

### 231. Julius v. Braun und Georg Lemke: Zur Reindarstellung des *d*- und *l*-Limonens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. April 1923.)

Die mehrfach von uns in den letzten Jahren<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, daß zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen befindliche Bromatome besonders leicht in ätherischer Lösung mit Magnesium herausgenommen zu werden pflegen, und daß sich diese Halogen-Entziehung auch schon bei recht tiefer Temperatur durchführen läßt, hat uns veranlaßt, ein altes, aber immer noch nicht restlos gelöstes Problem in Angriff zu nehmen, nämlich die Reindarstellung der beiden optischen An-

lipoden des Limonens. Von beiden isomeren Kohlenwasserstoffen kennt man eine Reihe von Derivaten (Tetrabromide, Nitroschloride, Nitrolbasen), welche zweifellos rein und einheitlich sind, weil die vom *d*- und vom *l*-Isomeren dargestellten Abkömmlinge bei gleichen Temperaturen schmelzen und das Licht gleich, aber entgegengesetzt drehen. Was aber die Kohlenwasserstoffe selber betrifft, so besitzen sie, wenn man sie aus ätherischen Ölen durch fraktionierte Destillation herausholt, einen wechselnden Grad von Reinheit, wie sich aus den schwankenden Werten für ihre Dichte und ihre optische Drehung ergibt<sup>2)</sup>. Eine Isolierung auf chemischem Wege aus einem reinen Derivat ist bis jetzt nur beim *d*-Limonen von Godlewski und Roshanowitsch<sup>3)</sup> versucht worden, welche zu diesem Zwecke das *d*-Tetrabromid verwendeten: sie erhielten daraus mit Zinkstaub in alkohol. Lösung ein *d*-Limonen, das die höchste bisher beobachtete Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D^{20} = +125^{\circ} 16'$ ) und die geringste bisher beobachtete Dichte ( $d_4^{20} = 0.8425$ ) aufwies. Ob auch dieses Präparat das wirklich reine und völlig einheitliche, rechtsdrehende Produkt darstellt, ist natürlich noch unsicher.

Wir legten uns nun die Frage vor, zu welchem Resultat man wohl gelangen wird, wenn man sowohl *d*- als auch *l*-Limonen-tetrabromid mit Magnesium in Äther unter vorsichtigen Bedingungen entbromen wird. Als Ausgangsmaterial diente uns 1. fertiges *d*-Limonen-tetrabromid und 2. ein technisches *l*-Limonen-Präparat, die uns beide von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt wurden.

Das *d*-Tetrabromid erwies sich nach Schmelzpunkt und Rechtsdrehung als völlig rein. Der *l*-Kohlenwasserstoff besaß die Dichte ( $d_4^{15}$ ) 0.8484 und zeigte eine spezifische Drehung von  $-92^{\circ} 40'$ . Nach der bekannten Vorschrift von Wallach<sup>4)</sup> wurde daraus in feuchtem Eisessig das *l*-Tetrabromid gewonnen, das aus Äthylacetat mehrere Male bis zur völligen Reinheit umkristallisiert wurde. Es schmolz dann bei  $104^{\circ}$ , zeigte, mit der gleichen Menge *d*-Tetrabromid vermischt, den Schmp.  $124^{\circ}$  des *racem.* Dipenten-tetrabromids, und ergab, in Chloroform gelöst (2.2235 g in 10 ccm), für  $l = 10$  cm eine Drehung von  $-16^{\circ} 41'$ , woraus sich  $[\alpha]_D = -74^{\circ} 36'$  ergibt.

1) vergl. B. 54, 610 [1921], daselbst weitere Literatur, ferner B. 55, 3541 [1922].

2) vergl. die Zusammenstellung in Gildemeisters Werk: »Die ätherischen Öle«.

3) C. 1899, I 1241. 4) A. 252, 145 [1889], 264, 12 [1891].

Sowohl das *d*- wie das *l*-Limonen-tetrabromid setzen sich, wenn man sie in Äther (etwa die 5-fache Menge) löst, Magnesium (3 At.) zusetzt und ein Körnchen Jod zufügt, schon unter Eiskühlung um, wenn man durch ganz kurzes Anwärmen für den ersten Eintritt der Reaktion sorgt. Man läßt die Hauptumsetzung sich bei 0°, dann bei Zimmertemperatur abspielen und erwärmt nur zum Schluß zum schwachen Sieden des Äthers. Verarbeitet man das Produkt in der üblichen Weise, so erhält man in beiden Fällen nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers einen kaum halogenhaltigen flüssigen Rückstand, von dem das Allermeiste (80 % der Theorie) den Sdp. 176—177° zeigt. Beim nochmaligem Destillieren über einem Körnchen Natrium stellt sich der Siedepunkt auf 176—176.4° ein.

*d*-Limonen: Das aus dem rechtsdrehenden Bromid erhaltene Produkt ergab bei der Analyse:

0.1355 g Sbst.: 0.4389 g CO<sub>2</sub>, 0.1471 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.33, H 12.06.

Die Dichte und Drehung erwiesen sich merklich verschieden von den besten bisher (vergl. oben) ermittelten Werten. Denn für  $d_4^{20}$  fanden wir 0.8411 und für  $[\alpha]_D^{20} + 126^\circ 8.4'$  ( $+ 55^\circ 3'$  im 5-cm-Rohr ohne Lösungsmittel<sup>b</sup>), so daß der von uns benutzte Weg tatsächlich zu einem noch etwas einheitlicheren *d*-Limonen führt als die Entbromung mit Zinkstaub und Alkohol, vielleicht sogar — ein Kriterium dafür fehlt leider — einen absolut einheitlichen aktiven Kohlenwasserstoff liefert.

*l*-Limonen: Auch hier zeigte die Analyse, daß ein reines Produkt vorlag:

0.1500 g Sbst.: 0.4871 g CO<sub>2</sub>, 0.1634 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.56, H 12.19.

Aber für Dichte und Drehung ergaben sich — und zwar übereinstimmend bei mehreren Versuchen — Werte, die ein klein wenig verschieden von den für die *d*-Verbindung ermittelten lagen:  $d_4^{20} = 0.8422$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -122^\circ 6'$  ( $-51^\circ 25'$  im 5-cm-Rohr ohne Lösungsmittel). Es scheint somit, so wenig plausibel dies auch auf den ersten Blick ist, als trete beim Vorhandensein der *l*-Konfiguration die Racemisierung oder eine geringfügige strukturelle Änderung des Moleküls etwas leichter als beim Vorhandensein der *d*-Konfiguration ein. Immerhin zeigt sich auch am Beispiel des Limonens, daß die Magnesium-Äther-Methode recht wertvoll ist, und wir glauben, daß sie vermutlich noch für eine weitere Anzahl Verbindungen der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe wird Verwendung finden können.

<sup>b</sup>) In Chloroform-Lösung wurde beiläufig bei  $l = 10$  cm und  $c = 0.09551$   $\alpha = + 11.2^\circ$  gefunden, woraus sich  $[\alpha]_D^{20}$  zu  $+ 117^\circ 27'$  ergibt.