

Blätteralkohol und Blätteraldehyd

Minoru OHNO und Akikazu HATANAKA*

(Ohno Laboratorium)

Eingegangen am 15. Oktober 1962

INHALT

- I. Einleitung
- II. Darstellung von *n*-Hexen-1-olen und *n*-Hexen-1-olen
- III. Über das Vorkommen des *trans*-Isomeren in der natürlichen Blätteralkohol-Fraktion
- IV. Die Synthese und die geometrische Konfiguration von Blätteraldehyd
- V. Aromatische Verbindung aus dem Blätteralkohol

I. EINLEITUNG

Blätteralkohol (3-*cis*-Hexen-1-ol)¹⁻⁵⁾ und Blätteraldehyd (2-*trans*-Hexen-1-al)^{6,7)} kommen in Pflanzenreich weit verbreitet vor und zeigen einen eigentümlichen Geruch nach frischen grünen Blättern, von dem dieser Name stammte. Der Alkohol, der aus einem Anteile (3-*cis*-Hexenyl-Gruppe) der Struktur von *Jasmon* (3-Methyl-2-(2'-*cis*-pentenyl)-2-cyclopenten-1-on)⁸⁻¹¹⁾, Veilchenblätteraldehyd (2-*trans*-6-*cis*-Nonadien-1-al)¹²⁻¹⁷⁾ und Gurkenalkohol (2-*trans*-6-*cis*-Nonadien-1-ol)^{15,18)} besteht, ist vom pflanzenphysiologischen sowie vom riechstoffchemischen Gesichtspunkt aus und auch aus dem geometrischen und konstitutionellen Interesse untersucht worden.

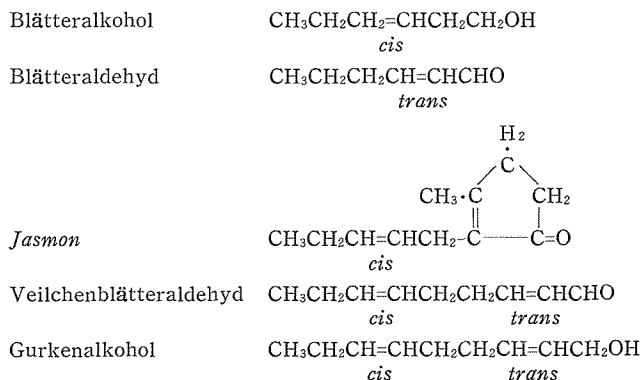


Abb. 1.

Vor einigen Jahren wurde veröffentlicht, daß Blätteralkohol auf Seidenraupen und auf *Listroderes costriostriis* Var. lockend wirkt¹⁹⁻²⁴⁾ und 2-*trans*-Hexen-1-ol-acetat (ein dem Blätteralkohol verwandter Stoff) Sexual-Lockstoff²⁵⁾ für männlichen *Belostoma indica* ist. Der Blätteraldehyd hat für uns den Reiz, da er Insekten-

* 大野 稔・畑中顯和

teraldehyd) wurde die gleiche Verbindung erhalten. Durch dieselbe Reaktion wurde aus 3-Penten-1-ol die aromatische Verbindung 2-Äthyl-5-methyl-benzylalkohol und aus 2-*trans*-Buten-1-ol 2-Methyl-benzylalkohol erhalten.

Besonders möchten wir die oben beschriebene interessante Reaktion als „Blätteralkohol-Reaktion“ bezeichnen, durch die Benzylalkohole mit verschiedenen Substitutionen aus $\alpha\beta$ - oder $\beta\gamma$ -ungesättigten, *n*-primären Alkoholen oder Aldehyden hergestellt werden³⁶⁾.

II. DARSTELLUNG VON *n*-HEXIN-1-OLEN UND *n*-HEXEN-1-OLEN

Blätteralkohol, ein Isomerer von *n*-Hexen-1-ol, ist die Hauptkomponente des charakteristischen Geruches in den Blättern und existiert weit in frischen Blättern mehrerer Pflanzen¹⁾ in freiem und gebundenem Zustand (als Phenylelessigsäureester in Pfefferminzöl^{2,3)}). Der Alkohol ist nicht nur von pflanzenphysiologischem sowie riechstoffchemischem Gesichtspunkt aus sondern auch aus geometrischem Interesse untersucht worden, da er aus dem Bruchstück (3-*cis*-Hexenyl-Gruppe) von *Jasmon*^{8-11,46)}, Veilchenblätteraldehyd^{12-17,46)} und Gurkenalkohol^{15,18,46)} besteht. Vor kurzem wurde aufgeklärt, daß 3-*cis*-Hexen-1-ol und 2-*trans*-Hexen-1-ol-acetat gegen die Insekten die Lockwirkungseigenschaften aufweisen^{19,25)}. Darum sind die Alkohole nicht nur für Pflanzen sondern auch für Insektenphysiologie die wichtigen Stoffe.

Zur Gewinnung des 3-*cis*-Hexen-ols (Blätteralkohols) haben M. Stoll und A. Rouve⁴¹⁾ von 360g Methyläthylketon ausgehend durch ein recht mühsames Verfahren 7g von rohem 3-Hexin-1-ol (1.5% in Bezug auf Methyläthylketon) hergestellt, daraus haben sie durch katalytische Hydrierung mit kolloidem Palladium bei 21~23° 3-*cis*-Hexen-1-ol gewonnen. Da aber viel *trans*-Isomeres in diesem 3-*cis*-Hexen-1-ol zusammen existierte und sie das *cis-trans*-Gemisch nicht isolieren konnten, konnten sie den 3-*cis*-Hexen-1-ol in der geometrisch reinen Form nicht erhalten. Für das obige mühsame Verfahren haben wir auf dem Wege in Abb. 2^{47,48)} aus Tetrahydrofuran in einer Ausbeute von 16% das 3-Hexin-1-ol gewonnen. Wir konnten aber nicht eine hohe Ausbeute erreichen, obwohl diese Reaktion sorgfältig wiederholt wurde.

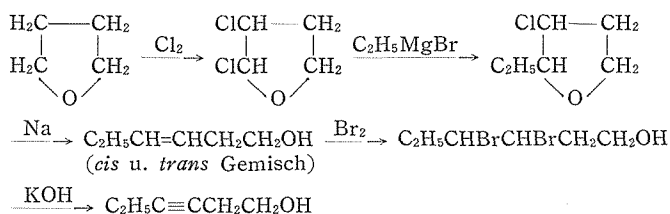


Abb. 2. Darstellung des 3-Hexin-1-ols aus Tetrahydrofuran.

Um zu untersuchen, warum die Ausbeute an 3-Hexin-1-ol über 16% weiter nicht erhöht wird, haben wir die folgenden Versuchen unternommen: Zuerst stellen wir das reine 3-*cis*- und 3-*trans*-Hexen-1-ol dar und dann kann man das *cis*- und *trans*-Isomere jeweils mit Brom verätzen und anschließend durch Behandlung in KOH-Lösung HBr eliminieren. Aus dem *cis*-Isomeren wurde 3-Hexin-1-ol wie erwartet durch Eliminierung von 2 Mol HBr gewonnen, während aus dem

Blätteralkohol und Blätteraldehyd

trans-Isomeren nur Monobrom-hexen-1-ol entstand. Für dieses Erscheinung kann man den folgenden Mechanismus vorschlagen: Beim Bromieren gibt das *cis*-Isomere *threo*-3,4-dibrom-hexan-1-ol und das *trans*-Isomere dagegen *erythro*-Verbindung (Vgl. Abb. 3).

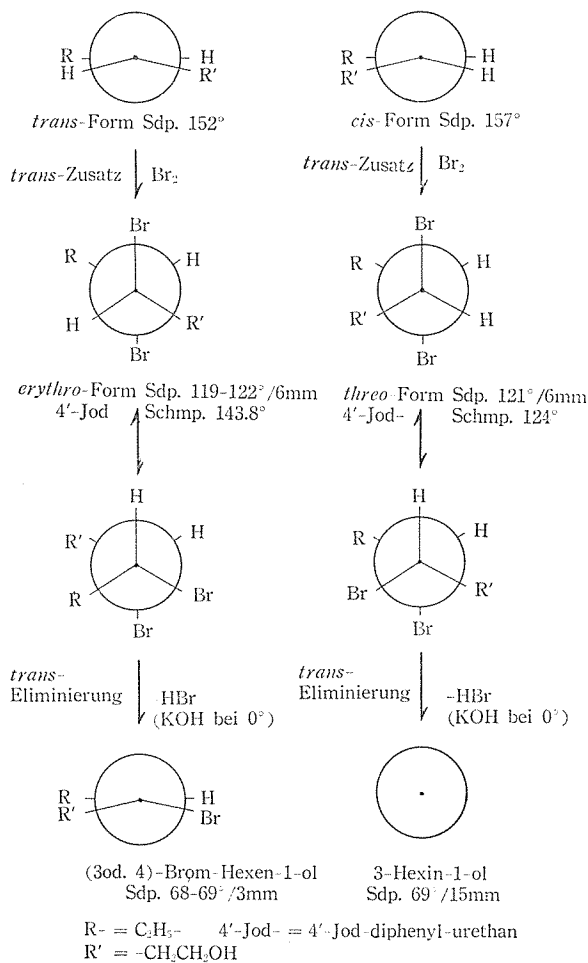
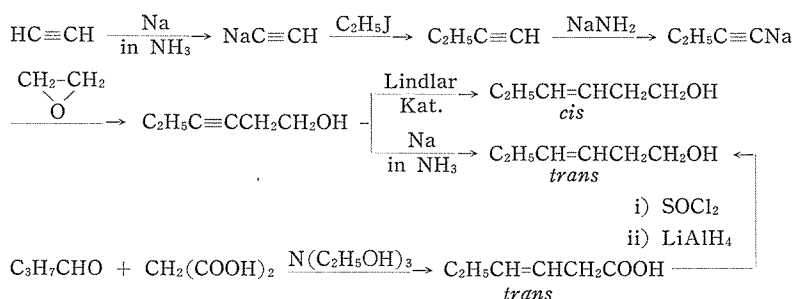


Abb. 3.

Bei der Entspaltung von HBr wird 2 Mol HBr bei erstem und aber nur 1 Mol HBr bei letztem eliminiert. Daher kann kein 3-Hexin-1-ol aus dem *trans*-Isomeren dargestellt werden. Es ist kaum möglich, aus dem 3-(*cis*- und *trans*-Gemisch)-Hexen-1-ol, das nach der Methode von Crombie hergestellt wird (Abb. 2), in der Ausbeute über 16% das Zielprodukt (3-Hexin-1-ol) herzustellen, da das Ausgangsmaterial in diesem Fall mit etwa 70% an dem *trans*-Isomeren beigemischt sein dürfte.

Wir konnten aber nach dem Verfahren von Sondheimer⁵³⁾ aus Acetylen in guter Ausbeute 3-Hexin-1-ol darstellen. Bei der Reaktion kann man die Ausbeute dadurch auf 56% erhöht, daß die Eintropfgeschwindigkeit des Äthylenoxyds und die Reaktionstemperatur sorgfältig kontrolliert wird (Abb. 4). In der Reaktion


 Abb. 4. Darstellung von 3-Hexin-, 3-*cis*- und 3-*trans*-Hexen-1-ol.

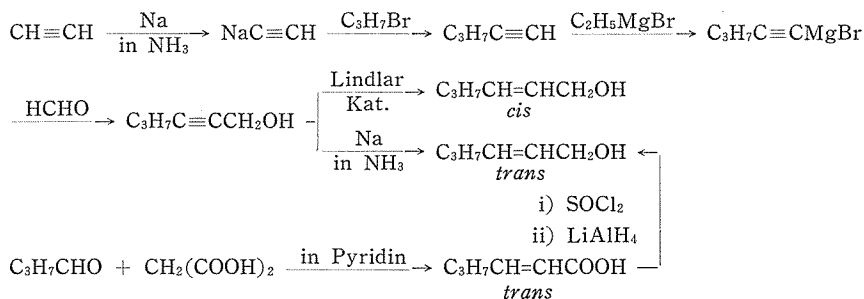
kann man außer dem 3-Hexin-1-ol, 3-Hexin-2-ol und Alkoxyäthanol als Nebenprodukt gewinnen.

Die folgende Tafel zeigt die Ausbeute des seit 1938 dargestellte 3-Hexin-1-ols.

Tafel 1.

	Sdp.°/mm	Ausbeute
M. Stoll u. A. Rouve (1938) ⁴¹⁾	66/12	1.5% aus Methyläthylketon
S. Takei u. M. Ohno (1940) ⁴⁷⁾	67/13	62% aus Rohem natürlichen Blätteralkohol
M. S. Newman (1949) ⁵⁴⁾	160-170	48% aus 1-Butin-natrium
F. Sondheimer (1950) ⁵³⁾	74/23	48% aus Äthyljodid
L. Crombie (1950) ⁴⁸⁾	94/52	7% aus Tetrahydrofuran
S. H. Harper (1955) ¹¹⁾	69/15	44% aus Äthyljodid
Autoren (1959) ³³⁾	72/20	16% aus Tetrahydrofuran
Autoren (1959) ³³⁾	163-167	48% aus Äthyljodid
Autoren (1960) ³⁴⁾	162-163	56% aus Äthyljodid

Wir stellten 2-Hexin-1-ol nach M. S. Newman⁵⁴⁾ dar. Aber das durch dieses Verfahren gewonnenen 2-Hexin-1-ol war nicht vollkommen rein. Die Einleitung des überschüssigen Formaldehydgases veranlaßt die Unreinheit.


 Abb. 5. Darstellung von 2-Hexin-, 2-*cis*- und 2-*trans*-Hexen-1-ol.

4-Hexin-1-ol wurde zuerst von L. Crombie⁵⁵⁾ nur in einer geringeren Ausbeute erhalten. Nachher konnte aber M. S. Newman⁵⁴⁾ den 4-Hexin-1-ol nicht gewinnen, da er aus 1-Jod-4-hexin und Kaliumacetat kein 4-Hexin-1-ol-acetat erhalten kann. Aus 1-Jod-4-hexin und Silberacetat haben wir in guter Ausbeute das 4-Hexin-1-ol-acetat und dann durch Hydrolyse dieses Acetats 4-Hexin-1-ol erhalten (Abb. 6).

Blätteralkohol und Blätteraldehyd

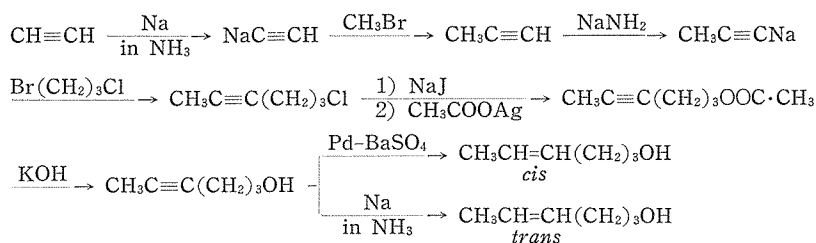


Abb. 6. Darstellung von 4-Hexin-, 4-*cis*- und 4-*trans*-Hexen-1-ol.

Wir stellten 5-Hexin-1-ol nach einem ähnlichen Verfahren wie bei dem 4-Hexin-1-ol her (Abb. 7).

In dieser Weise kann man alle vier Isomeren des *n*-Hexin-1-ols aus dem in flüssigem Ammoniak gelösten Acetylnatrium darstellen. Besonders war sehr merkwürdig, daß die Ausbeute bei der Herstellung von 4- und 5-Hexin-1-ol viel besser als die des bisher bekannten Verfahrens ist.

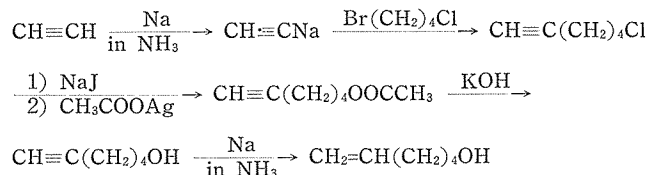


Abb. 7. Darstellung von 5-Hexin- und 5-Hexen-1-ol.

Durch Hydrierung des entsprechenden *n*-Hexin-1-ols konnten wir die theoretisch möglichen sieben geometrischen Isomeren des *n*-Hexen-1-ols darstellen: 2-, 3- und 4-*trans*- und 5-Hexen-1-ol wurden durch Reduktion des entsprechenden *n*-Hexin-1-ols mit dem in flüssigem Ammoniak gelösten Natrium gewonnen und dagegen wurden 2-, 3- und 4-*cis*-Hexen-1-ol durch die katalytische Halbhhydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat bei -18° erhalten^{33,47,56}. Das 3-*cis*-

Tafel 2. Die physikalischen Konstanten von *n*-Hexin-1-olen und *n*-Hexen-1-olen.

<i>n</i> -Hexin-1-ol	n_{D}^{20}	Sdp. °	3,5-D.N.B. Schmp. °
2-	1.4551	167	68.5
3-	1.4537	163	71
4-	1.4588	94/30mm	71.5
5-	1.4512	172	58
<i>n</i> -Hexen-1-ol			
2- <i>cis</i> -	1.4340	153-6	51-51.5
2- <i>trans</i> -	1.4369	153	61.5
3- <i>cis</i> -	1.4419	157	49
3- <i>trans</i> -	1.4361	153	48
4- <i>cis</i> -	1.4431	157-9	25-25.5
4- <i>trans</i> -	1.4449	161-3	33-33.5
5-	1.4370	157-8	50-51

3,5-D.N.B. = 3,5-Dinitrobenzoat

Hexen-1-ol hat in dem IR-Spektrum die typische „out of plane“-Schwingung von der *trans*-Absorptionsbande aufgewiesen (Abb. 9-b), obgleich die Hydrierung des 3-Hexin-1-ols unter der sorgfältigen Wahl vom Gehalt des Palladiums und von der Hydrierungstemperatur wiederholt wurde. Nachdem konnten wir mit dem Lindlar-Katalysator³¹⁾ bei Raumtemperatur zuerst 3-*cis*-Hexen-1-ol in reiner Form gewinnen³⁴⁾ (Abb. 9-c).

In Tafel 2 sind die physikalischen Konstanten von *n*-Hexin-1-olen und *n*-Hexen-1-olen zusammengestellt.

AUSWERTUNG DER INFRAROTSPEKTREN

In dem IR-Spektrum der vier *n*-Hexin-1-ole kann man an der Stellungszuordnung dieser dreifachen Bindung die interessante Tatsache vorschlagen (Abb. 8): Zwischen $2270\sim 2180\text{cm}^{-1}$ ($4.4\sim 4.8\mu$) wurde nur die $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ -Valenzschwingung von 3-Hexin-1-ol kaum gefunden. Das scheint davon zuliegen, daß die Molekularstruktur des 3-Hexin-1-ols für die dreifache Bindung fast symmetrisch ist. Der Vorschlag stimmt mit dem von Wotiz³⁷⁾ über die symmetrischen Alkynverbindungen überein.

2-Hexin-1-ol zeigt bei 2250cm^{-1} (4.46μ) eine scharfe Bande und 4-Hexin-1-ol bei 2249cm^{-1} (4.45μ) eine Bande. Aber für die $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung von

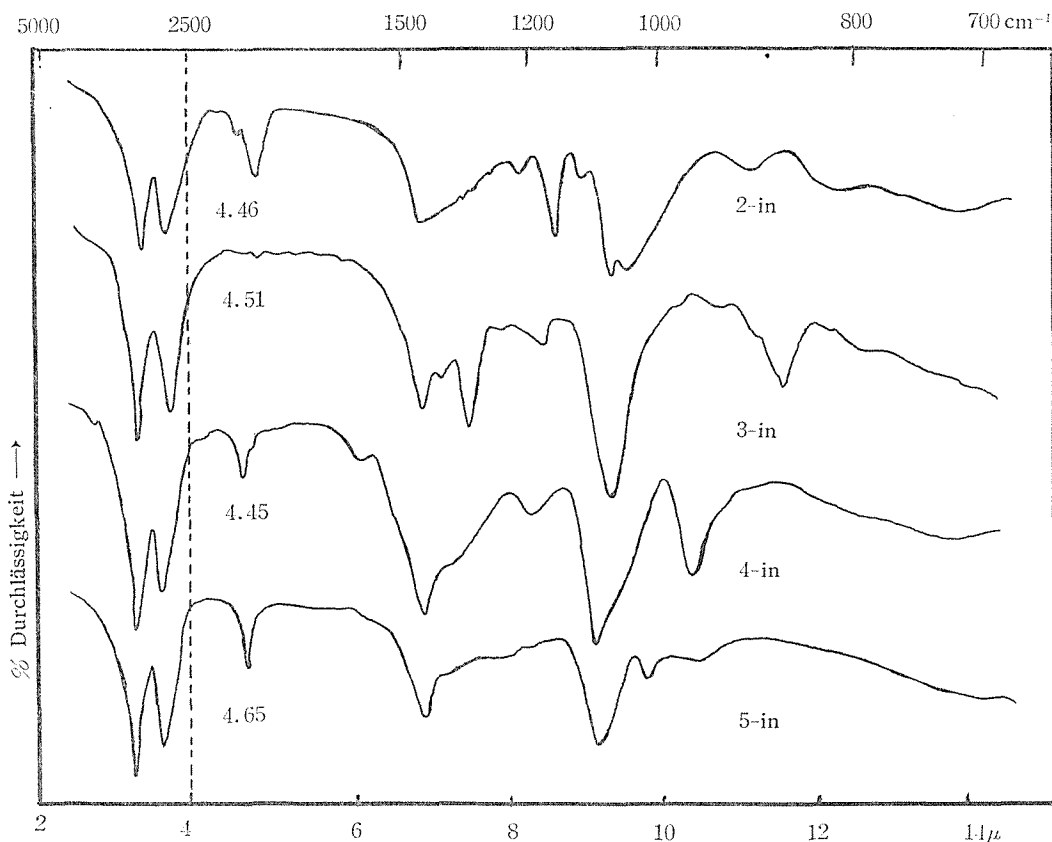
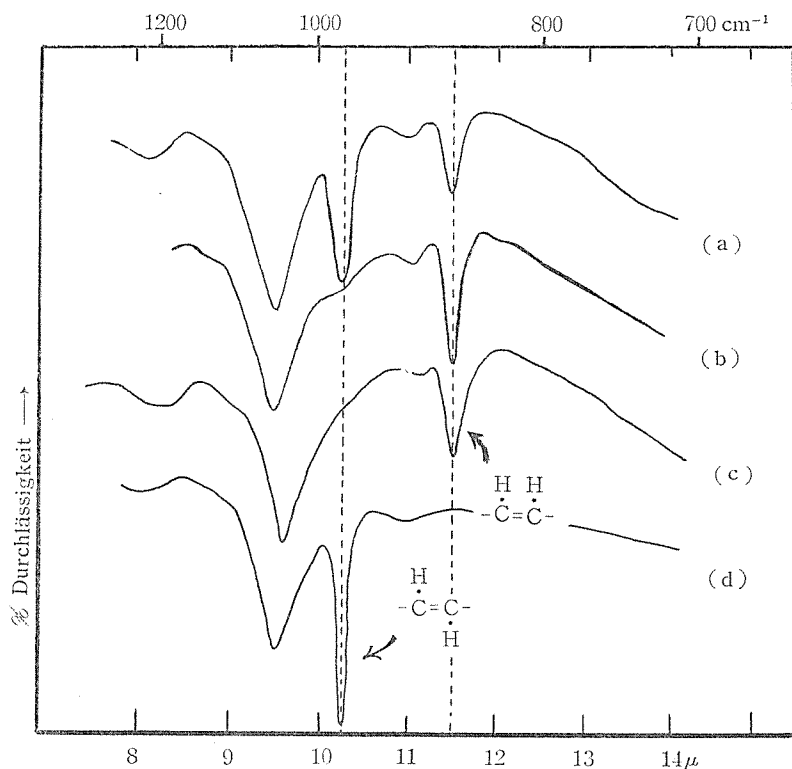


Abb. 8. IR-Spektren der *n*-Hexin-1-olen.

5-Hexin-1-ol wird eine Bande bei 2200cm^{-1} (4.65μ) zugeordnet. Allgemein wies die Absorptionsbanden von $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ -Valenzschwingung der dreifachen Bindung sehr schwächer als die der Doppelbindung auf.

Die typische „out of plane“-Schwingung von 3-*trans*-Hexen-1-ol zeigt bei 970cm^{-1} (10.3μ) und die von 3-*cis*- bei 870cm^{-1} (11.5μ). In Abb. 9 sind die IR-Spektren des 3-*cis*-Hexen-1-ols, das durch die Halbhydrierung des 3-Hexin-1-ols mit dem verschiedenen Katalysator hergestellt wurde, mit dem des 3-*trans*-Hexen-1-ols verglichen.



- (a) Pd-CaCO₃: Sondheimer (1950)⁵³⁾
 (b) Pd-BaSO₄: Autoren (1959)³³⁾
 (c) Pd-CaCO₃-Bleiacetat (Lindlar-Katalysator): Autoren (1960)³⁴⁾
 (d) Na in NH₃: 3-*trans*-Hexen-1-ol: Autoren (1959)³³⁾

Abb. 9. IR-Spektren des 3-*cis*-Hexen-1-ols.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(I) Darstellung von den vier Stellungsisomeren des *n*-Hexin-1-ols

1) 3-Hexin-1-ol

a) *Aus Acetylen.* 900ml flüssiges Ammoniak wurden in einen voraus völlig getrockneten und bei -40° außengekühlten Kolben eingegossen, und danach wurde Acetylen, das gereinigt, getrocknet und gekühlt wurde, zu dem eingeleitet. Unter Einleitung des Acetylens ließ man 25g kleines Natriumstück dem Reaktionsgemisch zugeben. Die Zugabe erfolgte in dem Maße, daß die blaue Farbe des freien Natriumstücks in flüssigen Ammoniak verschwindet. Sobald ein letztes Natriumstück

zu dem Acetylenartium völlig überführt, wurde die Einleitung unterbrochen und anschließend 15 Min. gerührt. 155g Äthyljodid in 150ml absol. Äther wurden in 1.5 Stdn. langsam eingetropft und noch 5~6 Stdn. auf -40° gerührt. Dem Reaktionsgemisch, in dem 1-Butin erhalten sein kann, ließ man die Natriumamidlösung (25g Natrium, 900ml flüssiges Ammoniak und 1g Ferrinitrat) teilweise zugefügen. Nach 1.5 stdg. Rühren wurden 95g Äthylenoxyd sofort eingegossen und weiter über 24 Stdn. auf -40° gerührt. Zuletzt wurden 60g Ammoniumchlorid sorgfältig zugegeben. Nachdem flüssiges Ammoniak zunächst bei Raumtemperatur und dann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde, wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gelöst und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers kann man 3-Hexin-1-ol von Sdp. $163\sim 7^{\circ}$ gewinnen; Ausb. 47g (48% in Bezug auf das Äthyljodid)**; n_D^{20} 1.4542. 3,5-Dinitrobenzoat*:

Schmp. 71° , $C_{13}H_{12}O_6N_2$ (292.25) Ber. C, 53.46; H, 4.14; N, 9.56.

Gef. C, 53.26; H, 4.17; N, 9.45.

Durch Wasserdampfdestillation des 3,5-Dinitrobenzoats mit Kaliumhydroxydlösung wurde reines 3-Hexin-1-ol erhalten; Sdp. 163° , n_D^{20} 1.4537. Auch aus dem Phthalsäurehalbester kann man reines 3-Hexin-1-ol gewinnen; Sdp. $162\sim 4^{\circ}$, n_D^{20} 1.4573.

b) Aus Tetrahydrofuran. 2-Äthyl-3-chlortetrahydrofuran: 262g 2,3-Dichlortetrahydrofuran, das aus Tetrahydrofuran mit Chlorgas⁴⁸⁾ hergestellt wurde, kann man in die Grignard'sche Verbindung, die aus 52.6g Magnesiumspäne und 240g Äthylbromid voraus präpariert worden war, tropfenweise zufügen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 6 Stdn. erwärmt. Zuletzt wurde die mit Eis gekühlte Mischung mit 2n HCl hydrolysiert. Den Ätherauszug wusch man mit 2n $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser. Nach Abdestillieren des Äthers ging 2-Äthyl-3-chlortetrahydrofuran bei $62\sim 75^{\circ}/21mm$ über; Ausb. 174g (69% d. Th.).

3-Hexen-1-ol (*cis*- und *trans*-Gemisch): 174g 2-Äthyl-3-chlortetrahydrofuran wurden unter Rühren und Außenkühlung zum Natriumpulver in Äther zugefügt. Die Zugabe erfolgte in dem Maße, daß das Gemisch stets in gelindem Sieden blieb. Es wurde bis Verschwinden des Natriumpulvers unter Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde zum mit Äther bedeckten Eisstückwasser eingegossen. Bei der Destillation des ätherischen Auszugs kann man 3-Hexen-1-ol (*cis*- und *trans*-Gemisch) von Sdp. $64\sim 5^{\circ}/19mm$ erhalten; Ausb. 109.5g (71% d. Th.).

3,4-Dibromhexan-1-ol: 20g 3-Hexen-1-ol wurden in 200ml Äther unter Eiskühlung mit 32g Brom behandelt. Nach Eindampfen des Äthers wurde das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Der Hauptteil siedete bei $115\sim 122^{\circ}/5mm$; Ausb. 41g (78.8% d. Th.).

Rohes 3-Hexin-1-ol: 160g 3,4-Dibromhexan-1-ol wurden mit alkohol. Kaliumhydratlösung (80g Kaliumhydrat, 5ml Wasser und 160ml Äthylalkohol) versetzt, wobei sich Kaliumbromid ausschied. Es wurde auf dem Wasserbad einigen Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene Kaliumbromid wurde in Wasser gelöst und dann das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers kann man rohes 3-Hexin-1-ol von Sdp. $163\sim 172^{\circ}$ gewonnen. Es zeigte

* 3,5-Dinitrobenzoat: 3,5-DNB.

** Vgl. S. 323

in der Flamme keine Halogen-Reaktion. 3,5-DNB: Schmp. 73°. Durch Wasserdampfdestillation des 3,5-Dinitrobenzoats mit Kaliumhydroxydlösung ging reines 3-Hexin-1-ol bei 72°/20mm über; n_D^{20} 1.4535.

threo-3,4-Dibrom-hexan-1-ol: Aus 0.3g reinem 3-*cis*-Hexen-1-ol und 0.25g Brom wurden 0.78g *threo*-3,4-Dibrom-hexan-1-ol auf die gleiche Weise erhalten wie die des oben geschriebenen 3,4-Dibromhexan-1-ols. Aus 0.78g diesem Dibromalkohol und 4'-Jod-diphenylisocyanat ließ man 1.25g 4'-Jod-diphenylurethan gewinnen;

Schmp. 124°, $C_{19}H_{20}O_2N_2Br_2$ (581) Ber. C, 39.26; H, 3.44
Gef. C, 39.18; H, 3.70.

erythro-3,4-Dibrom-hexan-1-ol: Aus 1.2g reinem 3-*trans*-Hexen-1-ol und 1.0g Brom wurden 4.4g *erythro*-Dibrom-hexan-1-ol erhalten; 4'-Jod-diphenylurethan:

Schmp. 143.8°, $C_{19}H_{20}O_2N_2Br_2$ (581) Ber. C, 39.26; H, 3.44
Gef. C, 39.42; H, 3.77.

Das Urethan zeigte beim Mischen mit dem des *threo*-Dibromalkohols die Schmelzpunktserniedrigung.

3-Hexin-1-ol aus *threo*-3,4-Dibrom-hexan-1-ol: 1.16g *threo*-3,4-Dibrom-hexan-1-ol wurden mit 35% alkohol. Kaliumhydroxydlösung bei 0° behandelt. Nach der gewöhnlichen Behandlung kann man 3-Hexin-1-ol von Sdp. 69°/15mm gewinnen; Ausb. 0.37g (85% d. Th.).

(3- oder 4-) Monobrom-hexen-1-ol aus *erythro*-3,4-Dibrom-hexan-1-ol: Nach Eliminierung eines Bromwasserstoffes von *erythro*-3,4-Dibrom-hexan-1-ol mit 35% alkohol. Kaliumhydroxydlösung bei 0° ging (3- oder 4-) Monobrom-hexen-1-ol bei 69°/3mm über; Ausb. 0.3g (84% d. Th.).

2) 2-Hexin-1-ol:

42g 1-Pentin (92% in Bezug auf das Propylbromid⁸⁸⁾) in 200ml Äther, das durch die Umsetzung von Acetylnatrium mit Propylbromid erhalten wurde, wurden unter Rühren und Außenkühlung zum Grignard'schen Reagens, das aus 18.5g Magnesiumspäne und 84g Äthylbromid präpariert worden war, tropfenweise zugefügt und dann wurde es noch 5 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nachdem man ließ den Tropftrichter mit Einleitungsrohr (d: 8mm) umtauschen. Das auf 180~200° entwickelte Formaldehydgas (aus 3 Mol Paraformaldehyd) wurde unter Rühren und Rückfluß zum Reaktionsgemisch mit dem Strom des Stickstoffes eingeleitet. Es wurde noch weiter 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Zuletzt wurde das mit Eis gekühlte Reaktionsgemisch mit 10% HCl hydrolysiert. Den Ätherauszug wusch man völlig mit 10% NaHCO₃-Lösung und Wasser. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 2-Hexin-1-ol von Sdp. 160~173°; Ausb. 40g (67% in Bezug auf das 1-Pentin),

3,5-DNB: Schmp. 68.5°, $C_{13}H_{12}O_6N_2$ (292.25) Ber. C, 53.46; H, 4.14; N, 9.59
Gef. C, 53.62; H, 4.22; N, 9.44.

Phthalsäurehalbester: Schmp. 83°. Reines 2-Hexin-1-ol: Sdp. 167°, n_D^{20} 1,4551.

3) 4-Hexin-1-ol:

1-Chlor-4-hexin: 257g Methylbromid wurden zu dem in 1500ml flüßigem Ammoniak gelösten Acetylnatrium, das aus 36g Natrium hergestellt wurde, in 2

Stdn. langsam zugetropft und danach noch 5~6 Stdn. auf -40° gerührt. Das Natriumamidlösung (36g Natrium, 1000ml flüssiges Ammoniak und 1g Ferrinitrat) wurde zum Gemisch je in einer kleinen Menge zugegeben und weiter 1.5 Stdn. bei -40° gerührt. 228g 1-Brom-3-chlor-propan⁶⁹⁾ wurden zum Reaktionsgemisch, in dem 1-Propinnatrium hergestellt wurde, tropfenweise zugegeben. Zuletzt wurden 95g Ammoniumchlorid sorgfältig teilweis zugefügt. Nach Eindampfen des flüssigen Ammoniaks ging 1-Chlor-4-hexin bei $146\sim 158^{\circ}$ über; Ausb. 70g (40% in Bezug auf das Methylbromid).

1-Jod-4-hexin: 65g 1-Chlor-4-hexin wurden mit 95g Natriumjodid in 300ml Aceton versetzt und dann noch 20 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Nach Filtrieren des ausgeschiedenen Natriumchlorids und Abdestillieren des Acetons kann man 1-Jod-4-hexin von Sdp. $97\sim 103^{\circ}/35\text{mm}$ erhalten; Ausb. 109g (94% d. Th.).

4-Hexin-1-ol-acetat: 34.3g 1-Jod-4-hexin kann man zu 42.5g Silberacetat in 200ml Benzol zufügen und es wurde weiter 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nachdem das ausgeschiedene Silberjodid abgefiltriert und Benzol abgedestilliert wurde, ging 4-Hexin-1-ol-acetat bei $96\sim 98^{\circ}/28\text{mm}$ über; Ausb. 18.7g (78.7% d. Th.), n_D^{20} 1.4526.

4-Hexin-1-ol: 17g 4-Hexin-1-ol-acetat wurden mit 2n alkohol. Kaliumhydroxyd versetzt und danach 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach der gewöhnlichen Behandlung erhielt man 4-Hexin-1-ol von Sdp. $94\sim 97^{\circ}/30\text{mm}$; Ausb. 9.2g (75% d. Th.),

3,5-DNB: Schmp. $71\sim 71.5^{\circ}$, $C_{13}H_{12}O_6N_2$ (292.25) Ber. C, 53.46; H, 4.14; N, 9.59
Gef. C, 53.49; H, 4.39; N, 9.62.

Reines 4-Hexin-1-ol: Sdp. $94\sim 94.7^{\circ}/30\text{mm}$, n_D^{20} 1.45888.

4) 5-Hexin-1-ol

4-Chlor-butan-1-ol⁶⁹⁾: Der Strom des Chlorwasserstoffgases ließ man zu 72g Tetrahydrofuran in Gegenwart von 0.1g Aluminiumchlorid bei 65° eingeleitet. Zugleich Anspringen der Reaktion stieg die Reaktionstemperatur auf und dann nach 4 Stdn. in 105° wurde die Einleitung unterbrochen. Nach dem gewöhnlichen Verfahren erhielt man 4-Chlor-butan-1-ol von Sdp. $93\sim 103^{\circ}/30\text{mm}$; Ausb. 75g (69% d. Th.).

1-Brom-4-chlor-butan: 95g Phosphortribromid wurden unter Eiskühlung zum 75g 4-Chlor-butan-1-ol tropfenweise zugegeben und danach 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei Destillieren des Reaktionsprodukts siedete 1-Brom-4-chlor-butan bei $171\sim 176^{\circ}$; Ausb. 94.7g (80% d. Th.).

1-Chlor-5-hexin: 90g 1-Brom-4-chlor-butan wurden zum in 500ml flüssigen Ammoniak gelösten Acetylnatrium, das voraus aus 12g Natrium präpariert wurde, während 1.5 Stdn. sorgfältig zugetropft und dann 7 Stdn. bei -40° gerührt. Auf die gleiche Weise wie die des oben geschriebenen 1-Chlor-4-hexins kann man 1-Chlor-5-hexin von Sdp. $144\sim 148^{\circ}$ erhalten; Ausb. 33.8g (55.3% d. Th.).

1-Jod-5-hexin: Auf dem gleichen Verfahren des 1-Jod-4-hexins wurde 1-Jod-5-hexin aus 29.5g 1-Chlor-5-hexin und 50g Natriumjodid erhalten; Ausb. 30g (69.1% d. Th.).

5-Hexin-1-ol-acetat: Aus 28.5g 1-Jod-5-hexin und 22.9g Silberacetat kann man 5-Hexin-1-ol-acetat von Sdp. 94~96°/32mm gewinnen; Ausb. 14g (72% d. Th.), n_D^{20} 1.4457.

5-Hexin-1-ol: Durch die gleiche Behandlung des 4-Hexin-1-ols wurde 5-Hexin-1-ol aus 13g 5-Hexin-1-ol-acetat erhalten; Ausb. 6.4g (70.5% d. Th.), n_D^{20} 1.4457, Sdp. 89~91°/30mm.

3,5-DNB: Schmp. 57°, $C_{13}H_{12}O_6N_2$ (292.25) Ber. C, 53.42; H, 4.14; N, 9.59
Gef. C, 53.49; H, 4.32; N, 9.79.

(II) Darstellung von sieben geometrischen Stellungsisomeren des *n*-Hexen-1-ols

cis-Isomere

3-*cis*-Hexen-1-ol: a) *Mit Palladium-Bariumsulfat:* 2g reines 3-Hexin-1-ol in 60ml Äther wurden mit 0.8g Palladium-Bariumsulfat versetzt und dann wurde es mit Kältemischung bei -18° außengekühlt. Durch Einleitung vom Wasserstoff in den Kolben wurde 3-Hexin-1-ol hydriert. Die Zugabe erfolgte in dem Maße, daß es in 20 Min, 472ml Wasserstoff aufnimmt. 3,5-DNB: Schmp. 49.5°. Reines 3-*cis*-Hexen-1-ol: Sdp. 157° (Vgl. Add. 9-(b)).

b) *Mit Lindlar-Katalysator:* 2g reines 3-Hexin-1-ol wurden in Gegenwart von Lindlar-Katalysator bei Raumtemperatur hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kam die Wasserstoffaufnahme praktisch zum Stillstand. Bei Destillieren des hydrierten Produkts kann man 1.8g reines 3-*cis*-Hexen-1-ol von Sdp. 157° erhalten, (Vgl. Abb. 9-(c)).

Reines 2- und 4-*cis*-Hexen-1-ol wurden durch das gleiche Verfahren erhalten wie das des 3-*cis*-Hexen-1-ols.

trans-Isomere

3-*trans*-Hexen-1-ol: a) *Natrium-Reduktion des 3-Hexin-1-ols.* 4.9g reines 3-Hexin-1-ol wurden zu der Natrium-flüssigesammoniaklösung (4.6g Natrium und 200ml flüssiges Ammoniak) unter Rühren und bei -40° Kühlung zugetropft. Nach 2 stdg. Rühren wurde überschüssiges Natrium durch Zugabe von 15g Ammoniumchlorid zersetzt. Nach Eindampfen des Ammoniaks wurde es in Wasser eingegossen und danach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers kann man 3-*trans*-Hexen-1-ol von 150~152° gewinnen; Ausb. 3.9 (80% d. Th.) n_D^{20} 1.4389, 3,5-DNB: Schmp. 48°. Reines 3-*trans*-Hexen-1-ol: Sdp. 153°, n_D^{20} 1.4361.

Reines 2-, 4-*trans*- und 5-Hexen-1-ol wurden auf die gleiche Weise erhalten wie die des 3-*trans*-Hexen-1-ols.

b) *Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion der 3-*trans*-Hexen-1-säure.*

3-*trans*-Hexen-1-säure^{17,61)}. 150g Triäthanolamin wurden mit 122g (aus Essigsäureäthylester umkristallisierter) Malonsäure unter Kühlung und Verrühren versetzt, dann 85g frisch destillierter Butyraldehyd zugegeben, gut durchgeschüttelt, mehrere Stdn. stehengelassen (CO₂-Entwicklung) und noch 8 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch schied beim Einrühren in 1200ml 2n HCl sofort ein schwach gelb gefärbtes Öl aus, das abgetrennt und mit den Äther. Auszugen — 4× je 100ml Äther — der wäßr. Phase vereinigt wurde.

Aus der Ätherlösung konnte Säure durch Ausschütteln mit 10% NaHCO₃-Lösung in zahlreichen 100ml Portionen herausgelöst werden. Die wäbr. Salzlösung wurde zur Entfernung von Verunreinigung noch 2 mal mit Äther gewaschen und die Hexensäure durch Ansäuern mit genügend 2n H₂SO₄ freigesetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers ging reine 3-*trans*-Hexen-1-säure bei 109~110°/15mm über; Ausb. 62g (46% d. Th.), n_{D}^{20} 1.4399.

3-*trans*-Hexen-1-säurechlorid: 45g Säurechlorid wurden aus 42g 3-*trans*-Hexen-1-säure und 60.5g Thionylchlorid durch die gewöhnliche Behandlung gewonnen; Sdp. 56~58°/18mm, n_{D}^{20} 1.4480.

3-*trans*-Hexen-1-ol: 45g Säurechlorid in 80ml absol. Äther ließ man langsam unter Rühren zu einer Suspension von 7.8g LiAlH₄ in 250ml Äther zutropfen. Die Zugabe erfolgt in Maße, daß die Mischung stets in gelindem Sieden blieb. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. unter schwachem Rückfluß erwärmt. Zu Zerlegung des Reaktionsprodukts von organischen Aluminiumverbindungen fügte man zunächst unter Außenkühlung in langsamer Tropfenfolge, dann rascher, insgesamt 400ml 2n HCl. Die organische Phase des klar gewordenen Kolbeninhaltes wurde abgetrennt, mit Wasser und wäbr. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 3-*trans*-Hexen-1-ol von Sdp. 65~66°/19mm; Ausb. 25g (80% d. Th.), n_{D}^{20} 1.4358.

2-*trans*-Hexen-1-ol⁶⁰⁾ (Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion der 2-*trans*-Hexen-1-säure): 62g 2-*trans*-Hexen-1-säure wurden aus 50g Butyraldehyd, 70g Malonsäure und 75g *Pridin* sowie 1g Piperidin durch das gleiche Verfahren erhalten wie das der 3-*trans*-Hexen-1-säure; Ausb. 62g (78% d. Th.), Sdp. 115~7°/15mm: Schmp. 32°. 59g Säurechlorid (Sdp. 63°/15mm, n_{D}^{20} 1.4659), das aus 50g Säure und 90g Thionylchlorid erhalten wurde, wurden mit 10g LiAlH₄ reduziert. Nach der gewöhnlichen Behandlung kann man 2-*trans*-Hexen-1-ol von Sdp. 156° gewinnen; Ausb. 23.2g (61% d. Th.), n_{D}^{20} 1.4369.

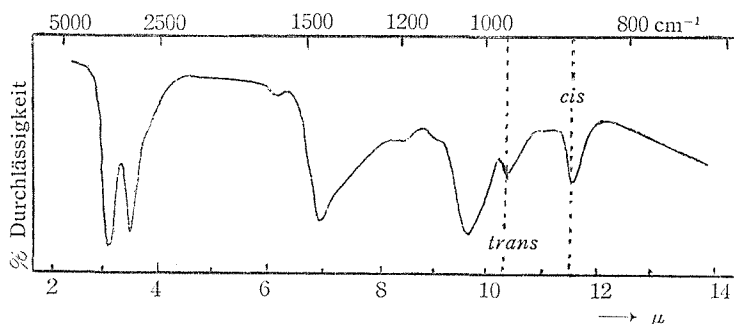
Tafel 3. Die Elementalanalyse des 3,5-Dinitrobenzoats der *n*-Hexen-1-olen.

Ber. C, 53.10 ; H, 4.79 ; N, 952			
Gef.			
2- <i>trans</i> -	C, 53.32 ;	H, 4.74 ;	N, 9.26
2- <i>cis</i> -	53.34	4.94	10.00
3- <i>trans</i> -	53.32	4.62	9.38
3- <i>cis</i> -	53.08	4.83	9.38
4- <i>trans</i> -	53.35	4.83	—
4- <i>cis</i> -	52.82	4.83	—
5-	53.43	4.75	9.46

III. ÜBER DAS VORKOMMEN DES *trans*-ISOMEREN IN DER NATÜRLICHEN BLÄTTERALKOHOL-FRAKTION

Das *cis*, *trans*-Problem des natürlichen Blätteralkohols, das seit 1938 Von M. Stoll^{41,42)} und S. Takei⁴³⁾ debattiert worden war⁶²⁾, konnte in 1950 schließlich von L. Crombie⁴¹⁾ an Hand des IR-Spektrums zugunsten der *cis*-Form entschieden

werden. Seitdem sind an der Konfiguration des natürlichen Blätteralkohols als 3-*cis*-Hexen-1-ol keine Zweifel mehr geäußert worden. Wir konnten bei genauerer Betrachtung des IR-Spektrums von Crombie eine sehr schwache Bande bei 970cm^{-1} nicht übersehen (Abb. 10).



(aus Pfefferminzöl : Crombie⁴¹⁾)

Abb. 10. IR-Spektrum des natürlichen Blätteralkohols.

Zur genaueren Ermittlung dieser für eine *trans*-Doppelbindung charakteristischen Bande isolierten wir natürlichen Blätteralkohol aus frischen Teeblättern. Diese zeigten im IR-Spektrum zwei scharfe Banden bei 970cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung) und 870cm^{-1} (*cis*-Doppelbindung) (Abb. 11). Um die Frage darüber aufzuklären, ob die *trans*-Form als solche in der Pflanze vorkommt oder aber sich bei der Behandlung aus der *cis*-Form bildet, wurden folgende Versuche unternommen:

1. Synthetisches 3-*cis*-Hexen-1-ol wurde auf dem Ölbad 10 Stdn. auf $130\sim 170^\circ$ erhitzt.

2. Synthetisches 3-*cis*-Hexen-1-ol wurde in Benzol mit 3,5-Dinitrobenzylchlorid und einigen Tropfen Pyridin versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das 3,5-DNB durch Wasserdampfdestillation mit Kaliumhydroxyd Lösung verseift.

In beiden Fällen zeigte das nach der Behandlung zurückgenommene 3-*cis*-Hexen-1-ol keine Änderung der Intensitäten im IR-Spektrum und in anderen physikalischen Eigenschaften. Diese Ergebnisse zeigen, daß auch der natürliche Blätteralkohol unter den Isolierungen beständig sein sollte.

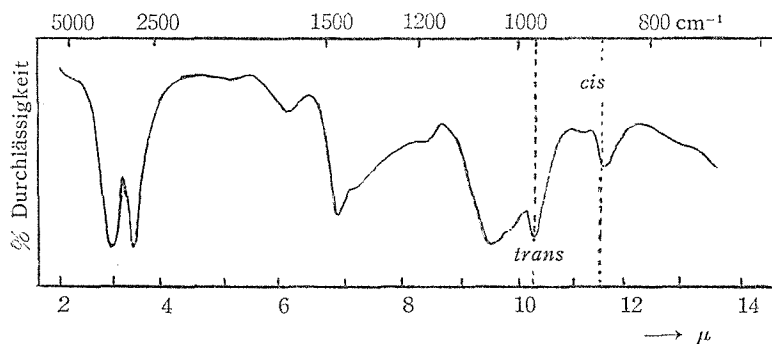
Als nächstes stellten wir aus natürlichen Blätteralkohol das 3,5-DNB her. Durch vielfache systematische Fraktionierung gelang es uns, daraus den 3-*trans*-Hexen-1-ol-ester rein zu isolieren. Sein IR-Spektrum stimmte mit dem des synthetischen 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-DNBs völlig überein. Gegenüber dem synthetischen *cis*-Isomeren ergaben sich im IR-Spektrum deutliche Unterschiede (Banden bei $10,2\mu$ bis $10,4\mu$, $12,8\sim 9\mu$, und $13,6\sim 9\mu$, Abb. 12 a~c).

Aus den Fraktionierungs-Versuchen und IR-Spektren geht hervor, daß das 3-*trans*-Hexen-1-ol zu $3\sim 6\%$ im natürlichen Blätteralkohol enthalten ist. Demnach besteht der natürliche Blätteralkohol aus Teeblättern aus einem Gemisch der *cis*-*trans*-Isomeren, wobei das *cis*-Isomere stark überwiegt. Nachdem gelang es uns, auch mit Gaschromatograph aus der natürlichen Blätteralkohol-fraktion (I) das

trans-Isomere rein zu isolieren und daraus kann man aufweisen, daß das *trans*-Isomere zu 5% in der Fraktion (I) enthalten ist (Abb. 13).

AUSWERTUNG DER INFRAROTSPEKTREN UND GASCHROMATOGRAMM

Aus der IR-Spektren des natürlichen Blätteralkohols und 3-*cis*-Hexen-1-ols kann man auf dem Bereich zwischen $900\sim 1100\text{cm}^{-1}$ ($9\sim 11\mu$) wesentliche Unterschiede finden: die charakteristische Absorptionsbanden für die natürliche Blätteralkohol-fraktion (I) die breite Bande bei $1080\sim 1035\text{cm}^{-1}$ ($9.2\sim 9.6\mu$) geliefert (Abb. 11), während die für synthetisches 3-*cis*-Hexen-1-ol (II) die scharfe Bande beobachtet wurde (Abb. 9-c). Aus den IR-Spektren des synthetischen 3-*trans*- und 3-*cis*-Hexen-1-ol-3,5-DNBs (V) kann man finden, daß bei $980\sim 960\text{cm}^{-1}$ ($10.2\sim 10.4\mu$) in *trans*-Form eine Absorptionsbande und in *cis*-Form zwei Banden, und bei $780\sim 775\text{cm}^{-1}$ ($12.8\sim 12.9\mu$) in *trans*-Form zwei Banden und in *cis*-Form eine



(aus Teeblättern : Autoren)

Abb. 11. IR-Spektrum des natürlichen Blätteralkohols.

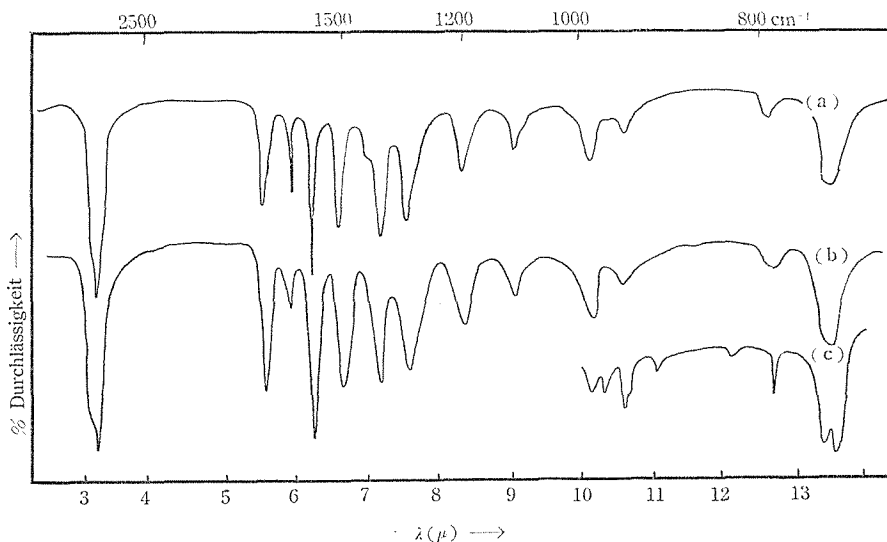


Abb. 12. IR-Spektren von natürlichem *trans*-Ester (a), synthetischem *trans*- (b) und synthetischem *cis*-Ester (c)

Bande. Im Vergleich zu den beiden Formen im Bereich zwischen $745\sim 720\text{cm}^{-1}$ ($13,6\sim 13,9\mu$) kann man die verzweigte Bande aufweisen.

Das IR-Spektrum des 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-DNBs (III), das aus dem natürlichen Blätteralkohol-fraktion-3,5-DNB isoliert wurde, stimmte mit dem des synthetischen 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-DNBs (IV) völlig überein (Abb. 12-a, b).

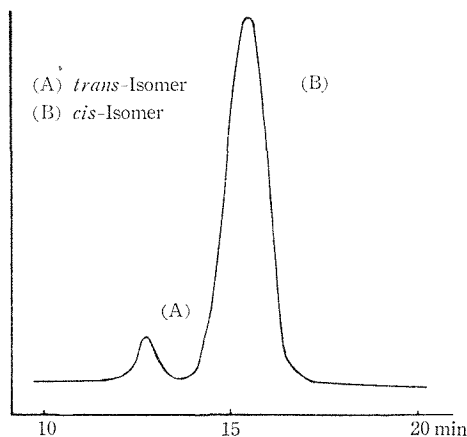


Abb. 13. Gaschromatogramm der natürlichen Blätteralkohol-fraktion (I).

Trägergas: N_2 , Strömungsgeschwindigkeit von etwa 45ml/min , Temperatur: 130° , Kolonne ($0,6\text{cm}\times 3\text{m}$): Polyäthylenglykol-6000, Spannung: 2mV , Gerät: Schimazu GC-1A.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Präparieren des natürlichen Blätteralkohols (I)

3300g frisches Tee-blätterchen, das mit Pflücken zu kleinem Stück geschnitten wurde, versetzte man mit Wasser der gleichen Menge. Nach Wasserdampfdestillation der Mischung wurde das Destillat mit NaCl gesättigt und danach mit $3\times 500\text{ml}$ Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wusch man mit 2n HCl und 2n KOH -Lösung völlig. Das Verfahren wurde in $30\times$ je 3300g wiederholt. Bei Destillation des rohen, ätherischen Öls, das aus ca. 95kg frischem Tee-blätterchen präpariert wurde, kann man eine Fraktion von Sdp. $68^\circ/28\text{mm}$ gewinnen. Nach der sorgfältigen Fraktionierung ging $4,29\text{g}$ Fraktion bei $150\sim 160^\circ$ über. Die Fraktion wurde mit Phthalsäureanhydrid in Benzol versetzt und nach der gewöhnlichen Behandlung wurde die Mischung zum Phthalsäurehalbester übergeführt. Durch die Wasserdampfdestillation mit 15% NaOH -Lösung des Halbesters wurde eine Fraktion (I) bei $152\sim 4^\circ$ erhalten; Ausb. $3,08\text{g}$, n_{D}^{20} $1,4378$.

Isolierung des 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-dinitrobenzoats aus dem natürlichen Blätteralkohol-fraktion-3,5-ester

Aus $2,02\text{g}$ Fraktion (I) und $5,98\text{g}$ 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden $6,0\text{g}$ natürliches Blätteralkohol-fraktion-3,5-ester hergestellt. Nach der vielmaligen, systematischen Umkristallisation wurde 3,5-Ester (III) isoliert, (Vgl. Abb. 12-a).

(III) stimmte mit (VI): synthetischem 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-ester in IR-Spektren völlig überein (Abb. 12-a und -b).

3,5-DNB (III): Schmp. 43°, C₁₃H₁₄O₆N₂ (294.27) Ber. C, 53.6; H, 4.76,
Gef. C, 53.29; H, 4.96.

3-Hexin-1-ol: Durch die Verbesserung des Sondheimer'schen Verfahrens⁵³⁾ kann man 3-Hexin-1-ol darstellen (Vgl. S. 329); Ausb. 55g (56% in Bezug auf 155g Äthyljodid), Sdp. 162~3°, n_D^{20} 1.4535, 3,5-DNB:

Schmp. 73°, C₁₃H₁₂O₆N₂ (292.25) Ber. C, 53.46; H, 4.14,
Gef. C, 53.26; H, 4.17.

Reines 3-Hexin-1-ol; Sdp. 163°, n_D^{20} 1.4545.

3-*trans*-Hexen-1-ol: Sdp. 150~2°, n_D^{20} 1.4361,

3,5-DNB (VI): Schmp. 48°, C₁₃H₁₄O₆N₂ (294.27) Ber. C, 53.06; H, 4.76,
Gef. C, 52.79; H, 4.79.

3-*cis*-Hexen-1-ol (Hydrieren mit LINDLAR-Katalysator): Sdp. 157°, n_D^{20} 1.4419, 3,5-DNB (V): (S. 329 IR-Abb. 9-c)

Schmp. 50°, C₁₃H₁₄O₆N₂ (294.27) Ber. C, 53.06; H, 4.79,
Gef. C, 52.78; H, 4.79.

IV. DIE SYNTHESE UND DIE GEOMETRISCHE KONFIGURATION VON BLÄTTERALDEHYD

Blätteraldehyd wurde in 1912 zuerst von T. Curtius und H. Franzen^{6,7)} durch Wasserdampfdistillation aus den grünen Blättern der Hainbuch (*Capinus betulus*) isoliert. Der Aldehyd kommt in grünen Blättern von verschiedenen Pflanzen weit verbreitet vor und gibt uns zusammen mit Blätteralkohol den intensiven eigentümlichen Geruch nach frischen grünen Blättern. Er ist seither als ein reizender Stoff untersucht worden, da er aus der riechstoffschemischen und pflanzenphysiologischen Hinsicht wichtig ist³¹⁾. Neuerdings kann man den Aldehyd auch in den giftigen Sekreten von *Eurycotis floridana* W. (eine Schabe)²⁹⁾ sowie *Crematogaster africana* Mayr (eine Ameise)³⁰⁾ finden, den sie als Abwehrstoff gegen andere Insekten ausdunsten. Außerdem ist er Insektenlockstoff und mögliches Ausgangsprodukt zu die Synthese von einem Isomeren des *n*-Hexadeka-(10, 12)-dien-(1)-ols, das Sexual-Lockstoff für Seidenspinner ist, und ein Farbbestimmungsfaktor der Schutzfarbe von Schwalbenschwanzpuppe (*Papilio xuthus* L.)^{26~28,32)}.

Obwohl der Blätteraldehyd ein sehr wichtiger Stoff zu sein scheint, kann man die Berichten über die Konfiguration und einfache, ergiebige Synthese dieser Substanzen kaum finden^{63~66)}. Besonders ist die Konfiguration des Blätteraldehyds als *trans*-Form nur hypothetisch angenommen worden, da die Stabilität der *cis*- $\alpha\beta$ -ungesättigten Aldehyde des Typs R-C=C-CHO sehr gering zu sein scheint,



denn R. A. Raphael⁴⁵⁾ konnte zeigen, daß die Hydrolyse von *cis*-Crotonaldehyd-diäthylacetal ausschließlich zum bekannten *trans*-Crotonaldehyd führt. Obgleich wir statt der Hydrolyse von *cis*-Aldehydacetal durch katalytische Hydrierung des 2-Hexin-1-als die Synthese von 2-*cis*-Hexen-1-al wiederholten, wurde die gezielte

Blätteralkohol und Blätteraldehyd

Verbindung nicht erhalten. Blätteraldehyd konnten wir über nur vier Stufen über die bisher unbekanntenen Zwischensprodukte in guter Ausbeute (50% in Bezug auf das Buttersäurechlorid) erhalten. Den Grund der guten Ausbeute kann man dadurch verstehen, daß Propyl- β -chlorvinylketon in 86,3% iger Ausbeute gewonnen und weiter zuletzt die Hydrolysierung des Diäthylacetals in 93% iger Ausbeute erfolgt wurde.

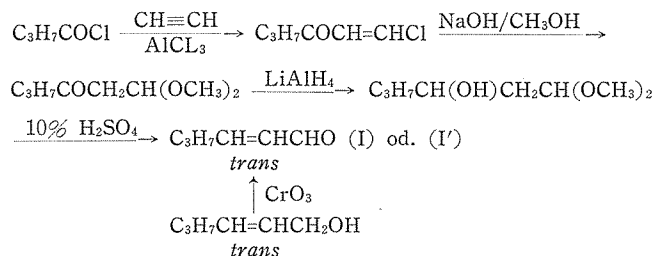


Abb. 14. Darstellung des Blätteraldehyds.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (II) des Aldehyds (I) wies keine Schmelzpunkts-erniedrigung beim Mischen mit dem 2,4-DNPH* (IV) des durch die CrO_3 -Oxydation des 2-*trans*-Hexen-1-ols hergestellten 2-*trans*-Hexen-1-als (I').

Die Tatsache, daß die IR-Spektren des authentischen, natürlichen Blätteraldehyd-2,4-DNPHs (V)⁴²⁾ mit dem des 2-*trans*-Hexen-1-al-2,4-DNPHs (III) übereinstimmen und keine Schmelzpunktserniedrigung beim Mischen der beiden Derivaten beobachtet wurde, ist der experimentelle Beweis dafür, daß die Konfiguration des natürlichen Blätteraldehyds die *trans*-Form besitzt (Abb. 15).

AUSWERTUNG DER INFRAROTSPEKTREN

In IR-Spektrum des 2-*trans*-Hexen-1-als kann man folgende scharfe Absorp-

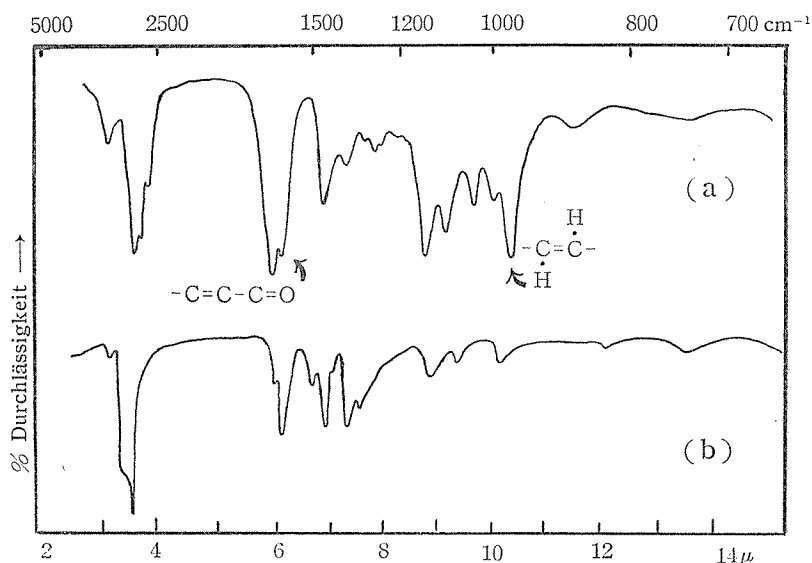


Abb. 15. IR-Spektren des 2-*trans*-Hexen-1-als (a) und dieses 2,4-Dinitrophenylhydrazons (b).

* 2,4-Dinitrophenylhydrazon: 2,4-DNPH.

tionsbanden (Abb. 15 a): Die C-H Valenzschwingung der Aldehydgruppe bei 2850 cm^{-1} , die C=O Valenzschwingung, durch Konjugation mit der benachbarten Doppelbindung verschoben, bei 1637 cm^{-1} und die C=C Valenzschwingung in Konjugation mit dem Aldehydcarbonyl bei 1635 cm^{-1} . Die typische "out of plane" Schwingung von *trans*-Olefin zeigte bei 970 cm^{-1} (10.3 μ). Im Abb. 15-b kann man finden, daß II und V deutlich völlig überstimmt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Propyl- β -chlorvinylketon: 107g Buttersäurechlorid in 400ml Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 15g Aluminiumchloridpulver versetzt und dann wurde das genug getrocknete Acetylen zu dem Gemisch unter Rühren und Außenkühlung bei 0° eingeleitet. Danach wurden 100g Aluminiumchlorid in 2 Stdn. bei 0~5° teilweise zugegeben. Hierauf einleitete man Acetylen noch 8 Stdn. bei 4~5°. Zuletzt zur Zerlegung der Aluminiumverbindung wurde das Reaktionsgemisch zu 1500ml des mit NaCl gesättigten Eiswassers unter Einrühren langsam eingegossen. Nach Tetrachlorkohlenstoff aus wäßr. Phase abgetrennet wurde, kann man die wäßr. Phase mit 4 \times je 100ml Äther ausschütteln. Die Ätherlösung wurde mit Tetrachlorkohlenstofflösung vereinigt und dann wurde das Gemisch mit 10% NaOH-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers und dann Tetrachlorkohlenstoffes ging Propyl- β -chlorvinylketon bei 75°/31mm über; Ausb. 114g (86.3% d. T.), n_D^{12} 1.4688, (Lit.⁶³) Isoamyl- β -chlorvinylketon: Sdp. 108°/30mm, Ausb. 65% d. Th., n_D^{25} 1.4619).

β -Oxo-*n*-hexanal-dimethylacetal: 106g Propyl- β -chlorvinylketon in 150ml Methylalkohol wurden voraus bei -18° gekühlt und dann 300ml methylalkoholische NaOH-Lösung (1.05 Mol. NaOH in 350ml Methylalkohol) unter Rührung während 2.5 Stdn. bei -4~-10° tropfenweise zugegeben. Es wurde weiter 1 Std. bei -10~-15° gerührt. Hierauf kann man das Reaktionsgemisch in 800ml des mit NaCl gesättigten Eiswassers unter Verrühren eingießen. Die waßr. Phase wurde 4 \times je 100ml Äther ausschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers kann man β -Oxo-*n*-hexanal-dimethylacetal von Sdp. 108~9°/43mm erhalten; Ausb. 105g (82% d. Th.), n_D^{20} 1.485, (Lit.⁶³) Isoamyl-: Sdp. 124°/25mm, Ausb. 80% d. Th., n_D^{25} 1.4260).

β -Hydroxy-*n*-hexanal-dimethylacetal: 100g Diacetal in 300ml absol. Äther ließ man langsam unter Rühren zu einer Suspension von 7.5g LiAlH₄ in 400ml Äther zutropfen. Es wurde auf dem Wasserbad 2 Stdn. schwach erwärmt. Zur Zerlegung des überschussigen LiAlH₄ und der Aluminiumverbindung fügte man unter Außenkühlung 350ml 3n H₂SO₄ tropfenweise. Nach der gewöhnlichen Behandlung erhielt man β -Hydroxy-*n*-hexanal-dimethylacetal von Sdp. 110°/24mm; Ausb. 77g (75.8% d. Th.), n_D^{20} 1.4405.

2-*trans*-Hexen-1-al: 20g β -Hydroxy-*n*-hexanal-dimethylacetal wurden mit 10% H₂SO₄ versetzt und dann mit Wasserdampf abgeblasen. Bei destillieren des Ätheranszugs dieses Destillats 2-*trans*-Hexen-1-al bei 146~7° über; Ausb. 11g (92.6% d. Th.), n_D^{20} 1.4480. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus Methylalkohol

Schmp. 147° (schön rote Nadeln) C₁₂H₁₄O₄N₄ (278.26) Ber. C, 51.79; H, 5.03,
Gef. C, 51.85; H, 5.13.

Semicarbazon: Schmp. 173°, C₇H₁₃ON₃ (155.19) Ber. C, 54.17; H, 8.44,
Gef. C, 54.43; H, 8.37.

CrO₃-Oxydation des 2-*trans*-Hexen-1-ols: 1.0g 2-*trans*-Hexen-1-ol wurden mit 20ml CrO₃-Lösung (3.33g CrO₃, 0.5ml H₂SO₄, 75ml Essigsäure und 25ml H₂O) versetzt und während 6 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur geschüttelt. Den Ätherauszug wusch man mit 10% NaHCO₃-Lösung und Wasser. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 2-*trans*-Hexen-1-al von Sdp. 146°; Ausb. 0.87g (89% d. Th.).

2-Hxin-1-al:

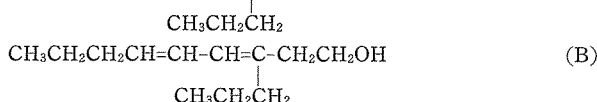
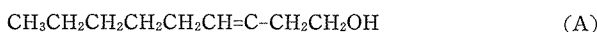
2-Hexin-1-al-diäthylacetal: 20.4g Pentin (Vgl. S. 331) in 50ml absol. Äther wurden zum Grignad'schen Reagens, das aus 7.4g Magnesiumspäne und 47.7g Äthylbromid bereitet wurde, tropfenweise zugegeben und dann noch 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Hierauf fügte man 42.5g Orthoameisensäureäthylester in 50ml absol. Äther zu und danach kann man weiter 6 Stdn. das Reaktionsgemisch erwärmen. Das mit Eis gekühlte Reaktionsgemisch wusch mit 50% Essigsäure hydrolysiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde 2-Hexin-1-al-diäthylacetal gewonnen; Sdp. 95°/19mm, Ausb. 37.6g (80% d. Th.), n_D^{25} 1.4285.

2-Hexin-1-al: 5.1g 2-Hexin-1-al-diäthylacetal wurden mit 40ml 10% H₂SO₄ versetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Nach der gleichen Behandlung wie die des 2-*trans*-Hexen-1-als, ging 2-Hexin-1-al bei 50~55°/19mm über; Ausb. 1.1g (31% d. Th.), n_D^{20} 1.4359.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 64°, C₁₂H₁₂O₄N₄ (276.24) Ber. C, 52.17; H, 4.38, Gef. C, 51.82; H, 4.51.

V. AROMATISCHE VERBINDUNG AUS DEM BLÄTTERALKOHOL

Durch Erhitzen von Blätteralkohol (3-*cis*-Hexen-1-ol) mit Natrium unter Rückfluß auf 160~170° haben S. Takei und Mitarbeiter 1935⁶⁸⁾ eine nach Orangen riechende Verbindung (Sdp. 240°/760mm, 3,5-DNB: Schmp. 78°) erhalten. Als Strukturformel nahmen sie 3-Propyl-3-nonen-1-ol (A) oder 3-Propyl-3,5-nonadien-1-ol (B) an, da diese Verbindung Urethan und 3,5-DNB gab und die Elementaranalyse der Derivate auf sie geschlossen werden kann.



Statt der obigen Formeln (A oder B) kann man für sie aus folgenden Gründen eine aromatische Struktur (I)* annehmen;

1) Die Verbindung nimmt keinen Wasserstoff auf (mit Palladium Bariumsulfat oder Platinoxid).

2) Sie entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung bei Raumtemperatur nicht.

3) Sie reagiert nicht mit Brom.

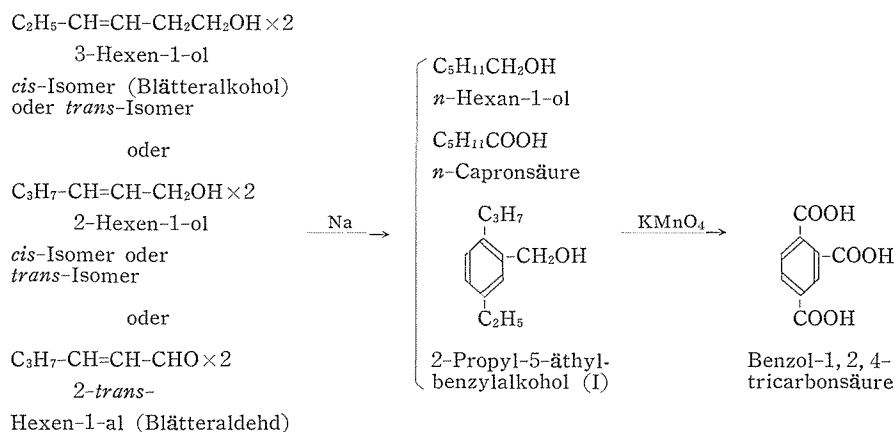
4) Das IR-Spektrum zeigt die scharfe, charakteristische Bande aromatischer Verbindungen (Abb. 16-a).

Außerdem haben die UV-Spektren des 2,5-Dimethylbenzylalkohols und der Verbin-

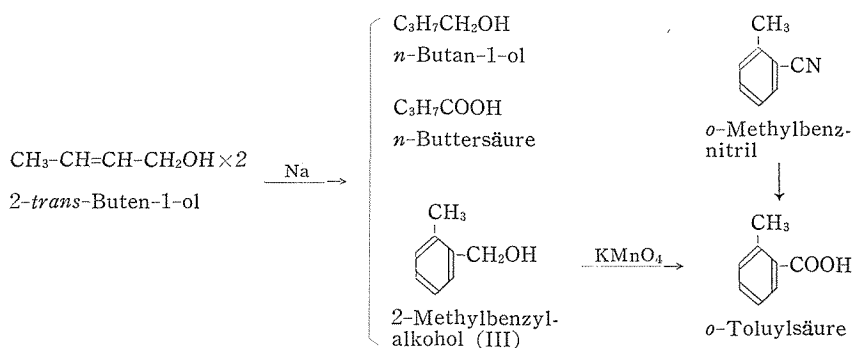
* Verbindung (I): Sdp. 138~139°/12mm, n_D^{20} 1.5150, 3,5-DNB: Schmp. 78~80°. Es zeigt keine Schmelzpunktserniedrigungen beim Mischen mit 3,5-DNB der Verbindung nach S. Takei⁶⁸⁾.

dung (I) bei 268m μ ein starkes Maximum.

Kaliumpermanganat-Oxydation der Verbindung (I) gibt in quantitativer Ausbeute die Benzol-1,2,4-tricarbonsäure* (Schmp. 208°). Daraus wurde geschlossen, daß die Verbindung (I) ein aromatisches 1,2,4-Substitutionsprodukt ist. Nicht nur aus 3-*cis*-Hexen-1-ol (Blätteralkohol) sondern auch aus 3-*trans*-, 2-*cis*- und 2-*trans*-Hexen-1-ol sowie aus 2-*trans*-Hexen-1-al (Blätteraldehyd), wurde dieselbe Verbindung (I) erhalten. Dabei entstanden *n*-Hexan-1-ol und *n*-Capronsäure als Nebenprodukte ohne Ausnahme.



Aus den obigen Ergebnissen kann man annehmen, daß die Kondensation von 2 Mol des Hexenols zwischen γ -Kohlenstoff (Aktivierte Methylengruppe) und der funktionellen Gruppe (Alkoholgruppe oder Aldehydgruppe) der zweiten Moleküle erfolgt. Wenn diese Annahme richtig wäre, sollte man auch aus 2-Buten-1-ol die entsprechende aromatische Verbindung (2-Methyl-benzylalkohol) bekommen. Man kann wie erwartet, aus 2-*trans*-Buten-1-ol 2-Methyl-benzylalkohol (III) erhalten, der bei der Kaliumpermanganat-Oxydation als *o*-Toluylsäure überführt wurde.

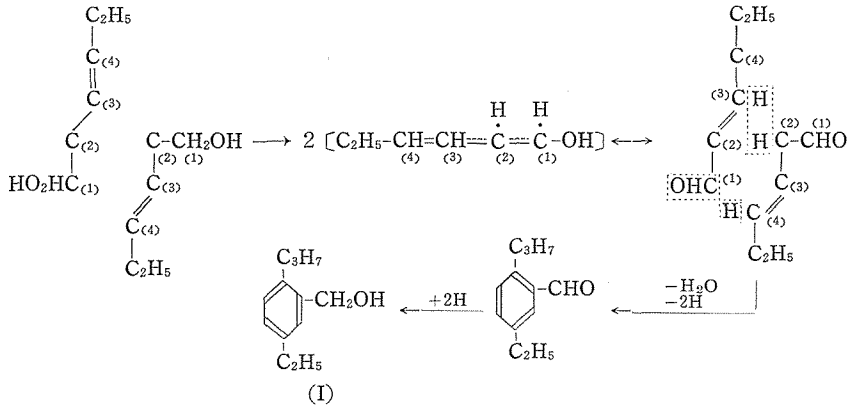


Aus den obigen beschriebenen Experimenten ist zu vermuten, daß mit Dehydrierung der Alkoholgruppe die Doppelbindung in 3-*cis*- oder 3-*trans*-Hexen-1-ol von C₍₃₎-C₍₄₎ an die C₍₂₎-C₍₃₎ Stelle verschoben wird; 3-Hexen-1-ol wandelt sich dabei

* Es zeigt keine Schmelzpunktniedrigung beim Mischen mit authentischer Benzol-1,2,4-tricarbonsäure.

Blätteralkohol und Blätteraldehyd

in 2-trans-Hexen-1-ol um, dann tritt eine Bindung zwischen C₍₁₎ des ersten Moleküls (Aldehyd-Gruppe) und C₍₄₎ eines zweiten Moleküls als Zwischenprodukt auf. Der dehydrierende Ringschluß erfolgt dann zwischen je C₍₂₎ und C₍₃₎ der beiden Moleküle.



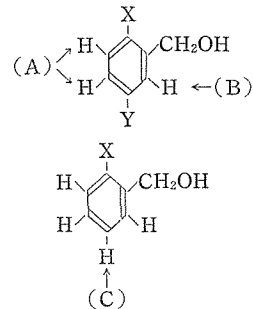
Aus 3-Penten-1-ol wurde auch die aromatische Verbindung (II) erhalten (IR:- Abb. 16-c); vermutlich 2-Äthyl-5-methylbenzylalkohol.

AUSWERTUNG DER INFRAROTSPEKTREN

Die IR-Spektren der aromatischen Verbindungen (2-Propyl-5-äthyl-, 2-Äthyl-5-methyl-, 2,5-Dimethyl- und 2-Methyl-benzylalkohol: Abb. 16 a~d) zeigen untereinander viele Gemeinsamkeiten. So finden sich bei allen vier Benzylalkoholen folgende scharfe Absorptionsbanden: Die C=C "in-plane" Skelettschwingung der Phenylgruppe bei 1510cm⁻¹ und die freie O-H Valenzschwingung sowie die C-O Valenzschwingung des primären Alkohols in den Benzylalkoholen je bei 3300cm⁻¹ und 1060cm⁻¹. Die C-H "out-of-plane" Deformation der aromatischen Verbindungen zeigt in Tafel 4 folgende charakteristische Absorptionsbanden:

Tafel 4.

X-	Y-	Absorptionsbanden	
C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	(A) 889cm ⁻¹	(B) 832cm ⁻¹
Verbindung (I)			
C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	(A) 884	(B) 819
Verbindung (II)			
CH ₃ -	CH ₃ -	(A) 884	(B) 809
2,5-Dimethyl-benzylalkohol			
CH ₃ -	H-	(C) 767, 740	
Verbindung (III)			



(A): die alle Zahl des benachbarten freien H-Atoms — 2
 (B): " " " " — 1
 (C): " " " " — 4

Durch Betrachtung der IR-Spektren der analogen Benzylalkoholen kann man einen interessanten Zusammenhang finden: Bei Ersatz von X und Y durch verschiedene Substitutionsgruppe am "Benzol-Kern" zeigten die Stellungen der Absorptionsbanden eine regelmäßige Abwandlung (Tafel 4).

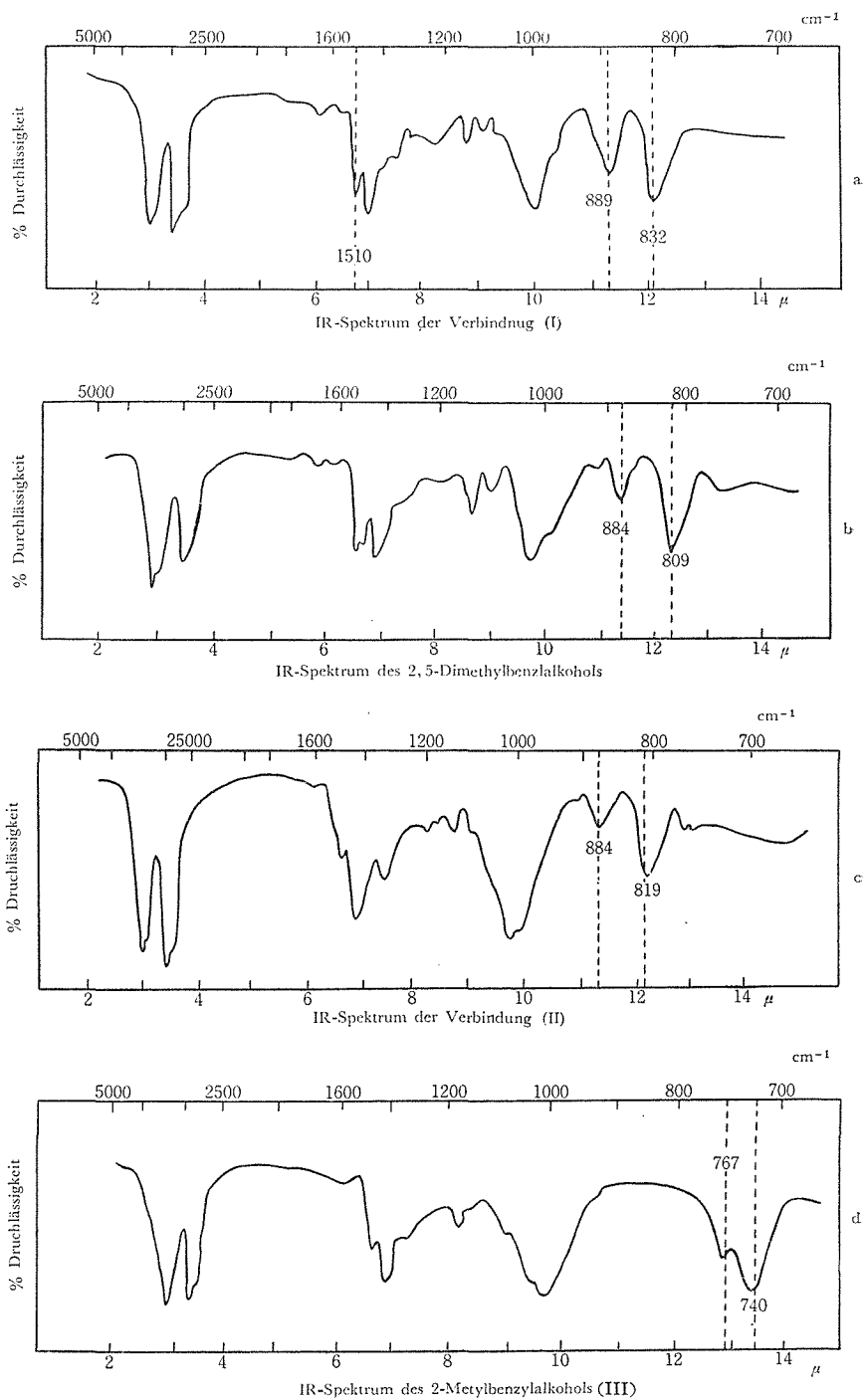


Abb. 16. IR-Spektren der Analogen Benzylalkoholen (a~d).

Blätteralkohol und Blätteraldehyd

Das IR-Spektrum der durch Oxydation der Verbindung (I) hergestellten Säure stimmt mit dem der authentischen Benzol-1,2,4-tricarbonsäure völlig überein (Abb. 17).

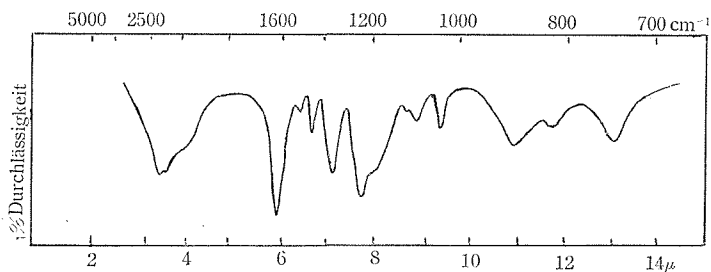


Abb. 17. IR-Spektrum des Oxydationsprodukts der Verbindung (I).

UV-Spektren der Verbindung (I) und des 2,5-Dimethylbenzylalkohols haben ein Maximum an einer gemeinsamen Stelle bei 268m μ (Abb. 18-a, b).

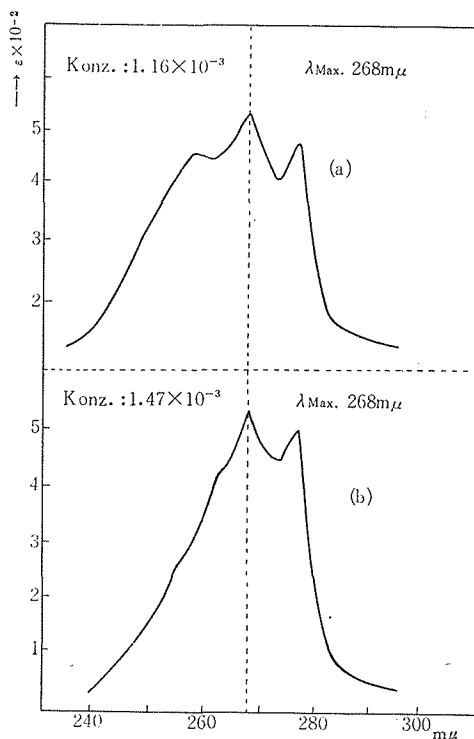


Abb. 18. UV-Spektren der Verbindung (I)—(a) und des 2,5-Dimethylbenzylalkohols—(b).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohol (I)

1) Aus 3-*cis*-Hexen-1-ol :

5.0g 3-*cis*-Hexen-1-ol wurden mit 1.0g Natrium versetzt und auf dem Ölbad bei 160~170°, 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Rückgewinnung von 0.64g

Natrium wurde das Reaktionsgemisch mit 20ml Äther, dann mit 20ml Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Säure wurde als Salzlösung in der wäßr. Phase abgetrennt.

a) *Neutrale Teile*: Nach Abdestillieren des Äthers wurde der neutrale Teil in den folgenden drei Fraktionen destilliert.

Fraktion-1: Sdp. 157~158°, n_D^{20} 1.4240, Ausb. 0.89g.

Fraktion-2: Sdp. 75~79°/28mm, Ausb. 0.41g.

Fraktion-3: Sdp. 135~145°/12mm, Ausb. 1.10g.

Fraktion-3 ging nach sorgfältiger Umfraktionierung bei 134~136°/12mm über; Ausb. 0.94g, n_D^{20} 1.4925.

Derivat jeder Fraktion:

3,5-DNB der Fraktion-1—a₁: Aus Äthylalkohol

Schmp. 58~59°, C₁₃H₁₄O₆N₂ (296.27) Ber. C, 52.70; H, 5.44

Gef. C, 52.42; H, 5.47.

3,5-DNB des *n*-Hexan-1-ols: Aus Äthylalkohol Schmp. 58°. 3,5-DNB-a₁ zeigte beim Mischen mit dem 3,5-DNB des *n*-Hexan-1-ols keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,5-DNB der Fraktion-3—b₁: 2.08g rohes 3,5-DNB der Fraktion-3 wurden aus 0.9g Fraktion-3 und 1.4g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid durch die übliche Behandlung erhalten und reines 3,5-DNB wurde aus Äthylalkohol umkristallisiert, Ausb. 0.9g,

Schmp. 78°, C₁₉H₂₀O₆N₂ (372.37) Ber. C, 61.28; H, 5.41; N, 7.52,

Gef. C, 60.88; H, 5.52; N, 7.66.

b) *Säure Teile*: Die wäßr. Phase wurde durch Ansäuern mit genügend 2n H₂SO₄ freigesetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers kann man 1.8g Säure bei 110~112°/19mm gewinnen; n_D^{20} 1.4242, Äthylester: Sdp. 165°, n_D^{20} 1.4038.

Authentischer *n*-Capronsäure-äthylester: Sdp. 166~167°, n_D^{20} 1.4035. Dieser Äthylester stimmte im IR-Spektrum mit dem des authentischen Präparats völlig überein.

2) Aus 3-*trans*-Hexen-1-ol:

Aus 5.0g 3-*trans*-Hexen-1-ol wurden durch das gleiche Verfahren die folgenden drei Fraktionen als neutrale Teile und dann Säure-Teil erhalten:

Fraktion-1: Sdp. 150~154°, n_D^{20} 1.4200, Ausb. 0.85g, 3,5-DNB—a₂:

Schmp. 58°, C₁₃H₁₄O₆N₂ (296.27) Ber. C, 52.70; H, 5.44,

Gef. C, 52.64; H, 5.41.

3,5-DNB—a₂ zeigte beim Mischen mit a₁ keine Schmelzpunktserniedrigung.

Fraktion-2: Sdp. 75~95°/20mm, Ausb. 0.7g,

Fraktion-3: Sdp. 130~143°/12mm, Ausb. 1.1g,

Umdestillation: Sdp. 135~139°/12mm, n_D^{20} 1.4910, Ausb. 0.83g.

3,5-DNB der Fraktion-3—b₂: 2.05g rohes 3,5-DNB der Fraktion-3 wurden aus 0.83g Fraktion-3 und 1.52g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid erhalten. Sie wurden durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Schmp. 80°, Ausb. 0.6g.

Es zeigte beim Mischen mit b₁ keine Schmelzpunktserniedrigung und ferner stimmte das IR-Spektrum des b₂ mit dem des b₁ völlig überein.

Der Säure-Teil wurde als identisch mit *n*-Capronsäure-äthylester nachgewiesen.

Reines 2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohol: 4.63g 3,5-DNB der Fraktion-3 (b₁ und b₂) wurden mit 20ccm alkohol. Kaliumhydroxid (1.0g KOH in 20ccm EtOH) versetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt und dann mit Wasserdampf abgeblasen. Nach der üblichen Behandlung ging reiner 2-Propyl-5-äthylbenzylalkohol bei 138~139°/12mm über; n_D^{20} 1.1150, Ausb. 1.64g, (IR-: Abb. 16-a).

3) Aus 2-*cis*-Hexen-1-ol-(C) und 2-*trans*-Hexen-1-ol-(T):

Aus 5.0g des *n*-Hexen-1-ols-1-ols kann man die folgenden neutrale Fraktionen und Säure-Teile erhalten:

Fraktion-1: (C) Sdp. 80°/17mm, n_D^{20} 1.4200, Ausb. 0.9g,

3,5-DNB-a₃: Schmp. 58°.

(T) Sdp. 95°/19mm, n_D^{20} 1.4200, Ausb. 0.99g.

Dieses 3,5-DNB wies bei Mischen mit 3,5-DNB des *n*-Hexan-1-ols keine Schmelzpunktserniedrigung auf.

Fraktion-2: (C) Sdp. 126~138°/12mm, n_D^{20} 1.4982, Ausb. 0.6g,

3,5-DNB-b₃: Schmp. 78°, Ausb. 0.63g.

(T) Sdp. 129~140°/12mm, n_D^{20} 1.4982, Ausb. 0.55g,

3,5-DNB-b₄: Schmp. 79~80°, Ausb. 0.60g.

Das 3,5-DNB (b₃ und b₄) zeigte beim Mischen mit b₁ keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der Säure-Teil wurde als identisch mit *n*-Capronsäure-äthylester nachgewiesen.

4) Aus 2-*trans*-Hexen-1-al

4.9g 2-*trans*-Hexen-1-al wurden durch die gleiche Behandlung zu 2.63g neutralen Teil und zu 0.44g Säure-Teil geführt.

Fraktion-1 (Sdp. 75~82°/17mm, n_D^{20} 1.4208, Ausb. 0.92g) wurde als *n*-Hexan-1-ol nachgewiesen.

Fraktion-2: Sdp. 136~138°/12mm, n_D^{20} 1.5092, Ausb. 0.6g,

3,5-DNB-b₅: Schmp. 78°.

Es zeigte beim Mischen mit b₁ keine Schmelzpunktserniedrigung. Der Säure-Teil wurde als identisch mit *n*-Capronsäure-äthylester nachgewiesen.

Oxydation des 2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohols (I)

0.05g 2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohol (I) wurden mit 1.0g KMnO₄ in 40ccm 40% KOH-lösung versetzt und unter kräftiger Rühren bei 80°, 15 Stdn. erhitzt.

Dann wurde das Gemisch noch 1.5g KMnO₄ in drei Teile in Abständen von je 8 Stdn. unter Rühren bei 100° zugegeben. Nach der üblichen Behandlung wurden 0.053g Benzol-1,2,4-tricarbonsäure erhalten: Schmp. 208°, Ausb. 53mg (95% d. Th.)

IR-Spektrum der Säure stimmte mit demjenigen authentischen Säure völlig überein und wies beim Mischen mit der authentischen Säure keine Schmelzpunktserniedrigung auf.

Darstellung des 2,5-Dimethyl-benzylalkohols

2.0g 2,5-Dimethyl-benzoesäure wurden aus 2.0g p-Xylol und 8.0g Oxalylchlorid

nach C. Lieberman⁶⁹⁾ erhalten. Die Säure schmolz bei 132° aus Äthylalkohol, Ausb. 2.0g (70% d. Th.). 1.65g Säurechlorid (Sdp. 116~117°/19mm, n_D^{20} 1.5520) in 20ccm absol. Äther, das aus 2.0g 2,5-Dimethyl-benzoesäure und 3,54g frisch destilliertem Thionylchlorid durch das übliche Verfahren bereitet wurde, wurden zu einer Suspension von 0.6g LiAlH₄ in 50ccm Äther unter Rühren zugetropft und unter gelindem Rückfluß erwärmt. Nach der gewöhnlichen Behandlung kann man 2,5-Dimethylbenzylalkohol bei 126°/19mm erhalten: n_D^{20} 1.5361, Ausb. 1.25g (90% in Bezug auf das Säurechlorid), (IR-: Abb. 1-b).

2-Äthyl-5-methyl-benzylalkohol (II) aus 3-Penten-1-ol

3-Penten-1-ol (cis- und trans-Gemisch) 51.8g 3-Penten-1-ol wurden aus 100g 2-Methyl-3-chlor-tetrahydrofuran nach L. Crombie⁴⁸⁾ erhalten: Sdp. 132~137.5°, n_D^{20} 1.4265, Ausb. 51.8g.

Aus 10g 3-Penten-1-ol wurden die folgenden neutralen Fraktionen und der Säure-Teil durch Erhitzen mit 2.0g Natrium auf 130~140° erhalten;

Fraktion-1: Sdp. 138°, Ausb. 2.5g, 3,5-DNB:

Schmp. 46.4°, C₁₂H₁₄O₆N₂ (282.25) Ber. C, 51.06; H, 5.00,
Gef. C, 51.08; H, 5.40.

Dieses 3,5-DNB zeigte beim Mischen mit dem 3,5-DNB des n-Pentan-1-ols (Schmp. 46.0°) keine Schmelzpunktserniedrigung. Fraktion-2: Sdp. 110~120°/11mm, n_D^{20} 1.5080, Ausb. 1.95g, (IR-: Abb. 16-c).

3,5-DNB der Fraktion-2: 3.80g rohes 3,5-DNB der Fraktion-2 wurden aus 1.95g Fraktion-2 und 4.20g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid erhalten und dann nach Umkristallisieren kann man 2.5g reines 3,5-DNB erhalten.

3,5-DNB des 2-Äthyl-5-methyl-benzylalkohols (II):

Schmp. 76°, C₁₇H₁₆O₆N₂ (344.31) Ber. C, 59.30; H, 4.68; N, 8.14,
Gef. C, 59.43; H, 4.72; N, 7.88.

Säure-Teil ging bei 90~94°/22mm über; n_D^{20} 1.4086, Ausb. 0.25g, Äthylester: Sdp. 140~145°, n_D^{20} 1.3980.

Das IR-Spektrum des Äthylesters stimmte mit dem des authentischen n-Valeriansäure-äthylesters (Sdp. 145~146, n_D^{20} 1.3880) überein.

2-Methyl-benzylalkohol (III) aus 2-trans-Buten-1-ol

2-trans-Buten-1-ol (Crotylalkohol) 20g 2-trans-Buten-1-ol wurden durch LiAlH₄-Reduktion von 23g 2-trans-Buten-1-al erhalten; Sdp. 110~115°, n_D^{20} 1.4269.

Aus 5.0g 2-trans-Buten-1-ol und 1.5g Natrium wurden die folgenden neutralen Fraktionen und der Säure-Teil durch 8 Stdg. Erhitzen auf 125~130° erhalten;

Fraktion-1: Sdp. 110°, n_D^{20} 1.4001, Ausb. 0.75g, 3,5-DNB:

Schmp. 62.5°, C₁₁H₁₂O₆N₂ (268.22) Ber. C, 49.25; H, 4.51; N, 10.45,
Ger. C, 49.50; H, 4.59; N, 10.64.

Das 3,5-DNB der Fraktion-1 wies beim Mischen mit 3,5-DNB des n-Butylalkohols (Schmp. 63°) keine Schmelzpunktserniedrigung auf.

Fraktion-2: Sdp. 115~117°/mm, n_D^{20} 1.5082, Ausb. 0.68, (IR-: Abb. 1-d), 3,5-DNB: Schmp. 128~129°, C₁₅H₁₂O₆N₂ (316.26) Ber. C, 56.96; H, 3.82; N, 8.86,
Gef. C, 57.11; H, 4.05; N, 8.35.

Oxydation der Fraktion-2: Durch Oxydation der Fraktion-2 mit KMnO_4 wurde 2-Methyl-benzoesäure (*o*-Toluylsäure) erhalten:

Schmp. 103° , $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.14) Ber. C, 70.57; H, 5.92,
Gef. C, 70.35; H, 6.09.

Sie zeigte beim Mischen mit der aus *o*-Toluidin hergestellten *o*-Toluylsäure (Schmp. 103°) keine Schmelzpunktserniedrigung und daher wurde Fraktion-2 als identisch mit 2-Methyl-benzylalkohol (III) nachgewiesen.

Der Säure-Teil wurde als *n*-Buttersäure nachgewiesen.

Wir danken Herrn Professor Dr. S. Takei und Dr. M. Hamada für stetige Anregung. Für die Ausführung der Mikroanalyse und der IR-Spektren danken wir Herrn Professor Dr. T. Mitsui sowie Herrn Professor Dr. M. Nakajima.

Die Untersuchung wurde zum Teil durch Unterstützung des Kulturministeriums durchgeführt.

LITERATUR

- (1) S. Takei, Y. Sakato, M. Ohno u. Y. Kuroiwa, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **14**, 709 (1938).
- (2) H. Walbaum, *C.*, **1918**, 25.
- (3) A. Sinozyki u. T. Nagasawa, *OSAKA-KOSHI-HO*, **9**, (1930).
- (4) P. Van Romburgh, *C.*, **1920**, II, 83.
- (5) R. Yamamoto u. A. Kato, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **10**, 661 (1934).
- (6) T. Crutius u. H. Franzen, *Ann.*, **390**, 89 (1912).
- (7) T. Crutius u. H. Franzen, *Ann.*, **404**, 93 (1914).
- (8) W. Treff u. H. Werner, *Ber.*, **66**, 1521 (1933).
- (9) L. Ruzicka u. M. Pfeiffer, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 1208 (1933).
- (10) W. Treff u. H. Werner, *Ber.*, **68**, 640 (1935).
- (11) S. H. Harper u. R. J. D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1512.
- (12) H. Walbaum u. A. Rosenthal, *J. Pr. Chem.*, **124**, 55 (1930).
- (13) L. Ruzicka u. H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1592 (1934).
- (14) E. Späth u. F. Keszler, *Ber.*, **67**, 1496 (1934).
- (15) S. Takei u. M. Ohno, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **15**, 193 (1939).
- (16) L. Ruzicka, H. Schinz u. B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1561 (1944).
- (17) C. Jutz, *Chem. Ber.*, **92**, 1983 (1959).
- (18) S. Takei, M. Ohno, Y. Kuroiwa, T. Takahata u. T. Sima, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **14**, 717 (1938).
- (19) T. Watanabe, *Nature*, **182**, 325 (1958).
- (20) A. Butenandt, *Naturwiss. Rdsch.*, **12**, 463 (1955).
- (21) A. Butenandt, E. Hecker u. H. G. Zahau, *Ber.*, **88**, 1185 (1955).
- (22) Y. Matsumoto u. S. Sugiyama, *Ber. des Ohara Inst. für landwirtschaftliche Biologie*, Bd. XI, Heft, **3**, 359 (1960).
- (23) A. Hatanaka u. M. Ohno, *Econom. Entomology, Japan*, **42** (1960).
- (24) Y. Matsumoto u. S. Sugiyama, *Econom. Entomology, Japan*, **27** (1960).
- (25) A. Butenandt u. T. Nauyen Dang, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.*, **308**, 277 (1957).
- (26) A. Butenandt, *Nova Acta Leopoldina N. F.*, **17**, 445 (1955); *Naturwiss. Rdsch.*, **8**, 457 (1955).
- (27) A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm u. E. Hecker, *Z. Naturforschg.*, **14b**, 283 (1959).
- (28) A. Butenandt u. E. Hecker, *Angew. Chem.*, **11**, 349 (1961).
- (29) L. M. Roth, W. D. Niegisch u. W. H. Stahl, *Science*, **123**, 670 (1956).
- (30) C. W. L. Bevan, A. J. Brich u. H. Caswell, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 488.
- (31) A. I. Virtanen u. C. G. Spare, *Suomen Kemi.*, **34-B**, 18 (1961).
- (32) T. Hidaka, 'KAGAKU', **27**, 93 (1957).

- (33) A. Hatanaka, M. Hamada u. M. Ohno, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **24**, 115 (1960); *Botyu-Kagaku*, **24**, 151 (1959).
- (34) A. Hatanaka u. M. Ohno, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **24**, 614 (1960); *Naturforschg.*, **15-b**, 415 (1960) (Notizen).
- (35) A. Hatanaka u. M. Ohno, *Agr. Biol. Chem.*, **25**, 7 (1961); *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **24**, 532 (1960) (Schort Communication); M. Ohno u. A. Hatanaka, *Botyu-kagaku*, **25**, 168 (1960).
- (36) A. Hatanaka, M. Ohno u. Y. Inouye, *Angew. Chem.*, **74**, 291(1962); M. Ohno, A. Hatanaka u. Y. Inouye, *Agr. Biol. Chem.*, **26**, 460 (1962).
- (37) T. Reichstein, C. Aman u. G. Trivelli, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 261 (1932).
- (38) F. Gttwalt Fisher u. O. Wiedemann, *Ann.*, **522**, 1 (1936).
- (39) L. Ruzicka u. M. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1602 (1934).
- (40) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 446 (1952).
- (41) M. Stoll u. A. Rouve, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1542 (1938).
- (42) M. Stoll u. A. Rouve, *Ber.*, **73**, 1358 (1940).
- (43) S. Takei, T. Imaki u. Y. Tada, *Bull. Inst. Phys. Chem. Tokyo*, **14**, 507 (1935); *Ber.*, **68**, 953 (1935).
- (44) L. Crombie u. S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 873.
- (45) R. Raphael u. F. Soundheimer, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2693.
- (46) S. Takei, Y. Sakato u. M. Ohno, *Bull. Inst. Phys. Chem. Tokyo*, **13**, 128 (1934), **14**, 303 (1935), **14**, 1261 (1935), **17**, 871 (1938).
- (47) S. Takei, M. Ohno u. K. Sinozaki, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **16**, 772 (1940); *Ber.*, **73**, 950 (1940).
- (48) L. Crombie u. S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1714.
- (49) C. F. Hiskey, H. L. Wendler, *Org. Chem.*, **21**, 429 (1956).
- (50) H. C. Hoff, K. W. Greenlee u. C. E. Bood, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3329 (1951).
- (51) J. H. Richards u. W. F. Beach, *J. Org. Chem.*, **26**, 623 (1961).
- (52) L. Crombie, *Quart. Revi. Chem. Soc.* **VI-2**, (1952).
- (53) F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 887.
- (54) M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1292 (1949).
- (55) L. Crombie u. S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1707.
- (56) S. Takei u. M. Ohno, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **18**, 119 (1942).
- (57) J. H. Wotiz u. F. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3441 (1949).
- (58) L. A. Henne u. W. K. Greenlee, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2020 (1943), **61**, 484 (1945).
- (59) A. Juvala, *Ber.*, **63**, 1989 (1930).
- (60) D. Starr u. R. M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1956 (1934).
- (61) S. E. Boxer u. R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 740.
- (62) Y. Yukawa u. A. Hanabusa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **76**, 572 (1955).
- (63) Delaby, Guillot-Allergre. *Cr.*, **192**, 1468 (1931), *Bl.* (4) **53**, 308 (1933).
- (64) Prevost, *Bl.*, (5) **11**, 224 (1934).
- (65) R. I. Hoaglin u. D. H. Hirsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3468 (1949).
- (66) H. Schinz u. A. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1961 (1948).
- (67) C. Price u. A. Pappalardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2613 (1950).
- (68) S. Takei, Y. Sakato u. M. Ohno, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **14**, 303 (1938).
- (69) C. Lieberman, *Ber.*, **45**, 1186 (1912).
- (70) S. Takei u. M. Ohno, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **18**, 625 (1942).