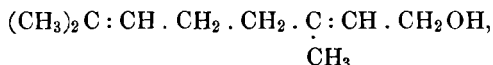


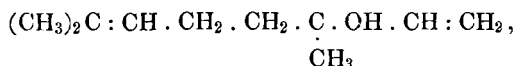
117. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber Homolinalool.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

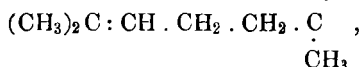
Der primäre ungesättigte Alkohol Geraniol,



der tertiäre ungesättigte Alkohol Linalool,



und das natürlich vorkommende, bei 171—172° siedende, ungesättigte Keton Methylheptenon, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CO} . \text{CH}_3$ sind drei in naher Beziehung zu einander stehende Verbindungen. Ihre chemische Constitution, welche die angeführten Formeln zum Ausdruck bringen, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Krüger und F. W. Semmler ermittelt ¹⁾. Sie ergibt sich in einfacher Weise aus dem Abbau und den Eigenschaften der genannten drei Substanzen. Geraniol und Linalool gehen unter der Einwirkung gelinde oxydirender Agentien leicht in Methylheptenon über, indem daraus zwei Kohlenstoffatome, gewöhnlich in der Form von Oxalsäure, abgespalten werden. Methylheptenon $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CO} . \text{CH}_3$ zerfällt bei weiterer Oxydation in Aceton $\text{CH}_3 . \text{CO} . \text{CH}_3$ und Lävulinsäure $\text{CH}_3 . \text{CO} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CO}_2\text{H}$. Geraniol muss mithin den Methylheptenonrest:



enthalten. Die Gruppe $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, welche sich in dem primären Alkohol Geraniol ausserdem noch vorfindet, kann nur, wie folgt: $=\text{CH} . \text{CH}_2 . \text{OH}$, angeordnet sein.

In voller Uebereinstimmung mit der sich so ergebenden Auffassung von der Constitution des Geraniols haben Barbier und Bouveault ²⁾ vor einigen Wochen gezeigt, dass man ausgehend vom Methylheptenon unschwer zu der mit dem primären Alkohol Geraniol correspondirenden einbasischen Säure, der Geraniumsäure, zurück gelangen kann. Die beiden Forscher haben sich dabei des bekannten, zumal von russischen Chemikern vielfach studirten Verfahrens zur Umwandlung von Ketonen in tertiäre Alkohole bedient, welches Reformatzky und Sarkow ³⁾, sowie Reformatzky und Piesconossoff ⁴⁾ neuerdings auch angewandt haben, um Aceton in tertiäre Oxyssäuren umzuwandeln.

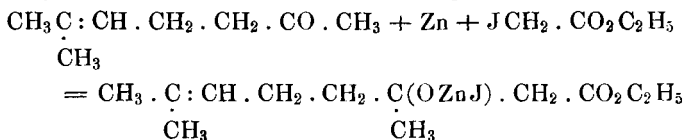
¹⁾ Siehe F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28, 2115 und F. Tiemann und F. W. Semmler, diese Berichte 28, 2126.

²⁾ Compt. rend. 72, 393.

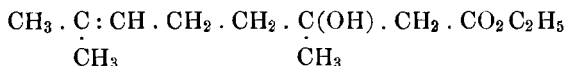
³⁾ Diese Berichte 20, 1210.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2838.

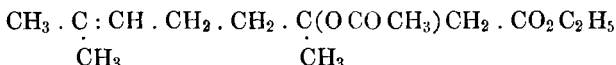
Barbier und Bouveault haben aus Methylheptenon, Jodessigsäureäthylester und Zink nach der Gleichung:



ein zinkhaltiges Zwischenproduct dargestellt und daraus durch Wasser in bekannter Weise den Aethylester der Dimethyl . 2.6. octen . 2. ol . 6. säure:



in Freiheit gesetzt. Sie haben diese Verbindung als ein unter 7 mm Druck bei 125—135° siedendes Oel erhalten, dessen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht entstehendes Acetylderivat



unter 7 mm um 140° und unter Atmosphärendruck um 250° siedet.

Die durch Verseifen ihres Aethylesters erhaltene freie Dimethyl-
 $\text{CH}_3 . \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{C} . \text{OH} . \text{CH}_2 . \text{CO}_2 \text{H}$,
 2 . 6 - octen - 2 - ol - 6 - säure, $\text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3$

bildet einen zähflüssigen Syrup, welcher unter 7 mm bei 170° unzer-
 setzt destillirt und bei dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter
 Wasserabspaltung in die unter 10 mm bei 150° siedende Geranium-

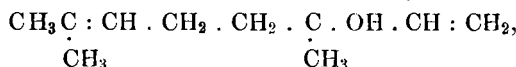
$\text{CH}_3 . \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{C} : \text{CH} . \text{CO}_2 \text{H}$,
 säure, $\text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3$, übergeht. Die

letztere ist durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in die
 cyclische, bei 103—104° schmelzende Isogeraniumsäure¹⁾ übergeführt
 und dadurch scharf als Geraniumsäure charakterisirt worden.

Der mit dem primären ungesättigten Alkohol Geraniol isomere
 ungesättigte Alkohol Linalool enthält wie Geraniol den Methylhepte-

nonrest: $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{C}$
 $\qquad \qquad \qquad \text{CH}_3$ Mit diesem muss die im

Linalool sich ausserdem noch vorfindende Atomgruppe $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}$ so ver-
 bunden sein, dass sich dabei ein asymmetrisches Kohlenstoffatom er-
 giebt; denn Linalool ist im Gegensatz zu dem optisch inactiven Ge-
 raniol eine optisch active Verbindung. Dieser theoretischen Forde-
 rung trägt allein die nachstehende Linaloolformel:



Rechnung.

¹⁾ Siehe F. Tiemann und F. W. Semmler, diese Berichte 26, 2725.

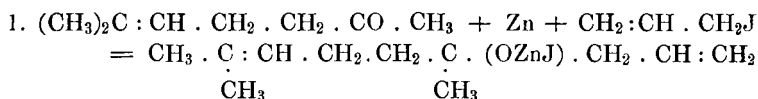
Sie lässt ersehen, dass Linalool ein tertiärer Alkohol ist. Im vollen Einklang mit dieser Auffassung des Linalools steht die Thatsache, dass dasselbe erheblich niedriger als das isomere Geraniol siedet.

Wir haben uns gleichwohl bemüht, die Richtigkeit der obigen Linaloolformel noch weiter zu controlliren. Wir haben uns dabei der nämlichen Reaction bedient, welche Barbier und Bouveault den Wiederaufbau der Geraniumsäure aus Methylheptenon ermöglicht hat.

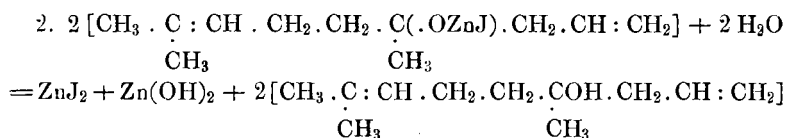
Optisch inactives Linalool sollte entstehen, wenn man Methylheptenon, Vinylbromid und Zink auf einander wirken lässt. Es ist indessen bekannt, dass Vinylbromid schwieriger als andere Alkylhalogenide und in der Regel in einem anderen Sinne reagirt. Ebenso ist bekannt, dass Methyljodid und Aethyljodid bei vielen Reactionen durch Allyljodid ersetzt werden kann, ohne dass dieselben in anderer Weise verlaufen.

A. Saytzeff¹⁾ hat z. B. dargethan, dass durch Wechselwirkung zwischen Aceton, Zink und Allyljodid unschwer Dimethylallylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ erhalten werden kann.

In genau analoger Weise reagiren Methylheptenon, Zink und Allyljodid mit einander. Es bildet sich dabei nach den Gleichungen:



und



Homolinalool.

Die Ausführung des Versuchs gestaltet sich, wie folgt:

In einen Kolben von etwa 3 L Inhalt, welcher zur Hälfte mit granulirtem Zink gefüllt ist und in einer guten Kältemischung steht, trägt man allmählich in kleinen Portionen und im Verlauf von circa zwei Stunden ein Gemisch aus 150 g Allyljodid und 120 g Methylheptenon ein. Das Gemisch lässt man unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag in der starken Kältemischung, zwei Tage in Eiswasser und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Zink überzieht sich allmählich mit einer hellbraunen, durchsichtigen, zähen Masse, welche sich auf Zusatz von Eiswasser in Gestalt weisslicher Flocken löst.

¹⁾ Ann. d. Chem. 185, 151.

Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches im Dampfstrom destilliert wird. Das Destillat besteht aus einem Gemenge von gebildetem Diallyl, von unzersetztem Methylheptenon und Homolinalool. Durch fractionirte Destillation in vacuo werden 50 g Methylheptenon als ein unter 15 mm Druck bei 90° übergehendes Oel wiedergewonnen. Danach destilliren unter demselben Druck zwischen 90 und 110° 80 g eines Gemenges aus Methylheptenon und Homolinalool über. Um die letztere Verbindung zu isoliren, wird das Gemenge mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 150° erhitzt, wobei Homolinalool in den correspondirenden Essigsäureester übergeht. Dieser lässt sich durch fractionirte Destillation von dem beigemengten Methylheptenon bis auf Spuren trennen, deren Abscheidung bislang nicht völlig gelungen ist.

Das so dargestellte Homolinalylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 111—117°. Der Geruch desselben erinnert deutlich an den des Linolylacetats, ist aber etwas schwächer.

Das durch Verseifen des beschriebenen Essigesters erhaltene Homolinalool siedet unter 14 mm Druck bei 102—104°, also, wie unter diesem Druck zu erwarten war, 12—14° höher als Linalool, riecht sehr ähnlich wie das letztere, aber wiederum etwas schwächer. Die von uns angestellten Riechproben deuten darauf hin, dass die optisch activen Verbindungen der Terpengruppe allgemein etwas stärker als ihre racemischen Modificationen auf die Geruchsnerven einwirken. Die Ausbeute an Homolinalool betrug etwa 33 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O$.

Procente: C 78.57, H 11.91.

Gef. » » 78.00, » 12.07.

Brechungsindex $n_D = 1.46534$.

Vol. Gew. bei 20° 0.8618.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{11}H_{20}O \mid_2 = 53.46$.
Gef. 53.92.

Homolinalool ist ein etwas beständigerer tertiärer Alkohol als Linalool. Homolinalool lässt sich durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° glatt und quantitativ in Homolinalylacetat umwandeln. Wenn man aber Homolinalool mit höher siedenden Säureanhydriden, z. B. Camphersäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid schnell erhitzt, so tritt ebenso wie bei der Einwirkung starker organischer Säuren auf Linalool Wasserabspaltung unter Bildung eines anscheinend cyclischen Kohlenwasserstoffs ein. Der so aus Homolinalool dargestellte Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{11}H_{18}$ siedet nach dem Rectificiren über Natrium bei 182—185°.

Vol. Gew. bei 16° 0.8415.

Brechungsindex $n_D = 1.47292$.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{11}H_{18}$ cyclisch mit $\equiv 49.83$.
Gef. 50.00.

Bei dem Schütteln des Homolinalools mit zehnprocentiger Schwefelsäure entsteht, wie vorauszusehen war, nicht Terpinhydrat, sondern ein unter 11 mm Druck bei 135—136° siedendes, zähflüssiges Oel, welches wir noch nicht weiter untersucht haben. Bei subsequenter Oxydation des Homolinalools zuerst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde das Auftreten beträchtlicher Mengen von Aceton, aber nur geringer Mengen von Lävulinsäure beobachtet. Als Hauptproduct scheint eine andere Säure, wahrscheinlich Methyloxyadipinsäure,

$$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H},$$

zu entstehen.

Durch vorsichtige Oxydation des Homolinalools mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dürfte Citral zu erhalten sein. Es hat uns bislang an Material gefehlt, um diesen Versuch im grösseren Maassstabe durchzuführen.

Das chemische Verhalten des Homolinalools in seiner Gesamtheit deutet darauf hin, dass in dieser Verbindung ein einfaches Homologes des Linalools vorliegt.

118. A. Reyhler: Ueber die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Terpene.

(Eingegangen am 29. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

1. Auf Carven. Wenn man Carven (1 Mol.) mit überschüssiger Trichloressigsäure (2 Mol.) zusammenbringt, so beobachtet man eine langsame Auflösung der Säure und eine mässige Temperaturerhöhung. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet und ungefähr die Hälfte der Säure fixirt. Die mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschene Masse ist halbfest und kann mittels Petroläther in ein lösliches Oel und eine unlösliche krystallinische Substanz getrennt werden. Letztere ist in Alkohol, Aether oder Lignoïn in der Kälte wenig löslich, in Chloroform leicht löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, bei 104° schmelzbar und von folgender Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2 (\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H})$.

Procente: Cl 46.00, C 36.28, H 3.90, O 13.82.

Gef. » » 46.06, » 36.22, » 4.17, » 13.55.

Die Chloroformlösung ist optisch inactiv.

Ausbeute: aus 27 g Carven 21 g der neuen Verbindung.

Aus dem in Petroläther löslichen Oel wurde durch Verseifung und Dampfdestillation ein mit dem Dampf nicht mitführbarer Rückstand gewonnen, welcher sich an der Luft harzig verdickt hat unter Abscheidung einer geringen Menge chlorfreier Krystalle. Letztere