

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 Tanacetone ¹⁾ in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

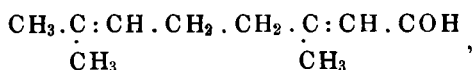
Wir sind den Herren Dr. R. Schmidt in Holzminden und Dr. J. Helle in Greifswald für die Hülfe, welche sie uns bei Ausführung auch dieser Untersuchung geleistet haben, zu verbindlichem Danke verpflichtet.

Berlin und Greifswald im Juli 1895.

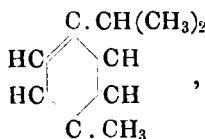
433. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Umwandlung von *d*- und *l*-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat.

[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.

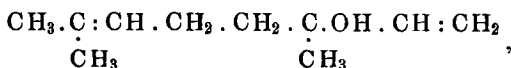
Wenn man *l*-Linalool oder auch *d*-Linalool (Coriandrol) Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit dem zwanzigfachen Gewichte fünfprocentiger Schwefelsäure schüttelt, so gehen beide Alkohole schliesslich vollständig in Lösung, und Aether entzieht der sauren

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

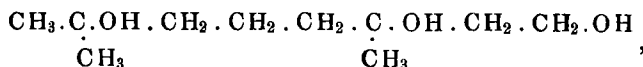
wässrigen Lösung die den angewandten Alkoholen nahezu entsprechende Menge von Terpinhydrat. Dieses kann durch Waschen mit kaltem Benzol von Spuren eines anhaftenden Oeles befreit und durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol gereinigt werden. Man darf die Benzollösung allerdings nicht lange Zeit kochen, da sonst unter Wasseraustritt Uebergang des Terpinhydrats in Terpin stattfindet. Das erhaltene Terpinhydrat schmilzt scharf bei 117—118° und ist als solches auch durch Ueberführung in Terpin und flüssiges Terpeneol charakterisirt worden.

Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass die optisch activen Alkohole *l*- und *d*-Linalool optisch active Terpinhydrate liefern. Das erhaltene Terpinhydrat hat sich aber als optisch inactiv erwiesen. Terpinhydrat ist das Endproduct der Hydrolyse von *d*- und *l*-Linalool. Wir haben begreiflicher Weise auch den Versuch gemacht, Zwischenproducte dieser Hydrolyse zu fassen. Zu dem Ende wurde das nach mehrtägigem Schütteln unverändert gebliebene Linalool durch den Scheidetrichter und Filtriren unter Anwendung eines nassen Filters von der wässrigen Lösung getrennt. Die letztere giebt indessen auch in diesem Falle an Aether im Wesentlichen nur Terpinhydrat ab.

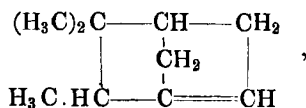
Aehnlich, aber doch etwas verschieden von *d*- und *l*-Linalool, verhält sich der optisch inactive primäre Alkohol Geraniol. Auch dieser wird bei genügend langem Schütteln vollständig von der fünfprocentigen Schwefelsäure aufgenommen. Aether entzieht der wässrigen Lösung aber einen Syrup, welcher nur allmählich zu Terpinhydrat erstarrt. Ob in dem Syrup eine durch unvollständige Hydrolyse des Geraniols gebildete Verbindung, welche an feuchter Luft langsam in Terpinhydrat übergeht, vorliegt oder enthalten ist, haben wir noch nicht zu entscheiden vermocht. Der endgültige Uebergang auch des Geraniols in Terpinhydrat ist gleichwohl sicher festgestellt. Der nahezu quantitative Uebergang des Linalools,



in Terpinhydrat fordert dazu auf, für das letztere die Formel:



in Betracht zu ziehen. Man darf indessen nicht vergessen, dass das Terpinhydrat unter der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren noch weit leichter aus dem Pinen:



welches kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und dementsprechend immer optisch inactiv erhalten worden ist.

Dieser Umstand zeigt ebenfalls an, dass bei dem Uebergang des optisch activen Linalools in optisch inactives Terpinhydrat als Zwischenproduct Terpin entsteht.

Es ist noch nicht angezeigt, derartigen Speculationen weiter nachzugehen. Wohl aber glauben wir von Neuem betonen zu sollen, dass Terpinhydrat höchst wahrscheinlich eine gesättigte Verbindung mit offener Kohlenstoffkette ist. Die Bildung des Terpinhydrats aus dem *d*- und *l*-Linalool und dem Geraniol einerseits und aus dem Pinen andererseits lässt schon jetzt ersehen, dass man es dabei nicht nur mit einfachen Reactionen (Wasseranlagerungen an bestimmten Stellen des Moleküls), sondern in dem einen oder anderen Falle mit einer ganzen Reihe nach einander eintretender Reactionen zu thun hat. Wir folgern daraus von Neuem, dass die Beziehungen der Campherarten und Terpene, sowie der denselben nahestehenden ungesättigten aliphatischen Verbindungen (Linalool, Geraniol etc.) zu dem Cymol nicht so einfache sind, wie man bisher angenommen hat.

Die Bildung des Terpinhydrats aus *d*- und *l*-Linalool und Geraniol bietet aber auch um deswegen Interesse, weil sie das vielfach constatirte gleichzeitige Vorkommen von Verbindungen der Geraniolreihe (Geraniol, Linalool und Citral) und Terpenen (Limonen) in den Pflanzen leicht verständlich macht und weil auch die Deutung der häufig beobachteten, künstlich bewirkten Uebergänge von Linalool, Geraniol u. a. ¹⁾ in Terpene nunmehr keinerlei Schwierigkeiten mehr bietet, da es bekannt ist, dass Terpinhydrat sich in Terpin und Terpineol und dieses in die Terpene: Dipenten, Terpinen und Terpinolen, umwandeln lässt.

Da Pinen so leicht in Terpinhydrat überzuführen ist, muss schliesslich auch der umgekehrte Uebergang vom Terpinhydrat zum Pinen zu bewirken sein.

Der Weg, welcher vom Pinen über Borneol zum Campher führt, ist bekannt und gangbar.

Durch die Klarlegung der chemischen Structur des Geraniols und Linalools ²⁾ sind die Wege zur Synthese dieser Körper geebnet.

Die Ueberführung von Linalool und Geraniol in Terpinhydrat ist in dieser Mittheilung nachgewiesen. Dadurch eröffnen sich, wie man ersieht, Ausblicke auf Wege zur Synthese des Pinens und Camphers, welche bislang nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Berlin und Holzminden, im August 1895.

¹⁾ Siehe z. B. Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. 45 (1892), 601.

²⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler.