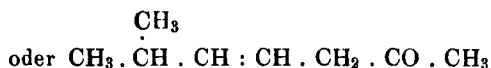
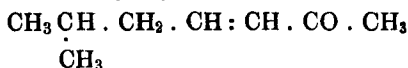
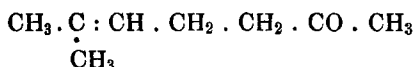


Da nach den erörterten, von uns angestellten Versuchen dem natürlichen Methylheptenon keine der beiden Formeln:



zukommen kann, so muss dasselbe nach der Formel:



zusammengesetzt sein. Die folgende Mittheilung berichtet über die Ergebnisse von Versuchen, welche angestellt worden sind, um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen.

Bei der Ausführung eines Theiles dieser Untersuchung sind wir von Hrn. Dr. Ferd. Sembritzki unterstützt worden, welchem wir dafür an dieser Stelle verbindlich danken.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.

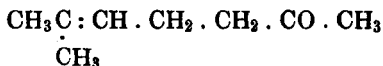
432. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool und Geraniol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer Reihe ätherischer Oele, welche Citral, Linalool und Geraniol enthalten, findet sich häufig auch das bei 171—172° siedende Methylheptenon, welches unter der Einwirkung gelinder Oxydationsmittel leicht aus den genannten Verbindungen entsteht. Das gleichzeitige Vorkommen von Methylheptenon und Verbindungen der Geraniolreihe in ätherischen Oelen ist von besonderem Interesse, weil daraus gefolgert werden darf, dass das betreffende Methylheptenon ein Product entweder des aufsteigenden oder absteigenden pflanzlichen Stoffwechsels ist. Möglicher Weise geht also im Organismus der Pflanzen der Bildung der der Geraniolreihe angehörigen Verbindungen die Bildung des Methylheptenons voraus¹⁾.

¹⁾ Nach den von uns eingezogenen Erkundigungen ist das natürliche Vorkommen des bei 171—172° siedenden Methylheptenons den Fabrikanten ätherischer Oele seit längerer Zeit bekannt. In der chemischen Literatur haben unseres Wissens Barbier und Bouveault (Compt. rend. 118, 983 und 121, 168) zuerst auf den Gehalt des Lemongras- und Linaloolöles an Methylheptenon aufmerksam gemacht. Die genannten Autoren halten das Methylheptenon des Lemongrasöles für verschieden von dem durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid erhältlichen Methylheptenon. Diese Annahme ist eine durchaus irrthümliche, wie übrigens bereits in dem im

In der vorstehenden Mittheilung ist dargelegt worden, dass nach den angestellten synthetischen Versuchen für das natürliche Methylheptenon die Formel:



in Betracht zu ziehen ist.

Wir haben die Richtigkeit dieser Formel auf dem Wege des Abbaus einer experimentellen Controlle unterworfen.

Der eine von uns ¹⁾ hat bereits vor einer Reihe von Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass die Aboxydation der ungesättigten organischen Verbindungen unter Mitwirkung des Wassers geschieht, indem entweder die doppelte Bindung zunächst durch Anlagerung eines Moleküls Wasser oder durch alsbaldige Anlagerung von 2 Hydroxylgruppen gelöst wird. Bei dem Arbeiten mit ungesättigten organischen Verbindungen haben wir vielfach Gelegenheit gehabt, uns davon zu überzeugen, dass bei der Einwirkung saurer Agentien leicht eine Verschiebung der doppelten Bindungen in diesen Körpern eintritt. Wir haben zumal bei den in der Geraniolreihe in saurer Lösung angestellten Versuchen mehrfach constatirt, dass als Oxydationsproducte dieser Substanzen zuweilen Isovaleriansäure und Isobuttersäure auftreten, während unter wenig abweichenden Bedingungen nur Aceton, Essigsäure und andere Producte eines weit fortgeschrittenen Abbaus dabei nachgewiesen werden konnten, welche Ergebnisse unzweideutig eine Verschiebung der doppelten Bindungen in den der Oxydation unterworfenen Substanzen anzeigen. Wir halten aus diesem Grunde die Resultate, welche man bei dem sofort in saurer Lösung durch oxydirende Agentien bewirkten Abbau dieser Körper erhält, nicht mehr für beweiskräftig, wenn es sich darum handelt, daraus die chemische Constitution der betreffenden Substanzen zu folgern.

Es ist ein Verdienst von G. Wagner ²⁾, an einer Reihe von Beispielen gezeigt zu haben, dass die doppelten Bindungen der un-

October 1894 von der Firma Schimmel & Co. erstatteten Bericht Seite 32 mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. Von der Identität der in verschiedenen ätherischen Oelen sich vorfindenden Methylheptenone kann sich ein Jeder durch Darstellung des bei 136—138° schmelzenden Semicarbazons, durch Umwandlung des Methylheptenons in das nach Linalool riechende Methylheptenol, durch die weitere Ueberführung des letzteren in das bei 127—129° siedende mentholartig riechende gesättigte cyclische Oxyd, sowie endlich durch Condensation des Methylheptenons zu Dihydro-*m*-xylol leicht überzeugen.

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte 11, 665.

²⁾ Siehe diese Berichte 23, 2307, und andere in diesen Berichten erschienene Abhandlungen des genannten Forschers über die Aboxydation ungesättigter organischer Verbindungen.

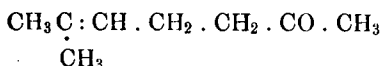
gesättigten organischen Verbindungen unter der bei niederer Temperatur erfolgenden Einwirkung stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch Anlagerung von zwei Hydroxylen gelöst werden. Wir bemerken dazu, dass die betreffende Reaction keineswegs immer ausschliesslich in dem soeben erwähnten Sinne verläuft, sondern dass gewöhnlich gleichzeitig die doppelte Bindung zunächst durch Anlagerung der Elemente des Wassers aufgehoben wird und die Oxydation sodann an dem hydroxylirten Kohlenstoffatom erfolgt, während bei sofortiger Anlagerung von zwei Hydroxylen alsbald beide hydroxylirte Kohlenstoffatome weiter oxydirt werden, wenn das oxydirende Agens in ausreichender Menge zugegen ist. Aus diesen Gründen erhält man aus ungesättigten Verbindungen, wenn man sie bei niederer Temperatur mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt, neben den gewöhnlich als Hauptproducte auftretenden Glycolen oft auch gewisse Mengen ketonartiger Verbindungen, welche häufig die Krystallisation der gebildeten Glycole verhindern oder beeinträchtigen und bei weiterer Oxydation zuweilen in etwas anderer Weise als die Glycole zerfallen. Wenn man diesen Verhältnissen Rechnung trägt, so ist die Entstehung der erhaltenen Oxydationsproducte gewöhnlich leicht verständlich.

Die gebildeten gesättigten Glycole sind häufig gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung bei niederer Temperatur verhältnissmässig beständig und werden zuweilen weitgehend zertrümmert, wenn man die Temperatur steigert. Wir haben es in mehreren Fällen zweckmässig gefunden, die Glycole durch Erwärmen mit einer wässrigen Chromsäurelösung, welcher eine zur Umwandlung der Chromsäure in Chromsulfat genau ausreichende Menge Schwefelsäure hinzugesetzt ist, in einfachere Verbindungen zu spalten.

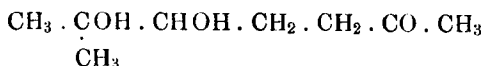
Die auf dem angegebenen Wege aus dem natürlichen Methylheptenon, Linalool und Geraniol entstehenden, hydroxylirten bezw. glycolartigen, gesättigten Verbindungen sind bislang nur als Syrupe erhalten worden. Wir unterlassen es daher, im Folgenden auf die zur Isolirung dieser Körper ausgeführten Versuche einzugehen.

Abbau des natürlichen Methylheptenons.

Eine nach der Formel



zusammengesetzte Verbindung sollte durch Chamäleonlösung in das Glycol:



umgewandelt werden, welches beim Erwärmen mit Chromsäurelösung in Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und Lävulinssäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, zerfallen muss. Der Versuch hat diese Voraussetzung im vollen Umfange bestätigt.

50 g des bei 171—172° siedenden Methylheptenons vertheilt man in 3 L Eiswasser und lässt dazu langsam die Auflösung von 45 g Kaliumpermanganat in 1—2 L kalten Wassers fließen.

Die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit, welche das dem angewandten Methylheptenon entsprechende Ketonglycol enthält, wird mit der wässrigen Auflösung von 60 g Chromsäureanhydrid und 90 g Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch erhitzt man einige Stunden auf dem Wasserbade bis die Chromsäure reducirt ist. Die letzten Reste überschüssiger Chromsäure werden durch hinzugefügtes Natriumbisulfit zerstört. Aus der grünen Lösung werden die flüchtigen Reactionsproducte im Dampfstrom vertrieben. Das Destillat enthält reichliche Mengen von Aceton, welche daraus durch eine alkoholische Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin leicht abgeschieden werden können. Der erhaltene Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Lignoïn gereinigt. Das so dargestellte *p*-Bromphenylhydrazon des Acetons $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bildet weisse, seideglänzende, $\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}$

bei 94—95° schmelzende Blättchen¹⁾, welche sich identisch mit dem zum Vergleich aus Aceton dargestellten *p*-Bromphenylhydrazon erwiesen haben.

Die durch den Dampfstrom von flüchtigen Reactionsproducten getrennte und durch Erwärmen mit überschüssigem Natriumcarbonat, sowie Filtriren von Chromverbindungen befreite Lösung wird unter vorsichtigem Neutralisiren mit Schwefelsäure auf ein geringes Volum eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wird *in vacuo* destillirt, das Destillat zum Zweck der Reinigung nochmals in Sodalösung aufgenommen und die daraus in Freiheit gesetzte Säure von Neuem im luftverdünnten Raume übergesiedet. Unter 18 mm Druck geht dabei von 146° an Lävulinsäure über. Diese erstarrt im Kühler zu Krystallen, welche bei geringer Temperaturerhöhung wieder schmelzen. Der Schmelzpunkt der reinen Lävulinsäure liegt bei 32—33°. Die alkalische Lösung der erhaltenen Lävulinsäure schied auf Zusatz von Brom reichliche Mengen von Bromoform ab.

Analyse der Lävulinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$.

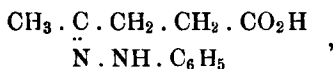
Procente: C 51.72, H 6.89.

Gef. » • 51.32, » 7.49.

Noch bequemer lässt sich die Lävulinsäure nachweisen, wenn man die von flüchtigen Reactionsproducten sowie Chromverbindungen befreite Lösung auf 2 L eindampft, mit Essigsäure ansäuert und mit

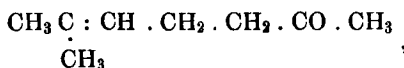
¹⁾ Neufeld, Ann. d. Chem. 248, 96.

einer Auflösung von essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Phenylhydrazon der Lävulinsäure:



als krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, warmem Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Wasser. Von Sodalösung wird die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur sofort aufgenommen. Aus heissem Benzol umkrystallisiert, bildet sie derbe Krystalle, welche den von E. Fischer¹⁾, für das Phenylhydrazon der Lävulinsäure angegebenen Schmelzpunkt von 108° zeigen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man zu denselben Resultaten gelangt, wenn man an Stelle von Chromsäure eine entsprechend grössere Menge von Kaliumpermanganat zur Oxydation verwendet. Wir ziehen die nachherige Oxydation mit Chromsäure vor, weil wir dabei bessere Ausbeuten erhalten haben. Bei gut geleiteten Operationen erfolgt so die Spaltung des natürlichen Methylheptenons in Aceton und Lävulinsäure mit nahezu quantitativen Ausbeuten. Es ist dadurch mit Sicherheit festgestellt, dass dem natürlichen Methylheptenon die Formel:



zukommt, also dass es Methyl-2-hepten-2-on-6 ist.

Abbau des Geraniols und Linalools.

In genau gleicher Weise wie das Methyl-2-hepten-2-on-6 werden die beiden nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ zusammengesetzten, ungesättigten aliphatischen Alkohole, Geraniol und Linalool, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäure abgebaut. Wie sich von selbst versteht, hat man zur Sprengung der in diesen Alkoholen vorhandenen zwei Aethylenbindungen entsprechend grössere Mengen von Kaliumpermanganat und Chromsäure zu verwenden. Sehr befriedigende Ausbeuten an Aceton und Lävulinsäure haben wir erhalten, als wir auf je 50 g Geraniol oder Linalool 70 g Kaliumpermanganat und zur Nachoxydation 150 g Chromsäureanhydrid und 250 g Schwefelsäure anwandten. Die beiden Kohlenstoffatome, welche diese Alkohole mehr als das Methyl-2-hepten-2-on-6 enthalten, werden bei gelinder Oxydation wahrscheinlich zuerst als Glycolsäure abgespalten, welche bei Anwesenheit überschüssiger Oxydationsmittel in Oxalsäure übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1568.

Der Vollständigkeit halber registriren wir hierunter einige Zahlenwerthe, welche wir bei Anstellung dieser Versuche erhalten haben.

Wenn man bei Verarbeitung von 50 g Geraniol oder Linalool die ca. 5 L betragende Oxydationsflüssigkeit nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxydhydrats und des Chromhydrats und nach dem Abdestilliren des Acetons auf ca. 1.5 L eindampft, so krystallisiren in dem einen wie dem anderen Falle aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin ca. 30 g des Phenylhydrazons der Lävulinsäure, d. h. nahezu 50 pCt. der theoretisch erhältlichen Menge direct aus.

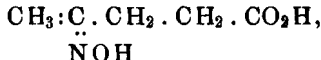
Stickstoffbestimmung im Phenylhydrazon der Lävulinsäure, berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 13.59.
Gef. » » 14.03.

Analyse der aus Linalool dargestellten, durch Destillation *in vacuo* gereinigten Lävulinsäure: Ber. für $C_5H_8O_3$.

Procente: C 51.72, H 6.89.
Gef. » » 51.33, » 7.47.

Wir haben endlich nach dem Vorgange von Ad. Müller¹⁾ die aus Geraniol und Linalool gewonnene Lävulinsäure in ihr Oximoderivat, die sogenannte γ -Isonitrosovaleriansäure:



übergeführt und den Schmelzpunkt derselben ebenso wie der citirte Autor bei 95° gefunden.

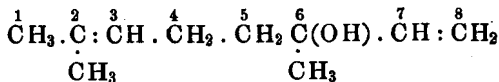
Analyse: Ber. für $C_5H_9NO_3$.

Procente: N 10.68.
Gef. » » 10.65, 10.77.

Constitution des Linalools.

Durch die vorstehenden Versuche ist nachgewiesen, dass Linalool den zweiwerthigen Rest: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ enthält. Mit diesem Rest ist der Atomcomplex C_2H_4O vereinigt.

Das Linalool ist ein optisch activer Alkohol, welcher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und zwei Aethylenbindungen enthält. Aus diesem Thatbestande ergibt sich für das Linalool die Formel:



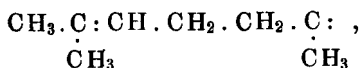
Das Linalool ist demnach als Dimethyl-2.6-octadien-2.7-ol-6 zu registriren. Durchaus im Einklang mit dieser Auffassung steht, dass

¹⁾ Diese Berichte 16, 1618. Siehe auch P. Risch bieth, *ibid.* 20, 2669.

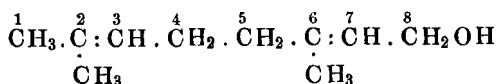
das Linalool bei der Einwirkung reducirender Agentien, so z. B. bei dem Erhitzen mit Zinkstaub oder theilweise auch bei der durch Eintragen von Natrium in Linalool erfolgenden Bildung des Natriumlinaloolats unter Austausch des Hydroxyls gegen Wasserstoff in den von dem einen von uns beschriebenen ¹⁾, zwei Aethylenbindungen enthaltenden, aliphatischen Kohlenwasserstoff Linaloolen C₁₀H₁₈ übergeht.

Constitution des Geraniols, Citrals und der Geraniumsäure.

Geraniol enthält wie Linalool den zweierwerthigen Rest:



verbunden mit dem Atomcomplex C₂H₄O. Geraniol ist aber ein optisch inactiver primärer Alkohol. Es ergibt sich aus diesem Thatbestande für das Geraniol die Formel:



Geraniol ist demnach als Dimethyl-2.6-octadien-2.6-ol-8 zu registriren. Die aus unseren Versuchen folgende Auffassung des Linalools als tertiärer Alkohol erklärt auch in befriedigender Weise den mehr als 25° betragenden und sich selbst bei niederen Drucken erhaltenden Siedepunktsunterschied zwischen Linalool und dem primären Alkohol Geraniol. In scheinbarem Widerspruch mit der Auffassung des Linalools als tertiärer Alkohol steht die bei der Oxydation desselben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erfolgende Bildung von Citral. Die Aldehyde sieden niedriger als die entsprechenden primären Alkohole. Das unter 15 mm Druck bei 112° siedende Citral kann schon aus diesem Grunde nicht der Aldehyd sein, welcher zu dem unter 15 mm Druck bei 90° siedenden Alkohol Linalool gehört.

Wir haben uns ausserdem durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dass unter einer geeigneten Einwirkung saurer Agentien der tertiäre Alkohol Linalool in den primären Alkohol Geraniol umgelagert wird ²⁾. Es ist mithin nicht auffallend, dass bei einer in saurer Lösung ausgeführten Oxydation auch der tertiäre Alkohol Linalool gewisse Mengen von Citral liefert.

Der primäre inactive Alkohol Geraniol und die rechtsdrehende, noch mehr aber die linksdrehende Configuration des activen tertiären Alkohols Linalool finden sich zusammen mit niederen Fettsäureestern dieser Alkohole in einer Reihe von ätherischen Oelen. Der Geruch dieser Oele rührt indessen gewöhnlich nicht allein von den soeben ge-

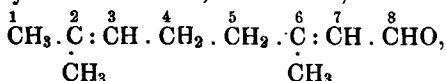
¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte 27, 2520.

²⁾ Siehe auch Barbier, Compt. rend. 116, 200, welcher eine derartige Umlagerung zuerst bei dem sogenannten Licareol beobachtet hat.

nannten Verbindungen her, sondern wird meist durch andere gleichzeitig anwesende Riechstoffe mitbedingt.

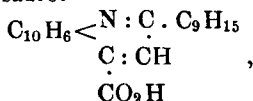
Unseres Erachtens liegt zur Zeit kein Anlass mehr vor, die aus verschiedenen ätherischen Oelen abgeschiedenen Alkohole von der Formel $C_{10}H_{18}O$, welche die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Linalools zeigen, als Lavendol, Nerolol, Aurantiol, Licareol u. s. f. von einander zu unterscheiden, weil sie noch etwas verschieden riechen oder auch ihre anderen physikalischen Eigenschaften noch ein wenig von einander abweichen. Nach unseren Erfahrungen sind diese Abweichungen in der Regel durch geringe Beimengungen bedingt, welche sich mittels des bislang zur Isolirung der betreffenden Alkohole fast ausschliesslich benutzten Verfahrens der fractionirten Destillation nicht abtrennen lassen. Indem wir aber einerseits die weite Verbreitung des primären Alkohols Geraniol und der linksdrehenden Configuration des tertiären Alkohols Linalool in den ätherischen Oelen besonders betonen, bestreiten wir andererseits nicht die Möglichkeit, dass neben diesen gewöhnlich vorkommenden Alkoholen in einzelnen Fällen auch Alkohole von anderer Constitution und Zusammensetzung in den ätherischen Oelen auftreten. Um diese Verhältnisse weiter aufzuklären, haben wir uns bemüht, ein geeignetes Verfahren zur völligen Reinigung der betreffenden Alkohole auszuarbeiten und die bereits bekannten Verfahren einer experimentellen Prüfung unterworfen. Wir gedenken die Ergebnisse dieser Versuche später in einer besonderen Mittheilung zu erörtern.

Dem Aldehyd des Geraniols, dem Citral, kommt die Formel



zu; derselbe ist nunmehr als Dimethyl-2.6-octadien-2.6-al-8 zu registriren.

Das Citral ist nach der vortrefflichen von O. Döbner¹⁾ gegebenen Vorschrift durch Umwandlung in die bei 197° schmelzende Citryl- β -naphthocinchoninsäure:



mit Leichtigkeit als solches zu charakterisiren. Das Reactionsproduct scheidet sich nach kurzer Zeit ab, wenn man die alkoholische Auflösung von 20 g Citral, 20 g β -Naphthylamin und 12 g Brenztraubensäure kurze Zeit erwärmt, und ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer zu reinigen.

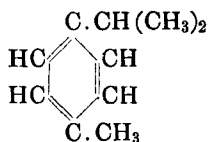
Durchaus ungeeignet zur Charakterisirung des Citrals ist dagegen das Semicarbazon dieses Aldehyds, welches leicht entsteht, wenn

¹⁾ Diese Berichte 27, 354, 2020.

man Citral in die essigsäure Auflösung von Semicarbazid einträgt das Gemisch einige Zeit sich selbst überlässt und sodann mit Wasser fällt. Der dabei erhaltene Niederschlag zeigt nach dem Umkrystallisiren unter wenig verschiedenen Bedingungen Schmelzpunkte, welche innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Wir haben ein bei 130—135° schmelzendes Präparat mit richtigen Zahlen analysirt, während O. Wallach (siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung dieses Forschers über Isomerien innerhalb der Terpenreihe) den Schmelzpunkt von aus Citral dargestellten Semicarbazonen bei 150 und 160° beobachtet hat. Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Citral entsteht mithin ein Gemenge mehrerer isomerer Verbindungen.

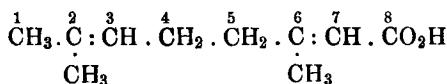
Citral geht bei der Einwirkung saurer Condensationsmittel, Kaliumhydrosulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure etc. unter Wasserabspaltung glatt in Cymol:



über.

Diese Umwandlung beweist in schlagender Weise, dass bei der Einwirkung saurer Agentien auf die Verbindungen der Geraniolreihe Verschiebungen der doppelten Bindungen stattfinden.

Die dem Citral entsprechende Säure, die Geraniumsäure, hat die Formel:



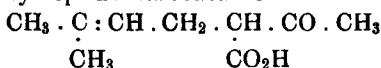
und ist nach der neuen Nomenclatur als Dimethyl-2.6-octadien-2.6-säure-8 zu bezeichnen.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass im Organismus der Pflanzen der Bildung von Geraniol und Linalool möglicherweise die Bildung des Methyl-2-hepten-2-ons-6 vorausgeht. Es ist besonders interessant, dass dieses Methylheptenon durch gelinde Oxydationsmittel in Aceton und Laevulinsäure, d. h. zwei Verbindungen gespalten wird, welche die lebende Zelle leicht aus Kohlehydraten erzeugen kann¹⁾.

Die alsbald in saurer Lösung aus den Verbindungen der Citralreihe erhaltenen Oxydationsproducte sind aus den erläuterten Gründen für die Constitution dieser Verbindungen nicht beweiskräftig. Wir

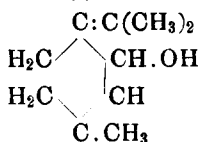
¹⁾ Anmerkung. Die Entstehung von Lävulinsäure aus Kohlehydraten ist allgemein bekannt. Was das Aceton anbetrifft, so erinnern wir an das Vorkommen der freien, so leicht in Kohlensäure und Aceton zerfallenden Acetessigsäure im Harn bei Diabetes mellitus.

wollen gleichwohl nicht unterlassen, anzuführen, dass Barbier und Bouveault¹⁾ aus dem aus Lemongrasöl isolirten Methylheptenon, welches sie irrthümlich für verschieden von dem aus Cineolsäureanhydrid darstellbaren Methylheptenon halten, durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ebenfalls Aceton abgespalten und auf Grund dieses Befundes für dieses Methylheptenon die richtige Formel des natürlichen Methylheptenons bereits in Betracht gezogen haben. Bei der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Oxydation des Citrals²⁾ und sogenannten Licareols³⁾ (Linalools) glauben die genannten Forscher eine Methylheptenoncarbonsäure:

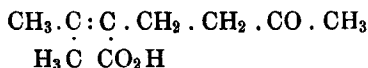


erhalten zu haben, welche einen zähen Syrup bildet, unter der Einwirkung von Natriumhypobromit und Jodkalium Jodoform abspaltet und deren Zusammensetzung sie aus der Analyse ihres Calcium- und Baryumsalzes erschlossen haben. Die angeführte Formel der Methylheptenoncarbonsäure wird durch den von uns geführten Nachweis der Constitution des Citrals und Linalools ausgeschlossen.

Man kann sich jedoch vorstellen, dass das angewandte bezw. das durch Umlagerung und Oxydation aus Linalool entstandene Citral durch die vorhandene Schwefelsäure zunächst zu der Verbindung:



condensirt wird, welche bei eintretender Oxydation in eine Methylheptenoncarbonsäure von der Formel:



zerlegt wird. Die Baryum- und Calciumbestimmungen in dem Baryum- und Calciumsalze einer syrupösen, unkrystallisirbaren Säure bieten indessen keine Gewähr dafür, dass die genannten Forscher es thatsächlich mit einem chemischen Individuum zu thun gehabt haben. Die Möglichkeit ist keinesfalls ausgeschlossen, dass sie unreine Lävulinsäure, welche sich unter den von ihnen innegehaltenen Versuchsbedingungen voraussichtlich ebenfalls bilden wird, als Methylheptenoncarbonsäure angesprochen haben.

Das von Barbier und Bouveault⁴⁾ nachgewiesene Auftreten der Terebinsäure unter den in saurer Lösung erhaltenen Oxydationsproducten des Linalools, bezw. Citrals ist leicht erklärlich, da die erstere Verbindung durch saure Agentien mit grösster Leichtigkeit

¹⁾ Compt. rend. 118, 983.

³⁾ Compt. rend. 118, 1208.

²⁾ Compt. rend. 118, 1050.

⁴⁾ loc. cit.

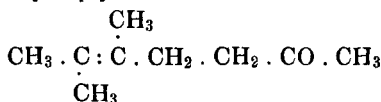
in Terpin, bezw. Terpeneol d. h. Verbindungen, welche bei der Oxydation Terebinsäure liefern, übergeführt wird, und Citral demnach eine analoge Umwandlung erleiden muss.

Es sind zwei aliphatische ungesättigte Ketone bekannt, welche sich genau ebenso wie das Methyl-2-hepten-2-on-6 verhalten und demnach voraussichtlich chemisch analog constituirt sind.

O. Wallach ¹⁾ hat durch Kohlensäureabspaltung aus den sogenannten Thujaketonsäuren ein ungesättigtes aliphatisches Keton von der Formel $C_9H_{16}O$ erhalten, das er als Methylheptylenketon bezeichnet. Dasselbe lässt sich durch Natrium und Alkohol genau wie das Methyl-2-hepten-2-on-6 zu einem linaloolartig riechenden, secundären Alkohol reduciren, welcher unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure ebenfalls in ein pfefferminzartig riechendes, gesättigtes cyclisches Oxyd von niederem Siedepunkt übergeführt wird. Das Wallach'sche Methylheptylenketon geht, wenn man es mit Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt (40 ccm Keton auf 120 g Chlorzink) in Dihydropseudocumol über, während Methyl-2-hepten-2-on-6 unter gleichen Bedingungen Dihydro-*m*-xylol liefert.

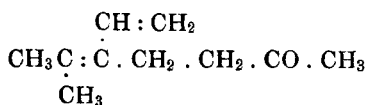
O. Wallach hat ferner ²⁾ unter sehr eigenartigen Verhältnissen, nämlich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das aus Pinoldibromid mit Eisessigbromwasserstoffsäure dargestellte Tribromid von der Formel $C_{10}H_{17}Br_3O$ die Bildung eines, ebenso wie Methyl-2-hepten-2-on-6, amylacetatartig riechenden, ungesättigten, aliphatischen Ketons von der Formel $C_{10}H_{16}O$ beobachtet. Dieses lässt sich durch Natrium und Alkohol zu einem wiederum linaloolartig riechenden secundären Alkohol reduciren und scheint bei dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls in ein cyclisches Oxyd von durchaus verschiedenem Geruch überzugehen.

Nach den von O. Wallach beobachteten Umsetzungen und den von uns bei dem Studium des Methyl-2-hepten-2-on-6 gemachten Beobachtungen dürfte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das Wallach'sche Methylheptylenketon nach der Formel:



zusammengesetzt, also ein Dimethyl-2.3-hepten-2-on-6 ist.

Für das aus dem Pinol auf dem vorstehend erwähnten Wege gewonnene ungesättigte aliphatische Keton $C_{10}H_{16}O$ wird dadurch die Formel:



¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 116 u. 275, 164.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 155.

wahrscheinlich gemacht, wonach diese Verbindung als Methyl-2-äthenyl-3-hepten-2-on-6 anzusprechen sein würde.

Wir gedenken auf die Beziehungen der beiden soeben besprochenen ungesättigten Ketone zu dem Methyl-2-hepten-2-on-6 und besonders auch auf die Beziehungen des Wallach'schen Methylheptylenketons (Dimethyl-2.3-hepten-2-on-6) zu dem Tanaceton ¹⁾ in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

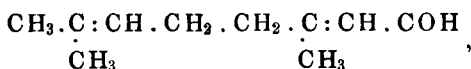
Wir sind den Herren Dr. R. Schmidt in Holzminden und Dr. J. Helle in Greifswald für die Hülfe, welche sie uns bei Ausführung auch dieser Untersuchung geleistet haben, zu verbindlichem Danke verpflichtet.

Berlin und Greifswald im Juli 1895.

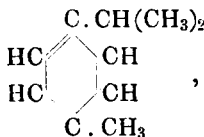
433. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Umwandlung von *d*- und *l*-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Bei der durch saure Agentien bewirkten Condensation von Citral:



zu Cymol:



tritt, wie in der vorstehenden Mittheilung erläutert worden ist, eine Verschiebung einer der beiden im Linalool vorhandenen doppelten Bindungen ein. Diese Verschiebung wird voraussichtlich stattfinden, indem die Elemente des Wassers sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagern und Wasser an einer anderen Stelle des Moleküls wieder abgespalten wird. Es ist daher von Interesse, die hydroxylirten gesättigten Verbindungen kennen zu lernen, welche unter der Einwirkung saurer Agentien durch Anlagerung von Wasser an die Verbindungen der Geraniolreihe entstehen.

Wenn man *l*-Linalool oder auch *d*-Linalool (Coriandrol) Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit dem zwanzigfachen Gewichte fünfprocentiger Schwefelsäure schüttelt, so gehen beide Alkohole schliesslich vollständig in Lösung, und Aether entzieht der sauren

¹⁾ Siehe F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3343.