

Blätteralkohol. (XIII)

Gaschromatogramm der bei Blätteralkohol-reaktion¹⁾ erhaltenen Alkohole

*Minoru OHNO und Akikazu HATANAKA

(Ohno Laboratrium)

Eingegangen am 14. Mai 1964

In einer Kurzmitteilung¹⁾ wurde das Gaschromatogramm der bei der Blätteralkohol-reaktion erhaltenen Alkohole berichtet. Als Ergänzung stellen wir hier die Einzelheiten der experimentellen Bedingungen und Resultate zusammen.

Tabelle 1 zeigt die beobachteten Retentionszeiten für die sieben Isomeren des n-Hexen-1-ols und für die vier Isomeren des n-Hexin-1-ols auf.

Tabelle 1.

Substanzen	Sdp.	Kolonne a	Kolonne b
2-cis-Hexen-1-ol	156°C	18.0 min	23.9 min
-trans-	153	17.5	23.2
3-cis-	157	16.2	21.8
-trans-	152	12.5	19.9
4-cis-	157-8	17.8	25.3
-trans-	161-3	17.5	23.5
5-Hexen-1-ol	157-8	15.8	23.4
			Kolonne c
2-Hexin-1-ol	167		9.8 min
3-Hexin-1-ol	163		9.6
4-Hexin-1-ol	94°C/30mm		12.0
5-Hexin-1-ol	172		5.6

Die Versuchsbedingungen:

(A) Kolonne a: PEG-6000 (ϕ 0.6 \times 300cm), Temp. 150°C, Trägergas: N₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml/min.

(B) Kolonne b: PEG-1500 (ϕ 0.45 \times 600 cm), Temp. 175°C, Trägergas: N₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60ml/min.

(C) Kolonne c: PEG-6000 (ϕ 0.6 \times 200cm), Temp. 143°C, Trägergas: He mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60ml/min.

Aus Tabelle 1 konnten wir folgende Charakter finden:

1) Um cis-Isomer aus cis,trans-Gemisch rein zu isolieren, ist für 3-Hexen-1-ol die Versuchsbedingung (A) besser als (B), während für 4-Hexen-1-ol die (B) der (A) vorgeht.

2) Trotzdem dass der Siedepunkt des 4-cis-Hexen-1-ols niedriger als der des trans-Isomeren ist, ist die Retentionszeit des cis-Isomeren grösser als die des trans-Isomeren.

* 大野 稔, 畑中顯和

Blätteralkohol. (XIII)

3) Die Retentionszeit des 5-Hexen-1-ols und des 5-Hexin-1-ols ist ausgeprägt kleiner als die anderer n-Hexenole sowie n-Hexinole. Es scheint, so zusehen, dass es sich um die Stellung der ungesättigten Bindung der Verbindungen handelt.

4) Es wurde festgestellt, dass sich auch 2-trans-Hexen-1-ol neben 3-cis- sowie 3-trans-Hexen-1-ol in der Blätteralkohol-fraktion besteht, die in den natürlichen Tee-Blättern vorkommt.

In folgenden werden die Gaschromatogramme für alle Verbindungen gezeigt, die bei der Blätteralkohol-reaktion gewonnen werden. In Tabellen (2) und (3) sind die Retentionszeit dafür zusammengestellt.

Tabelle 2. Retentionszeit der authentischen Verbindungen in Bezug auf die Blätteralkohol-reaktion.

Substanzen	Sdp.	Kolonne d
2-trans-Hexen-1-ol ²⁾	153°C	16.8 min
2-trans-Hexen-1-ol ³⁾	144	7.4
3-cis-Hexen-1-ol	157	16.0
3-trans-Hexen-1-ol	152	14.4
n-Hexylalkohol	158	12.7
n-Hexylaldehyd ⁴⁾	129	4.0
cis-Dekalin	193	6.5
trans-Dekalin	185	4.6
		Kolonne e
2-Butyl-octylalkohol ⁵⁾	131-3°C/12mm	1.4
2-Methyl-benzylalkohol ¹⁾	114-6°C/19mm	2.0
2,5-Dimethylbenzylalkohol ¹⁾	126-7°C/19mm	2.8

Tabelle 3. Retentionszeit der bei der Blätteralkohol-reaktion erhaltenen Alkohole.

Substanzen	Sdp.	Kolonne e
Fraktion (I):		
i) ohne Lösungsmittel ¹⁾	70-77°C/20mm	*12.7min
ii) in Dekalin als Lösungsmittel	65-70°C/20mm	*12.7
		* 6.5
		* 4.6
Fraktion (II):		
i) 2-Methyl-benzylalkohol ¹⁾ aus 2-trans-Buten-1-ol	115-117°C ²⁾ /17mm	2.0
ii) 2-Äthyl-5-methyl-benzyl- alkohol aus 3-Penten-1-ol	110-112°C/10mm	3.6
iii) 2-Propyl-5-äthyl-benzyl- alkohol ¹⁾ aus 2-trans-Hexen-1-ol		
a) ohne Lösungsmittel ¹⁾	138-139°C/12mm	6,0
b) in Dekalin	„	„

* Kolonne d.

Die Versuchsbedingung:

(D) Kolonne d: PEG-1500 ($\phi 0.6 \times 200$ cm), Temp. 130°C, Trägergas: He mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 130ml/min.

(E) Kolonne e: PEG-6000 ($\phi 0.6 \times 60\text{cm}$), Temp. 165°C , Trägergas: He mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 250 ml/min.

Aus Tabelle 2 ersieht man, dass die Maxima für die Aldehyde als die der entsprechenden Alkohole vorlaufend vorgehen. Tabelle 3 erwähnt die Tatsache, dass um die Ausbeute des 2-Propyl-5-äthylbenzylalkohols in der Blätteralkohol-reaktion zu erhöhen, wir die Reaktion auch in Benzol, Toluol und Dekalin als Lösungsmittel führten und dabei 2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohol nur in Dekalin erhalten wurde. Unabhängig von Existenz des Lösungsmittels veränderte sich fast keine Ausbeute.

Es scheint, dass das an der Reaktionstemperatur ($180 - 200^{\circ}\text{C}$) hängt.

LITERATUR

- (1) A.Hatanaka, M.Ohno u. Y.Inouye, *Angew. Chem.*, **74**,291(1962); M.Ohno, A.Hatanaka u. Y. Inouye, *Biol.Chem.*, **26**, 460(1962); M.Ohno u. A.Hatanaka, *Dieses Bulletin*, **40**, 341 (1962).
- (2) A.Hatanaka, M.Hamada u. M.Ohno, *Bull Agr. Chem. Soc. Japan*, **24**, 115 (1960).
- (3) A.Hatanaka, u. M.Ohno, *Agr. Biol. Chem.*, **25**, 7 (1961).
- (4) G.B.Bachman, *J. Am. Chem. Soc.*, **455**, 4281 (1933).
- (5) Blätteralkhol (XII), *Agr. Biol. Chem.*, im Druck.