werden, Umlagerungen erleiden oder unter Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen etc.

So kann man z. B. die Alkohole Geraniol, Citronellol etc. durch Erhitzen mit den Anhydriden der Phtalsäure, Bernsteinsäure oder Camphersäure in die entsprechenden Estersäuren umwandeln, während der Alkohol Linalool unter gleichen Bedingungen zersetzt wird.

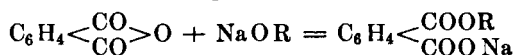
Bekannt ist auch, dass die Terpenalkohole sich gegen alkalische Agentien im Allgemeinen weit beständiger als gegen saure Agentien erweisen.

Der geschilderte Sachverhalt veranlasst uns, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf ein von uns im Verlauf der letzten Jahre vielfach mit Nutzen zur Reinigung von Alkoholen angewandtes Verfahren zu lenken, welches die erwähnten Uebelstände vermeidet und ausserdem den Vortheil bietet, auf alle Alkohole anwendbar zu sein. Auch diese Methode beruht auf bekannten Reactionen.

Wenn man in die absolut ätherische Lösung eines Alkohols Natrium im fein vertheilten Zustande, zweckmässig in Form eines dünnen Drahtes bringt, so wird der betreffende Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in das entsprechende Natriumalkoholat umgewandelt, das sich meist am Boden des Gefässes als gelatinöse oder feinpulverige Masse abscheidet.

Die besondere Vorsicht des Arbeitens in ätherischer Lösung braucht man indessen nicht bei der Darstellung aller Natriumalkoholate anzuwenden. So kann man z. B. behufs Darstellung des Linaloynatriumalkoholats alsbald eine grössere Menge von Natrium in Linalool auflösen, wenn man die Operation im luftverdünnten Raume ausführt und dadurch dafür sorgt, dass der entwickelte Wasserstoff sofort entfernt wird. In diesem Falle darf man die Reaction durch Erwärmen unterstützen. Das unangegriffene Natrium wird nach dem Erkalten von der Auflösung des Linaloynatriumalkoholats in überschüssigem Linalool getrennt, und danach das letztere im luftverdünnten Raume von der gebildeten Natriumverbindung abdestillirt. Es werden dabei nur geringe Mengen von Linalool in den aliphatischen Kohlenwasserstoff Linaloolen, $C_{10}H_{16}$, übergeführt. Andere Alkohole, z. B. Geraniol, ertragen aber eine solche Behandlung nicht.

Wenn man zu dem, in absolutem Aether vertheilten Natriumalkoholat die äquivalente Menge von Bernsteinsäureanhydrid oder besser Phtalsäureanhydrid bringt, so erfolgt nach der Gleichung:



die Umsetzung in phtalestersaures Natrium. Man lässt, damit diese vollständig geschieht, das Gemenge einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Fügt man nun Wasser hinzu, so geht beim Umschütteln das phtalestersaure Natrium in die wässrige Lösung, während im Aether überschüssiges Phtalsäureanhydrid, unangegriffener und regenerirter Alkohol etc. zurückbleiben. Die wässrige Lösung des phtalestersauren Natriums kann beliebig oft mit Aether etc. gewaschen und so völlig gereinigt werden.

Aus dieser Lösung lässt sich die freie Phtalestersäure durch Ansäuern und Ausäthern gewinnen. Bei Verarbeitung kohlenstoffreicher

Alkohole kann man durch concentrirte Alkalilauge das phtalestersaure Natrium auch aussalzen, welches sich in der Regel über der alkalischen Flüssigkeit als dickflüssige Seife sammelt.

Die freie Phtalestersäure oder das phtalestersaure Natrium lassen sich durch alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden verseifen. Das Fortschreiten und die Beendigung dieses Processes lassen sich nach dem Auskrystallisiren der in Alkohol bezw. alkoholischer Kalilauge schwerlöslichen, neutralen phtalsäuren Alkalisalze leicht beurtheilen.

Wenn man die davon abgegossene alkoholische Lösung mit einer ausreichenden Menge Wassers versetzt, so scheiden sich die in Freiheit gesetzten, in Wasser schwer oder unlöslichen Alkohole als Oel ab.

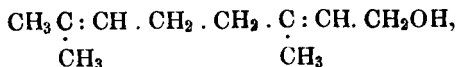
Camphersäureanhydrid darf man an Stelle von Phtalsäureanhydrid bei diesem Verfahren nicht anwenden, da das erstere unter den angegebenen Bedingungen äusserst schwierig verseifbare Campherestersäuren liefert. Um zu den verseifbaren Campherestersäuren zu gelangen, muss man Camphersäureanhydrid mit dem betreffenden Alkohol erhitzen.

Wie man ersieht, lässt sich die beschriebene Alkoholreinigung ohne jede Temperatursteigerung und ohne Anwendung stark saurer Agentien ausführen. Die Nachtheile der Methode bestehen in der Schwierigkeit, die Alkohole annähernd quantitativ in ihre Natriumverbindungen überzuführen, und in der leichten Dissociirbarkeit der letzteren. Bei Verarbeitung der Terpenalkohole betragen die Ausbeuten an Reinproduct gewöhnlich 40—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Rohmaterials.

163. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Im Verlauf der letzten Jahre hat der Eine von uns wiederholt über die Verbindungen der Citralreihe berichtet, welche besondere Beachtung verdienen, weil mehrere Glieder derselben, so z. B. der primäre ungesättigte Alkohol Geraniol,



der zugehörige Aldehyd Citral,

