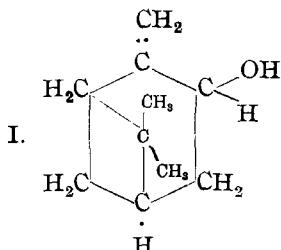


466. Harry Schmidt:
Zur Kenntnis des optisch aktiven Pinocarveols.

[Aus d. Laborat. d. Aktiengesellschaft Lignose.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Nach den Untersuchungen von O. Wallach¹⁾ ist in den Nachläufen des Öles von *Eucalyptus globulus* optisch aktives Pinocarveol (I) enthalten. Mein Bestreben war, diesen interessanten, bicyclischen Terpenalkohol möglichst rein darzustellen und sein chemisches Verhalten zu studieren.



Wallach benutzte zur Abscheidung des Pinocarveols die Phthalester-Methode in einer von ihm modifizierten Art. Die Phthalisierung gibt jedoch nur unbefriedigende Ausbeuten und führt zu keinem völlig reinen Produkt. Ein sehr reines Pinocarveol erhielt ich durch Ver-

seifen des krystallisierten Phenyl-urethans. Das Phenyl-urethan wurde aus Roh-Pinocarveol dargestellt, welches aus Destillations-Nachläufen des Öles von *Eucalyptus globulus* über den Borsäure-ester erhalten worden war. Das so gewonnene Präparat erstarrte leicht beim Abkühlen krystallin, siedete einheitlich und zeigte ein höheres Drehungsvermögen als bisher in der Literatur angegeben, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

	Sdp.	d^{20}	$[\alpha]_D$	n_D^{20}	MR	Schmp.	Schmp. d. Phenyl- urethans
Pinocarveol über d.							
Phthalester ²⁾ ..	215—220°	0.9745	—58.92 ³⁾	1.4963	45.59	flüssig	82—84° u. 94—95°
Pinocarveol über d.							
Borsäure-ester u.							
d. Phenyl-urethan	208—209°	0.981	—61.67°	1.49961	45.55	+7°	84—85°

Der Geruch des reinen Pinocarveols ist angenehm mild, während ein weniger reines Präparat einen stechenden Nebengeruch hat.

Das Pinocarveol lässt sich unter den für Terpenalkohole üblichen Bedingungen quantitativ acetylieren. Es ist demnach beständiger als der ihm isomere bicyclische Alkohol Verbenol, den man nur unvollkommen acetylieren kann⁴⁾. Auch die Hydratisierung mit verd. Schwefelsäure

¹⁾ A. 346, 227 [1906]. ²⁾ Nach Angaben von Wallach, A. 346, 229 [1906].

³⁾ In 13.97-proz. ätherischer Lösung.

⁴⁾ vergl. Blumann und Zeitschel, B. 46, 1196 [1913].

beweist die Beständigkeit des Pinocarveols. Es entsteht ein schön krystallisierendes Hydrat, dessen auffallend hoher Schmelzpunkt durch Dimolarität bedingt wird⁵⁾.

Das Pinocarveol enthält eine Doppelbindung und sollte normalerweise 2 Atome Brom aufnehmen. Beim Bromieren tritt jedoch nur 1 Atom Brom in die Molekel ein. Das schön krystallisierende Bromid ist dimolar. Dieses eigenartige Verhalten des Pinocarveols beim Bromieren hat kein Analogon in der Terpen-Chemie. Die Chromsäure-Oxydation des Pinocarveols führte zu keinem einheitlichen Keton. Neben wenig Pinocaryon entstand meist etwas Cumarinaldehyd.

In den Nachläufen des Öles von *Eucalyptus globulus* sind neben Pinocarveol noch reichliche Mengen Terpineol enthalten, ein Bestandteil, der bisher in diesem Öl nicht nachgewiesen ist.

Beschreibung der Versuche.

Nachläufe des Öles von *Eucalyptus globulus* erhielt ich von den Firmen Schimmel & Co., Miltitz, Anton Deppe Söhne und Vanillin-Fabrik Hamburg-Billbrook. Folgende Konstanten wurden ermittelt:

	d^{20}	α_D	Verseif.-Zahl	Acetyl-Verseif.-Zahl
A. Deppe Söhne	0.951	+3.5°	—	190
Schimmel & Co.	0.935	+1.2°	61.1	104
Vanillin-Fabrik	0.950	+2.0°	16	158

Nachweis von Terpineol.

Die Öle wurden mit alkohol. Kalilauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Dann wurden die alkohol. Anteile über die Borsäure-ester in der schon mehrfach beschriebenen Weise⁶⁾ abgeschieden und im Vakuum fraktioniert destilliert. Aus dem Öl von der Fa. Schimmel & Co. erhielt ich folgende Fraktionen:

	Sdp. ₂₀	d^{20}	α_D	Acetyl-Verseif.-Zahl	g
1)	92—105	—	-8.0°	—	11
2)	105—110	0.954	-18.0°	—	48
3)	110—114	0.945	-6.4°	—	61
4)	114—115.5	0.941	+0°	280	60
5)	115.5—117	0.940	+0°	—	39
6)	117—133	0.933	+8.5°	217	40
7)	133—150	0.937	+12.0°	—	7
					266

Die Fraktionen 4 und 5 rochen typisch nach Terpineol. Sie gingen beim Rühren mit 20-proz. Schwefelsäure in Terpinhydrat vom Schmp. 118° über. Der aus dem Hydrat regenerierte Alkohol zeigte die Konstanten des flüssigen Terpineols: Sdp. 218°, $d^{20} = 0.9395$, $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$. Schmp. des Phenylurethans 113°.

⁵⁾ Die Aufklärung der Konstitution des dimolaren Pinocarveol-Hydrates soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1928, 898.

Aus der Abnahme der Dichte und der Acetyl-Verseif.-Zahl von Fraktion 6 kann man auf die Anwesenheit eines Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffes schließen.

Auch aus den Ölen von den Firmen Vanillin-Fabrik und Anton Deppe Söhne konnten reichliche Mengen Terpineol über das Terpinhydrat abgeschieden werden.

Reindarstellung des Pinocarveols.

Die Fraktionen 2 und 3 enthielten zum guten Teil Pinocarveol, das sich durch Destillation weiter anreichern und über das Phenyl-urethan abscheiden ließ. Ich benutzte jedoch zu den folgenden Untersuchungen eine mir freundlicherweise von der Fa. Schimmel & Co. überlassene Ölfraktion aus Eucalyptus-globulus-Nachläufen, die bereits einen hohen Gehalt an Pinocarveol aufwies⁷⁾. Das Öl hatte folgende Konstanten: Sdp. 207–209°, $d^{20} = 0.965$, $\alpha_D = -42^\circ$, Verseif.-Zahl 24, Acetyl-Verseif.-Zahl 214.

400 g dieses Öles wurden mit 30 g Borsäure im Destillierkolben, der in ein Ölbad getaucht war, auf 100–120° erhitzt und Reaktionswasser und indifferentes Öl zunächst bei mäßigem Vakuum (100 mm) und später unter stark verminderter Druck (6–15 mm) abdestilliert. Indifferentes Öl 205 g mit: $d^{20} = 0.958$, $\alpha_D = -25^\circ$, Verseif.-Zahl 60, Acetyl-Verseif.-Zahl 162. Aus dem zähflüssigen Borsäure-ester wurden in soda-alkalischer Lösung 190 g alkohol. Anteile mit Wasserdampf gewonnen: Sdp. 209°, $d^{20} = 0.972$, $\alpha_D = -52^\circ$, Acetyl-Verseif.-Zahl 269.

Phenyl-urethan: 100 g des über den Borsäure-ester abgeschiedenen Pinocarveols gaben, mit der gleichen Menge Phenylisocyanat versetzt, nach 1 Tage eine feste Krystallmasse. Nach dem Umlösen aus viel leicht siedendem Petroläther erhielt ich schöne, harte Prismen, die bei 84–85° schmolzen. Aus den Mutterlaugen schieden sich allmählich große, prismatische Krystalle aus, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 60° und 80° lag. Ein bei 94–95° schmelzendes Phenyl-urethan, wie es von Wallach angegeben wird⁸⁾, konnte ich jedoch nicht isolieren.

50 g Pinocarveol-Phenyl-urethan wurden mit 40 g Ätzkali in 120 g Alkohol 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit Wasserdampf abgeblasene Verseifungsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wäßriger Citronensäure-Lösung ausgeschüttelt, bis sich kein Anilin mehr nachweisen ließ. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 30 g farbloses, angenehm mild riechendes Öl mit folgenden Konstanten zurück: Sdp.₇₅₀ 208–209°, $d^{20} = 0.981$, $\alpha_D = -61^\circ$, $[\alpha]_D = -62.19^\circ$, $n_D^{20} = 1.49961$, Mol.-Refrakt. ber. für $C_{10}H_{16}\bar{O}$ (Vierting 0.4) 45.43, gef. 45.55. Beim Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung erstarrte das Öl leicht zu einer Krystallmasse. Der Schmelzpunkt lag bei +7°.

α -Naphthyl-urethan. Aus Petroläther kleine, harte Prismen vom Schmp. 95°.

Acetat: In gewöhnlicher Weise durch 2-stdg. Kochen mit der gleichen Menge Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat dargestellt: Sdp.₇₆₀ 227–228°, $d^{20} = 0.997$, $\alpha_D = +15.8^\circ$, Verseif.-Zahl 291 = 100.8% Ester. Das Öl roch angenehm nach Bornylacetat und wurde beim Abkühlen auf –10° nicht fest. Das durch Verseifen des Acetates zurückgewonnene Pinocarveol zeigte dieselben Konstanten wie das Ausgangsmaterial.

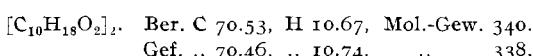
⁷⁾ Das Öl wurde im Betriebe destilliert.

⁸⁾ A. 346, 229 [1906].

Hydratisierung des Pinocarveols.

50 g Pinocarveol wurden mit 1000 g 10-proz. Schwefelsäure 20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur intensiv durchgerührt. Das Pinocarveol wurde bald dickflüssig und schied reichliche Mengen Krystalle aus. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda neutralisiert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, der bald krystallin erstarre, wurde von ölichen Anteilen durch Absaugen befreit und aus heißem Wasser umkristallisiert. Große, durchsichtige Prismen, die in ihrem Aussehen und ihren Löslichkeits-Verhältnissen dem Terpinhydrat entsprechen und gleich diesem schön sublimierten. Die optische Drehung betrug in 10-proz. alkohol. Lösung $\alpha_D^{20} = -30.15^0$.

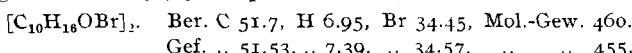
4.068 mg Sbst.: 10.49 mg CO₂, 3.900 mg H₂O. — 0.0047 g Sbst. in 0.0881 g Campher (1 : 20): $\Delta = 6.3^0$.



Bromierung des Pinocarveols.

1.52 g Pinocarveol ($\alpha_D = -61^0$) wurden in 10 g Chloroform gelöst und mit *n*-Brom-Chloroform-Lösung allmählich unter Kühlung versetzt. Als 20 ccm Lösung zugegeben waren, trat ein deutlicher Farbumschlag in gelb ein. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das nach einigen Tagen krystallin wurde. Aus verd. Alkohol erhielt ich feine, lange, weiße Nadeln, die bei 160⁰ schmolzen.

4.208 mg Sbst.: 7.950 mg CO₂, 2.780 mg H₂O. — 23.080 mg Sbst.: 18.750 mg AgBr. — 0.0057 g Sbst. in 0.0483 g Campher: $\Delta = 10.4^0$.



Das Bromid zersetzt sich im geschmolzenen Campher nach etwa 10 Min. unter Braunfärbung, so daß die Molekulargewichts-Bestimmung rasch ausgeführt werden muß.

Man erhält das gegen verd. Permanganat-Lösung beständige, krystallisierte Bromid noch leichter, wenn man anstatt in Chloroform- in Alkohol-Lösung bromiert.

Neben dem krystallisierten Produkt entstehen immer beträchtliche Mengen eines ölichen Bromides.

Oxydation des Pinocarveols.

20 g Pinocarveol wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 20 g Chromtrioxyd in 30 ccm 70-proz. Essigsäure tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Das olivgrüne Oxydationsprodukt wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Soda neutralisiert. Der Äther wurde abdestilliert und das zurückgebliebene Öl mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat (6 g) wurde mit neutralem Sulfit ausgeschüttelt. Aus der Sulfit-Lösung wurde wenig eines farblosen, naphthon-artig riechenden Öles ($d^{20} = 0.991$) gewonnen, das ein in feinen Nadeln krystallisierendes Semicarbazon bildete, dessen Schmp. bei 222⁰ lag⁹⁾. Das gegen neutrales Sulfit indifferenten Öl reagierte ebenfalls mit essigsaurem Semicarbazid. Aus

⁹⁾ Wallach (l. c.) gibt für den Schmp. des aktiven Pinocarvon-Semicarbazons 209—210⁰ an.

verd. Methylalkohol schieden sich glänzende Blättchen ab, die bei 212° schmolzen. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Öl war den Konstanten und dem Geruch nach Cuminaldehyd.

Die Oxydation des Pinocarveols mit Beckmannscher Mischung führte zu einem ähnlichen Ergebnis.

467. B. Rassow und L. Wolf: Über die Zusammensetzung der Alkali-cellulose aus Baumwolle.

[Aus d. Technolog. Abteil. d. Chem. Universitäts-Laborat. Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1929.)

Die zahlreichen Untersuchungen über die Alkali-(Natron-)cellulose sind bisher hauptsächlich unter dem Gesichtspunkte des Verhaltens der Cellulose (Baumwolle) bei der Alkali-Aufnahme in wäßrigen resp. alkoholischen Natriumhydroxyd-Lösungen verschiedener Konzentrationen und zu dem Zwecke unternommen worden, festzustellen, ob bzw. welches molekulare Verhältnis der Komponenten (Mole NaOH auf je eine $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe) in der Natron-cellulose vorliegt. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, auf Grund der früher von B. Rassow und M. Wadewitz¹⁾ ausgebildeten, inzwischen, wie unten näher ausgeführt ist, weitgehend verbesserten „Auswasch-Methode“, die Natron-cellulose in möglichst analysenreiner Form zu isolieren, um durch organische Elementaranalyse über die Zusammensetzung dieser Verbindung Genaueres aussagen zu können; besonders, da bisher keine ausführlichen Analysen zur Charakterisierung der Natron-cellulose herangezogen worden sind. Voraussetzung hierfür ist, daß es gelingt, Natron-cellulose konstanter Zusammensetzung in sicher reproduzierbarer Weise herzustellen.

Die Annahme der Natron-cellulose als chemische Verbindung gilt im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten zahlreicher Forscher²⁾, wie auch auf Grund allgemein chemischer Schlüsse, vor allem der Analogie zu den Alkaliverbindungen der Poly-amylosen, heute als berechtigt. Man darf zumindest die Existenz einer Verbindung $z(C_6H_{10}O_5)_x \cdot NaOH$ oder $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ ³⁾ als gesichert annehmen, ohne damit über deren Konstitution Näheres aussagen zu können oder zu wollen.

In zahlreichen Untersuchungen ist die Frage erörtert worden, ob die Natron-cellulose als Additions-(Molekül)-Verbindung, wie oben formuliert,

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **106**, 266 [1923].

²⁾ J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. London **5**, 17 [1852]; Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 247 [1852]; Jahresber. Chem. **5**, 823 [1852]; W. Vieweg, B. **40**, 3876 [1907], **41**, 3269 [1908], **57**, 1919 [1924]; O. Lindemann, Dissertat., Dresden, Techn. Hochschule 1909; P. Karrer, Cell. **2**, 125 [1921], P. Karrer u. K. Nishida, Cell. **5**, 69 [1924]; E. Heuser, Ztschr. angew. Chem. **37**, 1010 [1924]; Fr. Dehnert u. W. König, Cell. **5**, 109/111 [1924]; E. Heuser u. W. Niethammer, Cell. **6**, 13 [1925]; E. Heuser u. R. Bartunek, Cell. **6**, 19 [1925]; E. Knecht u. J. H. Platt, Journ. Soc. Dyers Colourists **41**, 53 [1925]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem. **38**, 230 [1925]; S. Liepatoff, Kolloid-Ztschr. **36**, 148 [1925]; A. Lottermoser u. H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1510 [1927]; F. Bogosjawsinski, C. **1929**, II 1096; loc. cit. 1).

³⁾ Der Einfachheit wegen ist an Stelle der genaueren Formulierung ($C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$)_x die obige Bezeichnung gesetzt worden.