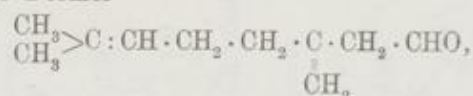


bisher in der Natur nicht aufgefunden worden; ferner muß ein Citral existieren von der Formel



welches der von mir angenommenen Formel des Nerols entspricht. Jedenfalls muß letzteres Citral, wenn es in dem Rohcitral zugegen sein sollte, auch bei der Invertierung Rohjonon liefern. In allen ihren Eigenschaften werden diese Citrale sich nur wenig voneinander unterscheiden.

d) Ketone der Methanreihe.

Da die Monoketone und auch viele Diketone mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen wir von Hause aus annehmen, daß wir Vertreter dieser Klasse ev. auch in den ätherischen Ölen begegnen werden. Genau so wie die Aldehyde Oxydationsprodukte der primären Alkohole sind, so müssen wir die Ketone als Oxydationsprodukte der sekundären ansehen. In den Pflanzen finden Oxydationsprozesse statt, welche auch diese beiden Gruppen von Verbindungen aus den Alkoholen entstehen lassen können. In den Glukosen haben wir ebenfalls Aldehyd- und Ketoalkohole; wie die Glukosen mit Alkoholen, Säuren usw. Glukoside bilden können, so kann auch eine ähnliche Verkuppelung zwischen Aldehyd und Keton einerseits und diesen Gruppen andererseits statthaben. Namentlich werden bei der Fortbewegung der ätherischen Öle in der Pflanze diese glykosidartigen, in Wasser löslichen Verbindungen eine große Rolle spielen, welche sich dort, wo die Abscheidung erfolgen soll, wiederum in ihre Bestandteile trennen.

Aliphatische Ketone sind in ätherischen Ölen nicht stark vertreten; die ersten Glieder der gesättigten Reihe dürften vielfach von Zersetzungen der Cellulose während der Destillation herrühren, jedoch ist es andererseits nicht ausgeschlossen, daß sie auch ein Produkt der lebenden Zelle sind. Sie finden sich in Pflanzen, die Familien angehören, welche über das ganze Pflanzenreich verbreitet sind; ihre künstliche Darstellung ist in allen Fällen geglückt. Einzelne unter ihnen, wie das Methylonylketon im Rautenöl, sind seit sehr langer Zeit bekannt, andere hingegen, so das ungesättigte Methylheptonon, sind in ätherischen Ölen erst in den letzten 16 Jahren aufgefunden worden.

Die Abscheidung der Ketone erfolgt analog jener der Aldehyde. Besonders sind bisher Methylketone aufgefunden worden, so daß sie sämtlich mittels der kristallinischen Bisulfitverbindungen abgeschieden werden können. Wo diese Abtrennung, namentlich bei den niederen Gliedern, nicht gut angeht, bewirkt man die Abtrennung durch die Oxime, Phenylhydrazone, p-Bromphenylhydrazone, Semicarbazone usw.

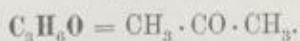
In den physikalischen Eigenschaften stehen die einzelnen Glieder je nach ihrem Kohlenstoffgehalt natürlich weit auseinander. Von den cyclischen Ketonen unterscheiden sie sich wie die aliphatischen Alkohole von den cyclischen Alkoholen, natürlich immer gleichen Kohlenstoffgehalt usw. vorausgesetzt; sie haben ein niedrigeres spezifisches Gewicht und einen kleineren Brechungsexponenten als die entsprechenden cyclischen Ketone. Der Zusammenhang zwischen den aliphatischen Ketonen und denen der cyclischen Reihe tritt nicht so deutlich hervor wie bei den Alkoholen und Aldehyden. Aliphatische Ketone mit 10 Kohlenstoffatomen sind bisher nicht aufgefunden worden. Teilweise werden die Ketone Bruchstücke der in der Natur vorkommenden Alkohole oder Aldehyde sein; so ist das Methylheptenon ein Spaltungsprodukt des Geraniols bzw. des Citrals.

Die Ketone sind entweder gesättigt oder ungesättigt; unter den gesättigten überwiegen diejenigen mit normalen Radikalen, dagegen hat das ungesättigte Methylheptenon eine verzweigte Kohlenstoffkette. Identifizierung der Ketone erfolgt analog jener der Aldehyde, besonders zeichnen sich die Oxime, p-Bromphenylhydrazone und Semicarbazone durch Kristallisationsfähigkeit aus.

a) Gesättigte Ketone der Methanreihe.

Während das Methylnonylketon, also ein Keton mit höherem Kohlenstoffgehalt, schon längere Zeit in den ätherischen Ölen bekannt ist, hat man sein Augenmerk weniger auf die niederen Glieder gerichtet, einmal, weil sie weniger wichtig sind, alsdann aber auch, weil sie wohl vielfach wegen ihrer Wasserlöslichkeit übersehen wurden. Erst in letzter Zeit ist es verschiedentlich gelungen, besonders als man die Destillationswasser untersuchte, gesättigte Ketone mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt aufzufinden.

69.^a Aceton



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Wie bereits vorhin erwähnt, könnte es zweifelhaft sein, ob das Aceton als solches von der lebenden Pflanze hervorgebracht wird, oder ob es erst während der Wasserdampfdestillation ev. aus Kohlehydraten entsteht. Jedenfalls ist es in letzter Zeit wiederholt gelungen dieses Keton nachzuweisen, besonders wenn das Destillationswasser näher untersucht wurde. Die Abscheidung des Acetons aus den ätherischen Ölen gelingt in der Weise, daß man ihre bis 150° übergehenden Anteile für sich auffängt und diesen Vorlauf auf Aceton prüft. Die Abscheidung des Acetons kann durch weitere fraktionierte Destillation oder durch das bei 94° schmelzende p-Bromphenylhydrazon erfolgen; auch das bei 59—60° schmelzende Oxim, welches sich durch große Kristallisationsfähigkeit auszeichnet, eignet sich zur Abscheidung dieses Ketons. Vergewärtigen wir uns, daß das Aceton als ein

Spaltungsprodukt aller der olefinischen und cyklischen Verbindungen vom Terpinolentypus erscheinen muß, so ist sein Vorkommen in den ätherischen Ölen aus diesem Grunde schon sehr wahrscheinlich.

Physik. Eig. des Acetons. Sdp. $56,5^{\circ}$, $d_{14} = 0,79945$, M. R. = 25,52.

Chem. Eig. des Acetons. Das Aceton läßt sich zum Isopropylalkohol reduzieren. Oxydiert liefert es je nach den Oxydationsmitteln Essigsäure, Oxalsäure usw. Als Keton gibt es mit den Substitutionsprodukten des Ammoniaks, dem Hydroxylamin, dem Phenylhydrazin, dessen Derivaten und dem Semicarbazon zum Teil sehr gut kristallisierte Derivate. Die Kondensationsprodukte, welche das Aceton mit andern Ketonen und Aldehyden bildet, sind äußerst zahlreich, ich erinnere nur an jene mit dem Citronellal und Citral.

Die Identifizierung des Acetons geschieht, wie schon erwähnt, durch das bei $59-60^{\circ}$ schmelzende Oxim oder durch das bei 94° schmelzende p-Bromphenylhydrazon; auch die sofortige Abscheidung von Jodoform mit Jod-Jodkaliumlösung spricht für die Anwesenheit von Aceton.

Die Konstitution des Acetons ergibt sich aus seiner Synthese.

Zur Geschichte des Acetons ist zu bemerken, daß es viel früher synthetisch dargestellt, als in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. Bereits BECHER, LEMÉRY, ROUELLE, STAHL usw. haben es bei der Destillation essigsaurer Salze erhalten, jedoch gaben erst LIEBIG (A. 1, 225) und DUMAS (A. ch. II, 49, 208) richtige Analysen. Auch sonst wurde seine Entstehung häufig beobachtet, so besonders bei der trocknen Destillation des Holzes, weshalb es sich auch im rohen Holzgeist (VÖLCKEL, A. 80, 310) findet.

Das Vorkommen des Acetons in den ätherischen Ölen dürfte ein noch häufigeres sein, als bisher konstatiert wurde. Besonders wurde Aceton in Ölen nachgewiesen, die durch Destillation von Blättern hergestellt waren. Es ist bisher in folgenden Ölen aufgefunden worden.

Pinaceae.

Das ätherische Öl der Atlas-Ceder (*Cedrus atlantica*), einer Varietät von *Cedrus Libani*, wurde von GRIMAL (C. r. 135 [1902], 582 und 1057) näher untersucht. Der für das Öl besonders charakteristische Geruch rührt hauptsächlich von einem Keton $C_9H_{14}O$ her. Das Volumgewicht des Rohöls ist $d = 0,9508$, $n_{D_m} = 1,51191$, $[\alpha]_{D_m} = +60^{\circ}32'$; löslich in 8,5 Teilen 90%igen Alkohols und erst in 115 Teilen 70%igen Alkohols, S.Z. 1,16, V.Z. = 6,92, V.Z. nach der Acetylierung 33,84. 80% des Öles siedeten zwischen 270 und 295° . In den zuerst übergehenden Anteilen wurde Aceton, in den zwischen $180-215^{\circ}$ siedenden Anteilen (5% des Rohöls) wurde ein Keton $C_9H_{14}O$ nachgewiesen, ferner in den höhersiedenden Anteilen d-Cadinen in seiner rechtsdrehenden Modifikation.

Leguminosae.

Phaseolus lunatus vgl. Bemerkung unter Euphorbiaceae.

Erythroxyloaceae.

Die jungen Blätter von *Erythroxyton Coca* Lam. var. *Spruceanum* Brck. liefern nach VAN ROMBURGH (R. 13 [1894], 425) 0,13%₁₀₀, ausgewachsene 0,06% Öl, welches hauptsächlich aus Methylsalicylat neben geringen Mengen von Aceton und Methylalkohol besteht.

Euphorbiaceae.

Manihot Glaziovii J. Müller, eine Kautschukpflanze, liefert bei der Destillation der Blätter nach v. ROMBURGH ein ätherisches Öl, welches so viel Aceton enthält, daß es als solches durch fraktionierte Destillation gewonnen werden konnte (vgl. SCH. 1896, II, 77).

Pflanzenphysiologisch interessant ist, daß Aceton häufig, aber nicht immer neben Blausäure vorkommt; neben dieser ist es in *Hevea brasiliensis*, *Manihot Glaziovii* und *M. utilissima*, sowie *Phaseolus lunatus* (*Leguminosae*), ohne diese (aber neben Methylalkohol und Methylsalicylat) in *Erythroxyton Coca* nachgewiesen. VAN ROMBURGH hält es für nicht ausgeschlossen, daß Aceton sich aus einem Glykosid bildet (das Phaseolunatin z. B. zerfällt bei der Hydrolyse in Dextrose, Aceton und Blausäure).

Theaceae.

Die Teeblätter (*Thea chinensis*) liefern ein ätherisches Öl, welches der Hauptsache nach aus Methylalkohol (vgl. denselben) besteht, außerdem konnte Aceton nachgewiesen werden, welches einige Grade niedriger siedet (v. ROMBURGH, Verslag omtrent den Staat van s'Lands Plantentuin te Buitenzorg Jaar 1896, S. 166), mit Jod-Jodkaliumlösung trat damit sofort Jodoformbildung ein.

Myrtaceae.

Auch im Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) ist Aceton identifiziert worden.

Ebenso wurde das Aceton in verschiedenen *Eucalyptus* spec. konstatiert.

Labiatae.

Werden die Dilemblätter (*Pogostemon comosus*, Miqu.), welche patschuli-ähnlich riechen, der Wasserdampfdestillation unterworfen, so wird ein Öl erhalten, in dem Aceton nachgewiesen werden konnte (v. ROMBURGH, Verslag omtrent den Staat van s'Lands Plantentuin te Buitenzorg 1894, 43). Das spez. Gewicht des Rohöls betrug 0,961, $\alpha_D = -32^\circ 17'$. —

Aus diesem Vorkommen des Acetons in ätherischen Ölen scheint hervorzugehen, daß besonders die Blätter acetonhaltige Öle liefern; es ist nicht ausgeschlossen, daß auch vielfach Gärungsverhältnisse hierbei eine Rolle spielen, oder daß Verbindungen vorhanden sind, welche bei der Wasserdampfdestillation leicht Aceton abspalten; es könnten ferner ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Pulegon, welches sich unter gewissen Umständen sehr leicht in Aceton und Methylhexanon spalten läßt.

70. Methyl-n-Amylketon



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Obwohl das Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) sehr früh Gegenstand der Untersuchung war und aus ihm das Eugenol isoliert und in seiner Konstitution als Benzolderivat erkannt wurde, obwohl das Caryophyllen als weiterer wesentlicher Bestandteil aus dem Nelkenöl abgeschieden wurde, und obwohl es auch schließlich gelang das Furfurol in ihm nachzuweisen, so war es doch nicht möglich durch Zusammenstellung dieser drei Komponenten den charakteristischen Geruch des Nelkenöls hervorzubringen; es mußte demnach noch ein anderer Bestandteil vorhanden sein, welcher für den Geruch desselben wesentlich ist. Es gelang SCH. u. Co. (SCH. 1897, I, 50) durch fraktionierte Destillation und durch Behandlung mit Bisulfit das Methyl-n-Amylketon, wenn es auch nur in Bruchteilen eines Prozentes vorkommt, nachzuweisen. Durch Fraktionierung mehrerer Kilo Nelkenöl im Vakuum wurden die leichtest flüchtigen Anteile abgeschieden. In diesen ist Furfurol enthalten, welches an Bisulfit geht; letzteres verband sich aber auch mit einem anderen Bestandteil des Öles. Jedoch gelingt es wegen der schleimigen Beschaffenheit der Bisulfitdoppelverbindung auf diese Weise nicht das Furfurol und das Keton zu trennen. Die um 150—155° siedenden Anteile wurden mit kalter Kaliumpermanganatlösung vorsichtig oxydiert. Auf diese Weise ist man imstande das Furfurol zu zerstören, so daß sich nunmehr der Siedepunkt konstant auf 150—151° einstellt. — Zur Darstellung und Abscheidung des Ketons wird demnach zuerst fraktioniert, alsdann Fraktion 150—160° mit Bisulfit behandelt, die Bisulfitdoppelverbindung zersetzt und das Furfurol mit kalter Kaliumpermanganatlösung zerstört.

Physik. Eig. des Methyl-n-Amylketons. Sdp. 151—152°, $d_4 = 0,8366$.

Chem. Eig. des Methyl-n-Amylketons. Läßt sich durch Reduktion in den sekundären n-2-Heptylalkohol überführen, durch Oxydation mit Chromsäuregemisch auf dem Wasserbade entsteht n-Valeriansäure neben etwas Capronsäure und Essigsäure. Verbindet sich mit Bisulfit zu der Verbindung $C_7H_{14}O \cdot NaHSO_3$, welche aus Alkohol in Tafeln kristallisiert; Semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3C(C_6H_{11}):NNHCONH_2$, Smp. 122—123°.

Physiol. Eig. des Methyl-n-Amylketons. Das Keton besitzt intensiven Fruchtgeruch, so daß es durch diesen den Nelkengeruch, obwohl es nur in Bruchteilen eines Prozentes vorkommt, erzeugen hilft. Diese Erscheinung rührt daher, wie auch sonst öfter beobachtet worden ist, daß Bestandteile, wenn sie auch nur in geringer Menge vorhanden sind, doch für den ersten Geruch des Öles entscheidend sind, in dem Falle, daß sie sich durch größere Flüchtigkeit auszeichnen als die übrigen Bestandteile. So sollen nach SCH. u. Co. die Nebenbestandteile des natürlichen Wintergrün- und Birkenöls, sowie das Dimethylsulfid des amerikanischen Pfeffer-

minzöls den ganzen Geruchscharakter der betreffenden Öle zu verändern vermögen.

Außer im Nelkenöl konnte das Vorkommen des Methyl-n-Amylketons auch im Ceylon-Zimtöl (SCH. 1902, I, 65) festgestellt werden. Die von 32—160° destillierende Fraktion wurde mit Bisulfitlösung behandelt und aus dieser das Keton abgeschieden; es lieferte das Semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ vom Smp. 122—123°.

Identifizierung und Konstitution des Methyl-n-Amylketons. Das Keton läßt sich durch seinen Siedepunkt und durch die Analyse nachweisen, zur weiteren Charakterisierung empfiehlt es sich, das Semicarbazon vom Smp. 122—123° darzustellen. Die angegebene Konstitution ergibt sich einmal aus der Analyse, der Ketoncharakter ist durch die Fähigkeit eine Bisulfitverbindung einzugehen, ein Semicarbazon zu bilden, sowie durch die Aboxydationsfähigkeit zur Essig- und n-Valeriansäure bewiesen. Es könnte bei der Identifizierung ev. noch das Methylisoamylketon in Frage kommen, dessen Semicarbazon schmilzt jedoch bei 142—143°, und der Siedepunkt des reinen Ketons liegt bei 144°.

Geschichte des Methyl-n-Amylketons. Das Methyl-n-Amylketon wurde im Jahre 1872 synthetisch gewonnen (SCHORLEMMER, A. 161, 279). Dagegen ist es erst im letzten Jahrzehnt gelungen, es auch in ätherischen Ölen nachzuweisen, ferner wurden erst in dieser Zeit mehrere Derivate, wie das Semicarbazon, dargestellt. Zu irgend welcher Bedeutung in bezug auf Anwendung ist es nicht gelangt.

71. Äthyl-n-Amylketon



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im französischen Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) finden sich als Hauptbestandteil 30—40% Linalylacetat, ferner ein ebenso großer Gehalt an freiem Linalool, außerdem Geraniol, dessen Acetat und Capronat, Pinen, Cineol, Cumarin, andere Ester des Linalools, d-Borneol, Furfurol, freier Amylalkohol und ev. Valeraldehyd; SCH. u. CO. (SCH. 1903, I, 42 und 1903, II, 42) gelang es durch fraktionierte Destillation aus dem Vorlauf ein Keton abzuscheiden. Sie befreiten den Vorlauf von Terpenen usw. durch Oxydation mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung. Als dann blieben Anteile übrig, welche von 159—166° siedeten. Da das Keton mit Bisulfit keine kristallinische Verbindung eingeht, wurde die Reinigung durch das Semicarbazon vollzogen.

Physik. Eig. des Äthyl-n-Amylketons. Sdp.₇₅₄ = 169,5—170°, $d_{15} = 0,8254$, $d_0 = 0,8371$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_{D_{20}} = 1,41536$.

Chem. Eig. des Äthyl-n-Amylketons. Durch Oxydation des Ketons mit Chromsäure entsteht n-Capronsäure $C_6H_{12}O_2$; Sdp. der letzteren 203—206°.

Oxim des Äthyl-n-Amylketons $C_8H_{17}ON = C_8H_{16}NOH$, Sdp.₅ = 91°, wird bei -18° nicht fest.

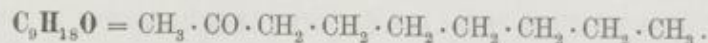
Semicarbazon $C_8H_{19}ON_3 = C_2H_5 \cdot C \cdot (C_5H_{11}) : N \cdot NHCONH_2$, Smp. 117 bis 117,5°. Das Semicarbazon läßt sich mit 10% iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur spalten.

Physiol. Eig. des Äthyl-n-Amylketons. Das Äthyl-n-Amylketon besitzt intensiven, fruchtätherartigen Geruch.

Identifizierung und Konstitution des Äthyl-n-Amylketons. Zur Identifizierung eignet sich am besten das bei 117—117,5° schmelzende Semicarbazon, aus welchem das Äthyl-n-Amylketon mit verd. Schwefelsäure regeneriert die charakteristischen physikalischen Eigenschaften zeigt. Die Bruttoformel $C_8H_{16}O$ ist ohne Zweifel, da der Körper in reinem Zustande abgeschieden wurde. Eventuelle Natur als Aldehyd ist ausgeschlossen, da er nicht mit Bisulfit reagiert, dagegen erhärten das Semicarbazon und das Oxim die Ketonnatur. Die Oxydation zur n-Caprinsäure beweist die Anwesenheit der n-Kohlenstoffkette dieser Säure auch im Keton; da letzteres nicht mit Bisulfit reagiert, so bleibt nur die Konstitution als Äthyl-n-Amylketon übrig.

Geschichte des Äthyl-n-Amylketons. Da das Keton schwer zugänglich ist, wurde es in reinem Zustande erst in letzter Zeit gewonnen (vgl. PONZIO und DE GASPARI, G. 28, II, 273). In ätherischen Ölen ist es von SCH. u. Co. erst in den allerletzten Jahren aufgefunden worden.

72. Methyl-n-Heptylketon



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Rautenöl (*Ruta graveolens*) gehört zu den am längsten bekannten ätherischen Ölen. Um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts stellte es GESNER her, und wir finden es in den Arzneitaxen der Städte Berlin im Jahre 1575 und Frankfurt im Jahre 1582. Der Hauptbestandteil ist das Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$. Jedoch hat es sich gezeigt, daß dieses Keton nicht allein in ihm vorkommt, sondern daß die Zusammensetzung des Öles je nach dem Standort der Pflanze wechselt; THOMS (Ber. der D. pharm. Ges. 11, 3 und MANNICH, B. 35, 2144) trennte zunächst die sauren und phenolartigen Bestandteile ab, behandelte alsdann den Rückstand mit Natriumbisulfit, zerlegte die Doppelverbindung mit Natronlauge und fraktionierte im Vakuum; er schied auf diese Weise etwa 5% Methylheptylketon ab. v. SODEN und HENLE (Pharm. Z. 46, 277) untersuchten algerisches Rautenöl; sie stellten fest, daß es hauptsächlich aus Methylheptylketon besteht und daß sich daneben geringe Mengen Methylnonylketon finden. POWER und LEES (Soc. 81, 1585) beschäftigten sich ebenfalls mit dem Rautenöl und finden

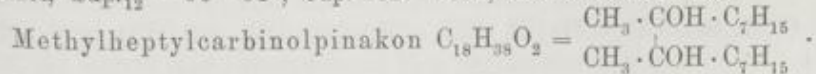
darin Methyl-n-Heptylketon. Ferner liegt eine Arbeit von HOUBEN (B. 35 [1902], 3587) vor, welcher die Säuren und die Phenole entfernt, alsdann die Ketone durch die Bisulfitverbindung hindurch abscheidet; aus letzteren werden die Ketone regeneriert und wiederholt fraktioniert. Aus 500 g Rautenöl wurden ca. 12 g Methylheptylketon und 355 g Methylonylketon erhalten.

Im Nelkenöl konnten SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 52) ebenfalls Methylheptylketon nachweisen. Gelegentlich der Auffindung des Benzoesäuremethylesters in diesem Öl konnte das Methylheptylketon als Beimengung dieses Esters, welcher bei 199° siedet, festgestellt werden; nach dem Verseifen des Esters lag der Sdp. des Ketons bei 191—196°; es reagierte mit Bisulfit sowie mit Semicarbazid, indem es ein Semicarbazon vom Smp. 118—119° gab. Durch Herstellung des Semicarbazons aus synthetischem Methylheptylketon wurde die Identität beider nachgewiesen. Gleichzeitig wurde konstatiert, daß sich das Methylheptylketon verhältnismäßig schwer mit Bisulfit verbindet; auf diesen Umstand ist es vielleicht zurückzuführen, daß dieses Keton im Rautenöl nicht früher aufgefunden wurde. — Es ist demnach das Methyl-n-Heptylketon bisher nur in zwei Ölen, im Rautenöl und im Nelkenöl, nachgewiesen worden; in größerer Menge scheint es nur in bestimmten Rautenölen, so im algerischen, vorzukommen.

Physik. Eig. des Methyl-n-Heptylketons. THOMS findet Sdp.₇ = 85—90°, Sdp.₂₄ = 96—102°, $d_{20} = 0,83178$, Smp. = -17°, Erstarrungspunkt = -19°. POWER und LEES stellen fest: Sdp._{7,63} = 194,5—195,5°, $d_{15} = 0,8296$. HOUBEN gibt an: Sdp. = 194—196°, Sdp.₁₅ = 80—82°. Nach v. SODEN und HENLE siedet das Keton bei 193—194°, $d_{20} = 0,821$, Erstarrungspunkt = -15°.

Chem. Eig. des Methyl-n-Heptylketons. Durch Reduktion läßt sich dieses Keton zunächst in den Alkohol überführen, durch Jodwasserstoffsäure entsteht wahrscheinlich das normale Nonan.

Methylheptylcarbinol $C_9H_{20}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_7H_{15}$ (B. 35, 2144); Sdp. 193—194°, Sdp.₁₀ = 87,5°. — POWER und LEES fanden in dem Rautenöl außerdem das Methyl-n-Heptylcarbinol, sie bestimmten seinen Sdp. zu 188 bis 200° $d_{20} = 0,8273$, $\alpha_D = -3^{\circ} 44'$; der Essigester $CH_3CH(OC_2H_5O)C_7H_{15}$ siedet von 213—215°, $d_{20} = 0,8605$, $\alpha_D = -3^{\circ} 3'$. — HOUBEN reduzierte das Methylheptylketon mit Natrium in wäßrig ätherischer Lösung; er erhielt unter den Reduktionsprodukten ebenfalls das Methyl-n-Heptylcarbinol, Sdp.₁₂ = 90—91°, Sdp. 193—194°, und außerdem das



Dimethylheptylcarbinol $C_{10}H_{22}O$. Dieser tertiäre Alkohol wird von HOUBEN durch Einwirkung einer ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung auf Methylheptylketon erhalten: Sdp._{13,5} = 96—98°, bei -15° nicht fest, im Geruch an Linalool erinnernd, zu welchem es in der Bruttoformel im Verhältnis einer Tetrahydroverbindung steht. — Aus dem Methylheptylcarbinol erhielt MANNICH (B. 35, 2145) das 2-Nonylen $C_9H_{18} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, Sdp. 147—148°.

Das Methyl-n-Heptylketon läßt sich mit alkalischer Bromlösung zur n-Caprylsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$ oxydieren, die durch ihr Amid vom Smp. 105—106° identifiziert wurde. Mit den Abkömmlingen des Stickstoffs, dem Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid, werden Kondensationsprodukte erhalten.

Das Oxim $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON} = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ ist nach THOMS ein Öl, Erstarrungspunkt -35° . Aus dem Oxim stellten v. SODEN und HENLE das n-Heptylamin dar, Sdp. 153—156°; Pikrat dieser Base hat Smp. 118,5 bis 119,5°. Das Oxim siedet nach v. S. und H. unter 6 mm Druck bei 108 bis 109°, $d_{20} = 0,882$, $E = +14^\circ$.

Das Semicarbazon $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3 = \text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{NNHCONH}_2$ bildet Nadelchen vom Smp. 118—119°, unl. in Wasser; POWER und LEES geben dafür den Smp. 119—120° an.

Identifizierung und Konstitution des Methyl-n-Heptylketons. Um das Keton nachzuweisen, namentlich neben Methyl-n-Nonylketon, ist es nötig, die Rohöle einer sorgfältigen Fraktionierung zu unterwerfen; die Anteile von Sdp.₂₄ = 90—105° reinigt man durch die Bisulfitverbindung, wobei darauf zu achten ist, daß das Keton erst allmählich die Doppelverbindung abscheidet. Aus dieser kann das Keton regeneriert, an seinen physikalischen Konstanten erkannt, weiterhin durch das bei 118—119° schmelzende Semicarbazon identifiziert werden. Die Konstitution ergibt sich einmal aus der Bruttoformel, die Methylketonnatur aus der Aboxydation durch alkalische Bromlösung zur n-Caprylsäure, woraus gleichzeitig die Konstitution als Methyl-n-Heptylketon folgt. Bestätigt wird diese Konstitution durch eine von THOMS ausgeführte Synthese aus n-caprylsaurem und essigsaurem Baryum; das synthetische Keton gab dieselben Derivate wie das natürliche.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß, obwohl das Rautenöl eins der am längsten bekannten Öle ist und auch häufig untersucht wurde, das Methyl-n-Heptylketon erst in den letzten 5 Jahren in ihm aufgefunden, in seiner Konstitution erschlossen und gleichzeitig synthetisiert wurde.

73. Methyl-n-Nonylketon



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Dieses Keton ist eins der seit langer Zeit in der organischen Chemie bekannten Methylketone; da es in der Gartenraute (*Ruta graveolens* L.) in sehr großen Mengen zur Verfügung steht, beschäftigte man sich sehr bald mit ihm, um seine Konstitution aufzuklären. Notizen über das Rautenöl finden wir von MÄHL in Rostock (Trommsd. J. d. Pharm. 20, II [1811], 29). WILL (A. 35 [1840], 235) bringt einige Mitteilungen über das Rautenöl und hat mehrere Fraktionen

analysiert. Seine Analysen ergeben ca. 1% zu wenig Kohlenstoff für $C_{11}H_{22}O$, er stellt die Formel $C_{25}H_{50}O_3$ auf. Die nächst wichtige Arbeit rührt von CAHOUS her (Thèse présentée à la faculté des sciences le 15 janv. 1845, C. r. 26 [1848], 262); dieser Forscher hielt den Hauptbestandteil des Rautenöls für einen Aldehyd, und zwar für den Caprialdehyd, weil er bei der Oxydation Caprinsäure lieferte. Er fand ferner, daß das Rautenöl in der Kälte fest wird. GERHARDT (A. 67, 242; J. pr. I, 45, 327 und A. ch. 24, 96) und CAHOUS (J. 1847/48, 719) beschäftigten sich alsdann mit dem Öle. GERHARDT glaubte aus den Analysen und der Dampfdichte folgern zu müssen, daß eine Verbindung $C_{10}H_{20}O$ vorliege, die isomer sei mit dem Menthol; er hält den Hauptbestandteil für einen Aldehyd $C_{10}H_{20}O$, welcher bei der Oxydation Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ und Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ liefert.

Auch WAGNER (J. pr. I, 46 [1849], 155) hält noch den Hauptbestandteil des Rautenöls für den Caprialdehyd und will ihn synthetisch auf verschiedene Weise erhalten haben; in einer zweiten Abhandlung berichtet derselbe Forscher (J. pr. I, 52, 48) im Jahre 1851 über das Caprialdehyd-Ammoniak $C_{10}H_{20}ONH_3$, ferner über das zweifach schwefligsaure Aldehyd-ammoniak.

WILLIAMS (A. 107 [1858], 374) ist der Ansicht, daß ein Molekül von mindestens 10 Kohlenstoffatomen vorliegen müsse und zweifelt an der Richtigkeit der bisher aufgestellten Formel; er folgert aus seinen Analysen die richtige Formel $C_{11}H_{22}O$, hält den Hauptbestandteil aber ebenfalls für einen Aldehyd, nennt das Radikal $C_{11}H_{21}O$ „Enodyl“ und den Aldehyd „Enodylaldehyd“. Vgl. auch WAGNER (A. 113, 108) (NH_3) und daselbst BERTAGNINI ($NaHSO_3$).

Im Jahre 1859 beschäftigte sich HALLWACHS (A. 113, 107) mit dem Rautenöl; er bestätigte nochmals die Formel $C_{11}H_{22}O$, spricht aber seine Zweifel aus, ob der Körper überhaupt ein Aldehyd sei, ob er nicht vielleicht zu den Acetonen gehöre.

HARBORDT (A. 123, 293) untersucht im Jahre 1862 ebenfalls das Rautenöl, er ist der Ansicht, daß Ammoniak nicht aufgenommen wird, daher könne die Verbindung kein Aldehyd sein, außerdem oxydiere sie sich schwer; daher ist er der Meinung, daß sie ein Keton $C_{10}H_{19}OCH_3$, Methylcaprinol, sei.

Auch STRECKER rechnet in seinem Lehrbuch der organischen Chemie III. Aufl. S. 153 die Verbindung $C_{11}H_{22}O$ zu den Ketonen.

Im Jahre 1870 hat alsdann GIESECKE (Z. 13 [1870], 428) im Laboratorium von FITTIG eine Untersuchung über das Rautenöl angestellt, um die Widersprüche in den Oxydationsergebnissen zu lösen, namentlich um zu prüfen, ob sich die POPOFFSche Regel auch an diesem Keton bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure bewähre, da HARBORDT Caprinsäure, die früheren Forscher aber Pelargonsäure gewonnen haben wollten. GIESECKE erhielt quantitativ Pelargonsäure und Essigsäure.

Diese früheren Widersprüche klärten alsdann gleichzeitig v. GORUP-BESANEZ und GRIMM (B. 3, 518 und A. 157, 275) auf; sie synthetisierten

auch das Rautenölketon durch Destillation von essigsäurem und caprinsäurem Kalk usw. Hiermit waren alle Zweifel über die Konstitution des Rautenölketons beseitigt.

Eine zweite Synthese bringt alsdann GUTHZEIT (A. 204 [1880], 4), indem er Oktylacetessigester in Methyl-nonylketon spaltet.

Inzwischen stellt SCHALFEJEFF (B. 6, 1252) im Jahre 1873 das Amid der Pelargonsäure, Smp. 92—93°, dar und BRUYLANTS (B. 8, 412) gewinnt im Jahre 1875 den Kohlenwasserstoff, das Rutyliciden.

Erst in den neunziger Jahren folgen alsdann wieder einige Arbeiten. GRIMALDI (G. 20, 96) gewinnt 1890 das Phenylhydrazon. FILETI und PONZIO (G. 24, II, 290) berichten ebenfalls über einige neue Derivate. Vgl. auch UMNEY (Pharm. Journ. [London] III, 25 [1895], 1044). CARETTE (J. pharm. chim. 10, 255 und C. 1899, II, 822, ferner C. r. 131 [1900], 1225) stellt das Oxim vom Smp. 46°, sowie das Monobenzalnonylketon vom Smp. 41—42° dar; ferner gewinnt CARETTE (C. r. 134, 477; C. 1902, I, 744) mit HCN ein Additionsprodukt $C_9H_{19}(CH_3)C(OH)CN$, hieraus Säureamid und Säure.

Als dann folgen die Arbeiten der allerneuesten Zeit. THOMS (B. der D. pharm. Ges. 11, 3) erhält neue Derivate; vgl. auch MANNICH, (B. 35 [1902], 2144). v. SODEN und HENLE untersuchen besonders das algerische Rautenöl im Jahre 1901 (Pharm. Ztg. 46, 277). Aus dem Jahre 1902 stammen die Arbeiten von HOUBEN (B. 35, 3587), sowie von POWER und LEES (Soc. 81, 1585).

Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß das Methyl-nonylketon sich aus dem Rautenöl durch Bisulfit abscheiden läßt, daß es aus der kristallinen Doppelverbindung wieder in Freiheit gesetzt werden kann, und zwar schon, wenn man diese für sich oder bei Gegenwart von Wasser gelinde erwärmt; natürlich erfolgt die Abscheidung auch auf Zusatz von Säuren oder Alkalien.

Das Methyl-n-Nonylketon ist bisher nur im Rautenöl aufgefunden worden und bildet mit ca. 90% den Hauptbestandteil desselben. Der Wert des Rautenöls hängt von dem Gehalt an diesem Keton ab.

Der Schmelzpunkt des Ketons liegt nach GIESECKE bei +15°, der Erstarrungspunkt bei +8 bis +10°. Eine Bestimmung des Erstarrungspunktes läßt deshalb im allgemeinen über die Reinheit des Rautenöls entscheiden, da Zusätze ihn erniedrigen. Die Abscheidung des Ketons geschieht am besten durch Schütteln des Rohöls mit Natriumbisulfit; der entstandene Kristallbrei wird mit Äther gut angerührt, abgepreßt und das Auswaschen und Abpressen verschiedentlich wiederholt, schließlich wird die kristallinische Doppelverbindung mit Alkali zersetzt und das abgespaltene Öl durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

Physik. Eig. des Methyl-n-Nonylketons. GIESECKE findet: Sdp. = 225 bis 226°, $d_{20,5} = 0,8268$; das Keton erstarrt bei +6° und schmilzt bei 15°. GORUP-BESANEZ und GRIMM geben für das aus Rautenöl isolierte Methyl-n-Nonylketon an: Sdp. 224—225°, $d_{18,7} = 0,8281$. Für das synthetische Produkt finden sie: Sdp. = 224°, $d_{17,5} = 0,8295$; zwischen +5 und +6°

erstarre es, um zwischen $+15$ und $+16^\circ$ wieder zu schmelzen, ebenso verhält sich das natürliche Produkt.

CARETTE (C. 1899, II, 822) findet: Sdp.₇₆₆ = 226° (kor. $230,65^\circ$), Sdp.₂₄ = $121-122^\circ$ (kor. $122-123^\circ$).

GUTHZEIT (A. 204, 4) stellt für das Methylnonylketon aus dem Oktylacetessigester fest: Sdp. $224-226^\circ$; es erstarrt bei $+6^\circ$, um bei $+15^\circ$ wieder zu schmelzen.

THOMS gibt an: Sdp.₇ $98-100^\circ$, Sdp.₇₇₄ = $223-224^\circ$, Smp. $13,5^\circ$, $d_{20} = 0,8262$.

v. SODEN und HENLE isolieren aus dem algerischen Rautenöl das Methylnonylketon vom Sdp.₇₄₀ = $230-231^\circ$.

HOUBEN (B. 35, 3590) findet: Sdp.₁₈ = 118° , Sdp. = $228-230^\circ$, $d_{15} = 0,8295$.

POWER und LEES ermittelten: Sdp.₇₆₁ = $231,5-232,5^\circ$, $d_{20,5/16} = 0,8263$.

Hieraus müssen wir folgern, daß der früher angegebene niedrige Siedepunkt doch nicht ganz richtig ist, sondern daß das Methylnonylketon in der Tat höher siedet; es müssen früheren Präparaten ev. noch Anteile des niedriger siedenden Methylheptylketons beigemischt gewesen sein. Von allen Forschern wird die optische Inaktivität des Methylnonylketons bestätigt, auch das aus dem optisch aktiven Methyl-n-Nonylcarbinol hergestellte Keton erwies sich als inaktiv, da ja die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms beim Übergang in das Keton verschwindet.

Chem. Eig. des Methyl-n-Nonylketons. Die chemischen Eigenschaften des Methyl-n-Nonylketons sind einmal von der Reaktionsfähigkeit der Ketongruppe, sodann von der übrigen Struktur des Moleküls abhängig. Bei der Reduktion läßt sich das Keton zum zugehörigen Alkohol, alsdann aber auch bis zum Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{24}$ reduzieren.

n-Undecylalkohol = Undekanol-2 $C_{11}H_{24}O = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

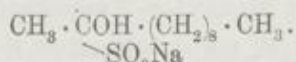
Dieser sekundäre Alkohol wurde zuerst von GIESECKE (Z. 1870, 428) durch Reduktion des Rautenölketons mit Natriumamalgam erhalten; Sdp. $228-229^\circ$, $d_{19} = 0,8268$. Aus dem Alkohol gewinnt G. ein Bromür $C_{11}H_{23}Br$, welches bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff Undekatylen $C_{11}H_{22}$ gibt.

MANNICH (B. 35, 2144 und B. d. D. pharm. Ges. 12, 267) findet Sdp.₁₄ = 120° , er stellt dar den Acetylesther, Sdp.₄₂ = $147-149^\circ$, den Benzoylesther, Sdp.₁₅ = $197,5-200^\circ$, den Phenylcarbaminsäureester, Smp. $36,5-37^\circ$ und den Oxalsäureester, Smp. $34,5^\circ$. Bei der Wasserabspaltung aus dem Alkohol durch Schwefelsäure wird hauptsächlich Undecylen gebildet, indem die doppelte Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom der Kette eintritt; es entsteht also neben wenig 1-Undecylen das 2-Undecylen $C_{11}H_{22} = CH_3 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, Sdp. $192-193^\circ$.

Bei dieser Wasserentziehung entsteht gleichzeitig der Äther des 2-Undekanol

aus dem Rautenölketon Essigsäure und Pelargonsäure entstehen. Diese Lücke füllen FIRTIG und GIESECKE im Jahre 1870 aus. Sie erhalten glatt (Z. 1870, 430) Pelargonsäure, Sdp. 248—250°; diese erstarrt bei 0° vollständig und schmilzt bei +7°, ihr Calcium-, Baryum-, Silber-, Kupfersalz werden analysiert. Außerdem wird Essigsäure nachgewiesen; durch diese Ergebnisse waren die früheren Widersprüche gelöst. — Zweifellos entsteht bei der Oxydation mit anderen Oxydationsmitteln, namentlich mit Salpetersäure, auch Caprinsäure, worauf sich auch wohl die Angaben von GERHARDT und CAHOURS beziehen; ebenso liefert natürlich alkalische Bromlösung Caprinsäure.

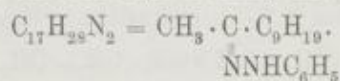
Bisulfitverbindung des Methyl-n-Nonylketons $C_{11}H_{23}O_4SNa =$



WILLIAMS (G. 1858, 159 und A. 107, 374) geht von der Annahme GERHARDTS aus, daß das Rautenöl ev. aus Caprinaldehyd bestehe; er ist jedoch der Ansicht, daß die von GERHARDT erhaltene Caprinsäure weiter nichts beweist, als daß dem Moleküle mindestens 10 Kohlenstoffatome zukommen. Die Ansicht über die Natur des Rautenöls als Aldehyd führt ihn dazu, die Substanz mit Bisulfit in Reaktion zu bringen, um sie durch die ev. Doppelverbindung hindurch zu reinigen und um festzustellen, wieviel Atome im Molekül vorkommen. Es gelingt ihm die normale Bisulfitverbindung zu erhalten und die wahre Bruttoformel $C_{11}H_{22}O$ für das Rautenölketon aufzustellen. Schon vorher hatte WAGNER (J. pr. I, 46 [1849], 155 und J. pr. I, 52 [1851], 48) die Verbindungsfähigkeit des Rautenöls mit saurem schwefligsaurem Ammoniak, sowie mit Ammoniak erkannt und es ebenfalls aus diesem Grunde als Caprinaldehyd angesehen. — THOMS (Ber. der D. pharm. Ges. 11, 3) gibt als Schmelzpunkt der Bisulfitverbindung ca. 100° an. Über die Ammoniumbisulfitverbindung s. CARETTE (Journ. de Pharm. et Chim. VI, 10 [1899], 255).

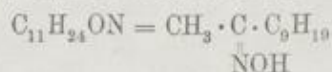
Das Methyl-n-Nonylketon verbindet sich als Keton mit Ammoniak und dessen Derivaten. Schon WAGNER gibt die Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak an, ohne jedoch Analysen der ev. entstandenen Produkte beizubringen.

Phenylhydrazon des Methyl-n-Nonylketons

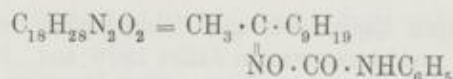


GRIMALDI (G. 20, 96) stellt das Phenylhydrazon dar, flüssig, $d_0 = 0,94475$.

Das Oxim des Methyl-n-Nonylketons

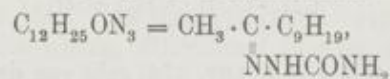


erwähnt CARETTE (J. Ph. Chim. [VI] 10, 255 und C. 1899, II, 822) Smp. 46°. — THOMS gewinnt das Oxim vom Smp. 46—47°; er stellt daraus den Methylnonylketoximphenylcarbaminsäureester



vom Smp. 39—41° dar. Wird nach demselben Forscher das Oxim mit 80%iger Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine Umlagerung ein und es bildet sich das Acetylnonylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$ vom Smp. 34—35°, aus welchem mit 50%iger Natronlauge die freie Base abgeschieden werden kann. — HOUBEN (a. a. O.) erhielt bei derselben Umlagerung außer Acetyl-Nonylamin eine bedeutende Menge von Caprinsäuremethyamid $\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, welches verseift reine Caprinsäure vom Smp. 31,5° und $\text{Sdp}_{11} = 148\text{—}151^\circ$ ergab.

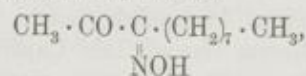
Semicarbazon des Methyl-n-Nonylketons



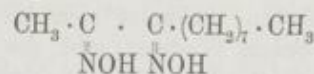
schmilzt nach THOMS bei 123—124°.

Oktylcyanid = Pelargonitril $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$ erhalten HELL und KITROSKY (B. 24, 985), indem sie auf Rautenöl die 2—3fache Menge gewöhnlicher Salpetersäure einwirken lassen; Sdp. 212°, bei der Verseifung wurde Pelargonsäure erhalten.

FILETI und PONZIO (J. pr. II, 50, 370) oxydieren ebenfalls Rautenöl mit Salpetersäure (1, 2). Nach beendigter Oxydation ziehen sie mit Äther aus usw. Es gelingt ihnen ein Diketon zu gewinnen, das 2,3-Undekadion $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$; dasselbe Keton kann auch erhalten werden aus dem Isonitrosononylketon

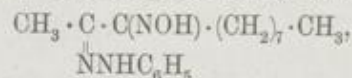


welches die genannten Forscher aus Rautenöl, rauchender Salzsäure und Amylnitrit herstellen; Smp. 56°. Das Diketon liefert das Dioxim



vom Smp. 162°; aus diesem Dioxim kann auch das eben erwähnte Isonitrosoketon erhalten werden.

Letzteres ergibt das 2,3-Undekadionhydrazoxim



lichtgelbe Prismen vom Smp. 91—92°. Das 2,3-Undekadionhydrazon $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$ wird aus dem eben erwähnten Hydrazoxim mit rauchender Salzsäure gewonnen; gelbe Nadeln vom Smp. 91—92°.

Rutyliden $\text{C}_{11}\text{H}_{20} = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$. Diese Verbindung wurde von BRUYLANTS erhalten (B. 8, 412), als er auf das Rautenöl Phosphorpentachlorid einwirken ließ und das Reaktionsprodukt in alkoholischer Lösung bei 140° in zugeschmolzenen Röhren mit kaustischem Kali er-

wärmt; Sdp. 210—215°. Der Kohlenwasserstoff gibt mit Silberlösung einen weißen Niederschlag. Läßt man PCl_3Br_2 an Stelle von PCl_5 auf das Methylnonylketon einwirken, so erhält man ein gebromtes Substitutionsprodukt vom Sdp. 230°, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}$. GIESECKE (Z. 1870, 431) läßt bereits früher PCl_5 auf Rautenöl einwirken und erhält ein bei 270° siedendes Dichlorid $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$, welches jedoch Salzsäure abspaltet und allmählich in das bei 221—223° konstant siedende Chlorid $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$ übergeht. Dieses Chlorid wird bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° in zugeschmolzenen Röhren in einen zur Acetylenreihe gehörigen flüssigen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei 198—202° liegt, umgewandelt.

Diäthylsulfonmethylnonylmethan $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}\cdot\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}_3$ gewinnt THOMS; es bildet Blättchen vom Smp. 67—68°. Derselbe Forscher stellt dar das Benzalmethylnonylketon $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O} = \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$, Smp. 44—45°; CARETTE (C. r. 131, 1225) gewinnt gleichzeitig

$\text{CHC}_9\text{H}_{19}$ diese Verbindung, gibt aber den Smp. 41—42° an; derselbe Forscher hat eine polymere Verbindung daraus erhalten, deren Smp. bei 116° liegt.

SCHALFEJEFF (B. 6, 1252) oxydiert das Rautenöl, gewinnt Pelargonsäure und stellt aus letzterer das Amid vom Smp. 92—93° dar; vgl. THOMS, der den Schmelzpunkt zu 98° angibt.

Fassen wir die chemischen Eigenschaften zusammen, so ergibt sich, daß das Methyl-n-Nonylketon einmal vermöge seiner Ketogruppe mit Ammoniak, den substituierten Ammoniakern und mit Bisulfit reagiert; die sonstigen chemischen Umsetzungen werden durch die gesättigte Natur und das Radikal C_9H_{19} bedingt; als Methylketon reagiert es mit alkalischer Bromlösung und läßt sich zu Caprinsäure oxydieren.

Physiol. Eig. des Methyl-n-Nonylketons. Im Geruch erinnert dieses Keton in äußerst verdünntem Zustande entfernt an Citronen.

Identifizierung und Konstitution des Methyl-n-Nonylketons. Zwecks Identifizierung scheidet man das Methyl-n-Nonylketon durch die Bisulfitverbindung hindurch ab; um jedoch die hartnäckig anhaftenden Beimengungen zu entfernen, ist es nötig, mehrere Male mit Äther aufzuschlemlen und die Kristalle damit zu waschen. Die Abscheidung des Ketons aus der Doppelverbindung kann direkt durch Wasserdampf erfolgen. Ist man vom Rautenöl ausgegangen, so kann man das gleichzeitig anwesende Methyl-n-Heptylketon mit abscheiden. Es ist dann nur erforderlich eine sorgfältige Fraktionierung vorzunehmen. Die physikalischen Konstanten charakterisieren bereits das Methyl-n-Nonylketon, zum weiteren Nachweis stellt man das bei 123—124° schmelzende Semicarbazon her.

Die Konstitution ergibt sich in bezug auf die Bruttoformel aus der Analyse des durch die Bisulfitverbindung abgeschiedenen und fraktionierten Ketons. Daß ein Keton oder Aldehyd vorliegt, erhellt aus der Reaktionsfähigkeit mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw. Daß von einer Verbindung der zweiten Art nicht die Rede sein kann, ist aus der Indifferenz gegen Silberoxyd zu folgern; daß schließlich die Konstitution eines Methylketons

anzunehmen ist, ergibt sich aus der Oxydation zur Caprinsäure mittels alkalischer Bromlösung. Aus dieser normalen Säure mit 10 Kohlenstoffatomen folgt aber gleichzeitig, daß das zweite mit der CO-Gruppe verbundene Radikal n-Nonyl ist. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Synthese, welche durch Destillation von essigsäurem mit caprinsäurem Kalk erfolgt.

Geschichte des Methyl-n-Nonylketons. Das Rautenöl als solches ist wie erwähnt seit Jahrhunderten bekannt; die chemische Untersuchung setzt alsbald mit der Entwicklung der organischen Elementaranalyse ein. Jedoch dauerte es eine ganze Zeit, ehe man sich über die Natur des Rautenöls klar wurde; dies lag daran, daß das Öl ein zusammengesetztes ist und man den Hauptbestandteil nicht nach der Elementaranalyse des Rohöls, auch nicht der Hauptfraktion, erkennen konnte. WILL, GERHARDT und CAHOUS waren der Annahme, daß man es analog dem Menthol, mit einem Molekül von 10 Kohlenstoffatomen zu tun hätte. Veranlaßt wurden sie zu dieser Ansicht zweifellos einmal durch die vielfach sich in der Natur findenden Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt, alsdann aber auch durch die Oxydation zur Caprinsäure. Erst WILLIAMS stellte im Jahre 1858 die richtige Formel $C_{11}H_{22}O$ auf, aber auch er hält noch an der Aldehydnatur fest.

Zu der Ansicht, daß ein Aldehyd vorliege, war man besonders durch die Beobachtung WAGNERS veranlaßt worden, welcher die Verbindungsfähigkeit des Rautenöls mit Bisulfit erkannt hatte; bestärkt wurde man in dieser Ansicht noch besonders dadurch, daß dieser Forscher Caprinaldehyd dargestellt hatte und diesen mit dem Rautenöl für identisch erklärte. Diese Auffassung als Aldehyd wurde alsdann besonders durch STRECKER und HARBORDT erschüttert, besonders war es das indifferente Verhalten gegen Silberoxyd sowie das Nichtreagieren mit Ammoniak unter Bildung einer kristallinen Verbindung, wodurch die Meinung aufkam, daß man es mit einem Methylketon zu tun habe. Im Jahre 1870 wurde alsdann endgültig, gleichzeitig von FITTIG und GIESECKE, sowie durch GORUP-BESANEZ die Methylketonnatur nachgewiesen; erstere oxydierten entsprechend der POPOFFSchen Regel zu Essig- und Pelargonsäure, letzterer führte die Synthese mit essigsäurem und caprinsäurem Kalk aus. Die Entdeckung und Anwendung des Hydroxylamins, Phenylhydrazins und des Semicarbazids veranlaßte alsdann die Umsetzung dieser Moleküle auch mit dem Rautenöl, allerdings erst in den neunziger Jahren. Auch die Reduktion des Ketons hatte zwar GIESECKE mit Natriumamalgam bereits 1870 ausgeführt, dabei aber keinen einheitlichen Körper erhalten; erst in den letzten Jahren wurde sie, einmal durch Natrium und Alkohol, sodann durch Natrium in wäßrig ätherischer Lösung ausgeführt.

Die physikalischen Konstanten sind zwar wiederholt genommen worden, da man durch die Bisulfitverbindung reinigen konnte, aber man hatte dabei übersehen, daß man gleichzeitig das Methyl-n-Heptylketon abschied, welches den Siedepunkt, das Volumgewicht usw. beeinflussen mußte. THOMS gelang es zuerst die Gegenwart dieses Ketons nach-

zuweisen; v. SODEN und HENLE, POWER und LEES sowie HOUBEN machten alsdann darauf aufmerksam, daß der Siedepunkt des Methyl-n-Nonylketons höher liegen müsse, als man bis dahin angenommen hatte. — Auch gelang es im letzten Jahrzehnt FILETI und PONZIO ein Zwischenprodukt der Oxydation durch Salpetersäure, nämlich das 2,3-Undekadion, festzustellen. —

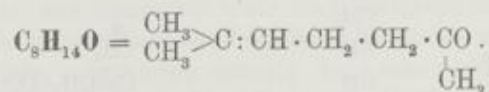
Unter den gesättigten Ketonen der Methanreihe kommt in ätherischen Ölen nach vorstehenden Untersuchungen in größeren Mengen nur das Methyl-n-Nonylketon, und zwar im Rautenöl vor, während alle anderen Ketone dieser Reihe in geringerer Menge angetroffen werden, nur das Methyl-n-Heptylketon scheint im algerischen Rautenöl häufig den Hauptbestandteil zu bilden.

Vgl. Tabelle Methyl-Nonylketon S. 728.

β) Ungesättigte Ketone der Methanreihe.

Bei den Alkoholen und Aldehyden konnten wir die Beobachtung machen, daß die gesättigten Glieder dieser Gruppen der Methanreihe in ihrem Gesamtvorkommen in den ätherischen Ölen zurücktreten, während den ungesättigten Gliedern größere Wichtigkeit zukam. Nicht so liegen die Verhältnisse bei den Ketonen. Ungesättigte Ketone der Methanreihe sind äußerst selten in ätherischen Ölen konstatiert worden.

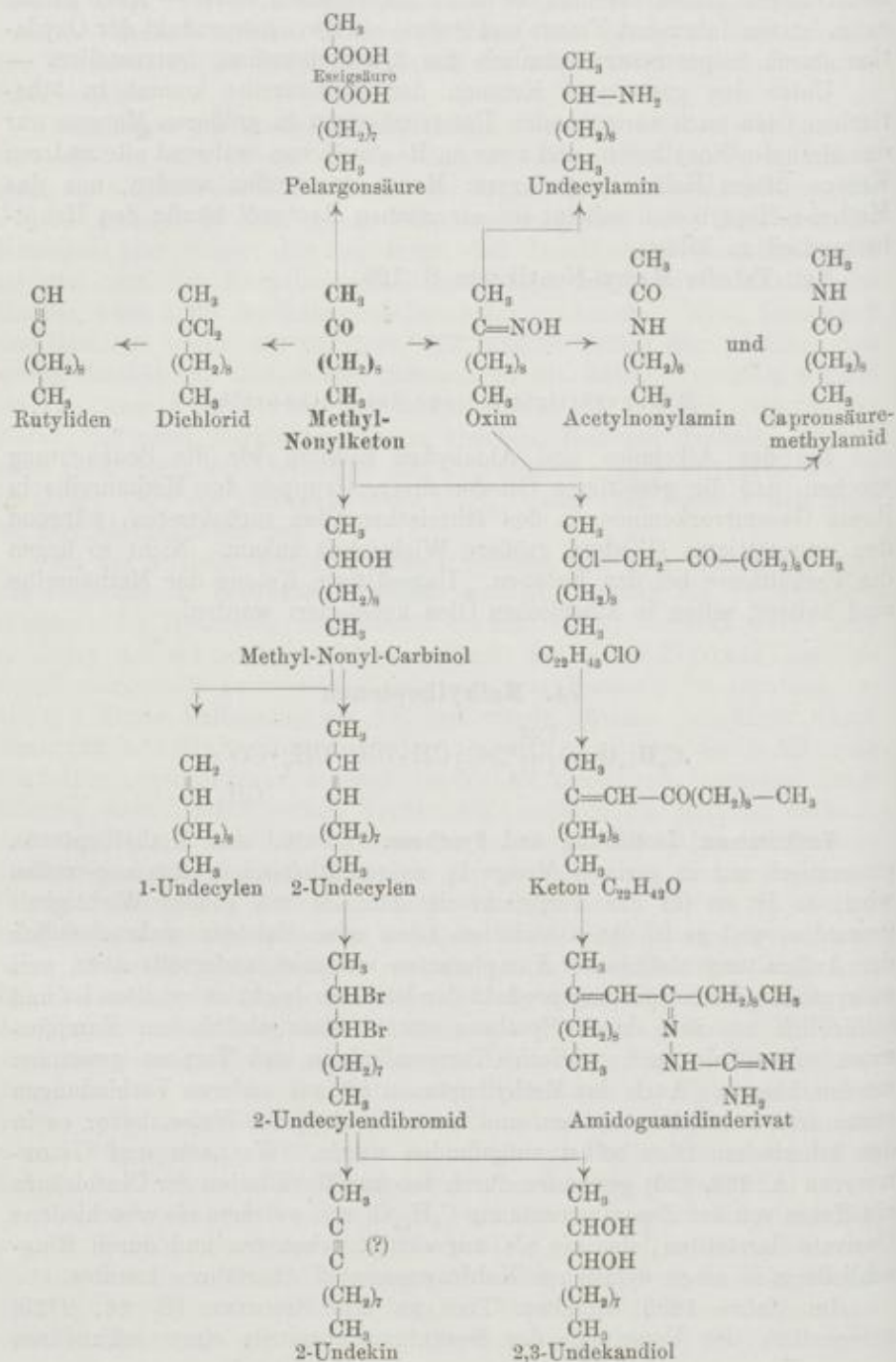
74. Methylheptenon



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Obwohl das Methylheptenon prozentisch nur in geringer Menge in einigen ätherischen Ölen angetroffen wird, so ist es für die Terpenchemie dennoch von großer Wichtigkeit geworden, weil es in den ätherischen Ölen seine Existenz wahrscheinlich der Aufspaltung olefinischer Kampferarten verdankt, andererseits aber, weil es synthetisch als Spaltungsprodukt der letzteren leicht zu erhalten ist und schließlich aus ihm durch Synthese sowohl diese olefinischen Kampferarten selbst, als auch cyclische Terpenalkohole und Terpene gewonnen werden können. Auch das Methylheptenon ist aus anderen Verbindungen etwas früher erhalten worden, und zwar auf doppelte Weise, bevor es in den ätherischen Ölen selbst aufgefunden wurde. WALLACH und GILDEMEISTER (A. 258, 323) gewannen durch trockne Destillation der Cineolsäure ein Keton von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, von welchem sie verschiedene Derivate darstellten, das sie als ungesättigt erkannten und durch Ringschließung in einen cyclischen Kohlenwasserstoff überführen konnten.

Im Jahre 1893 erhielten TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2720) gelegentlich der Verseifung des Geraniumsäurenitrils einen sekundären

Methyl-Nonylketon



Alkohol $C_8H_{16}O$, welcher durch Oxydation in ein Keton $C_8H_{14}O$, das sie als identisch mit dem von W. und G. erhaltenen Keton erkannten, übergeführt wurde.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983 und 1050) isolierten im Jahre 1894 gelegentlich ihrer Untersuchung des Lemongrasöls aus dem letzteren ein Keton $C_8H_{14}O$, welches sie für ein Methylketon ansprachen, aber für verschieden erklärten von dem von WALLACH einerseits, von TIEMANN und SEMMLER andererseits erhaltenen Keton. Ebenso konnten BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 168) das Methylheptenon im Linaloöl auffinden. Wir sehen demnach, daß das Methylheptenon einmal in einem Öle vorkommt, dessen Hauptbestandteil Citral ist, alsdann in einem Öle, welches hauptsächlich aus Linalool besteht; nun stehen aber Citral und Linalool in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung, indem das Linalool leicht in Citral, und auch umgekehrt der zu dem Citral gehörige Alkohol Geraniol in Linalool verwandelt werden kann; andererseits gibt das Citral sowohl wie Geraniol in guter Ausbeute, wie wir gleich sehen werden, Methylheptenol.

1896 (C. r. 122, 1422) führten BARBIER und BOUVEAULT die Synthese des natürlichen Methylheptenons aus.

Im Jahre 1897 konnte VERLEY (Bl. III, 17, 175) das Citral durch Einwirkung von Alkalien in Acetaldehyd und Methylheptenon spalten; gleichzeitig gelang es demselben Forscher eine zweite Synthese des Methylheptenons auszuführen.

Inzwischen hatten SCH. u. Co. (SCH. 1894, II, 31) sich bereits für die Identität des natürlichen Methylheptenons, als auch des von WALLACH sowohl, wie von TIEMANN und SEMMLER synthetisch hergestellten ausgesprochen, indem sie durch Ringschließung denselben Kohlenwasserstoff C_8H_{12} wie WALLACH erhielten. Immerhin konnte bei dieser Ringschließung mit sauren Agentien Wanderung der doppelten Bindung eingetreten sein. Durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat, wobei jede Invertierung ausgeschlossen war, konnten alsdann TIEMANN und SEMMLER 1895 (B. 28, 2826) den Nachweis führen, daß das natürlich vorkommende Methylheptenon, das von WALLACH aus der Cineolsäure erhaltene und von ihnen aus der Geraniumsäure hergestellte identisch sind, da bei der Oxydation dieser sämtlichen Methylheptenone Aceton und Lävulinsäure entstand.

Hinzugefügt wird, daß in dieser Zeit die isomeren Methylheptenone sowohl von den französischen Forschern, als auch von TIEMANN und KRÜGER hergestellt wurden, und daß diese synthetischen Methylheptenone, welche die doppelte Bindung ihrer Synthese nach an anderer Stelle haben mußten, weder mit dem aus der Cineolsäure, noch mit dem aus dem Citral erhaltenen identisch waren.

Inzwischen erkennen auch die französischen Forscher die Identität des natürlich vorkommenden Methylheptenons mit dem aus der Cineolsäure und dem Citral gewonnenen an.

Im Jahre 1902 wurde von HARRIES auch durch Aboxydation des

aus dem Citral erhaltenen Methylheptenons mit Ozon die Formel mit der terpinolenartigen Doppelbindung als richtig bestätigt (B. 35, 1179).

Fernerhin konnte IPATIEFF (B. 34 [1901], 594) eine neue Synthese des natürlichen Methylheptenons ausführen, indem er vom Dibromid des gem. Dimethyltrimethylens ausging und Natriumacetessigester darauf einwirken ließ.

Die inzwischen von verschiedenen Forschern erhaltenen zahlreichen Derivate des Methylheptenons werden gelegentlich der Angabe der chemischen Eigenschaften usw. des Methylheptenons Erwähnung finden.

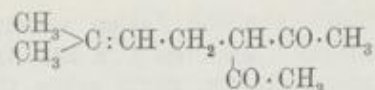
Die Abscheidung des Methylheptenons aus den ätherischen Ölen erfolgt dadurch, daß man diese zuerst wiederholt der fraktionierten Destillation unterwirft und die bis 180° übergehenden Anteile mit Natriumbisulfit behandelt. TIEMANN (B. 32, 834) gibt für das Lemongrasöl an, daß man die von Citral und von den etwa vorhandenen kleinen Mengen von Citronellal befreiten Rückstände des Lemongrasöls unter Eiskühlung mit einer filtrierten Lösung von 20 Teilen festen käuflichen Natriumbisulfits in 30 Teilen Wasser schüttelt, wobei sich die normale Natriumbisulfitverbindung des Methylheptenons abscheidet. Das letztere wird daraus mit Soda abgespalten. WALLACH und GILDEMEISTER kochen Cineolsäureanhydrid am Rückflußkühler und destillieren das gebildete Methylheptenon ab. TIEMANN und SEMMLER verseifen Geraniumsäurenitril und oxydieren das erhaltene Gemenge von Methylheptenol und Methylheptenon vollständig zu letzterem. VERLEY (C. 1897, I, 495) kocht 500 g Citral mit 500 g Kaliumcarbonat und 5 l Wasser 12 Stunden lang. Über die Synthesen des Methylheptenons s. weiter unten.

Wie bereits oben erwähnt, findet sich das Methylheptenon in der Natur nur in geringen Mengen in denjenigen Ölen, welche Citral, Geraniol und Linalool enthalten, namentlich in der Graminee *Andropogon citratus* (Lemongrasöl), in einer Burseracee (*Bursera spec.*, mexikanisches Linaloolöl) und in der Lauracee *Ocotea caudata*, Mez., (Licariöl).

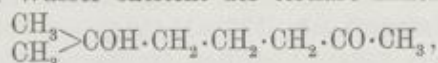
Auch ist es gelungen das Methylheptenon im Citronenöl (*Rutaceae*) nachzuweisen (SCH. 1902, II, 35). Zu Identifizierung seiner wurde sorgfältig fraktioniert und die aus Terpenen, höheren Fettaldehyden und etwas Citral bestehende Fraktion längere Zeit mit Bisulfit geschüttelt. Aus der kristallinischen Doppelverbindung wurden die Aldehyde mit Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und schließlich ein Semicarbazon vom Smp. 136—137° erhalten; dieser Schmelzpunkt und die Analyse des Semicarbazons lassen keinen Zweifel über die Anwesenheit des im Citronenöl in geringen Mengen vorkommenden Methylheptenons; vgl. PARRY (Pharm. Journ. 70 (1903), 42) und SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 26).

Auch im Palmarosaöl (*Andropogon Schoenanthus*) findet sich Methylheptenon (GILDEMEISTER u. STEPHAN, Ar. 234 [1896] 330; SCH. 1905, I, 39).

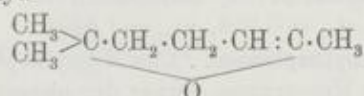
Synthesen des Methylheptenons. Synthetisch läßt sich das Methylheptenon nach BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 1423) erhalten, indem man vom Amylenbromid ausgeht, dieses mit Natriumacetylaceton behandelt, wobei das Keton



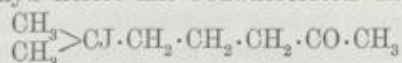
entsteht, welches unter der Einwirkung konz. Natronlauge Essigsäure abspaltet und kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons bildet. VERLEY (Bl. III, 17, 175) geht von dem von LIPP dargestellten Bromäthylacetessigester aus, führt denselben durch Kochen mit verdünnter Säure in Acetopropylalkohol und diesen durch rauchende Jodwasserstoffsäure in das Jodid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ über; durch Aceton und Zink, sowie alsdann durch Zufügen von Wasser entsteht der tertiäre Alkohol



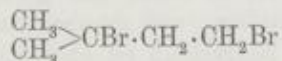
welcher zunächst durch trockne Destillation unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Oxyd



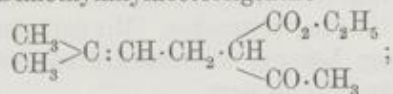
übergeht; dieses Oxyd liefert mit Jodwasserstoff das Jodid



welches mit verdünnter Alkalilauge Methylheptenon bildet. — Als dritte Synthese sei die von IPATIEFF erwähnt (B. 34 [1901], 594), welcher von dem Dibromid



ausgeht und Natriumacetessigester darauf einwirken läßt; er erhält hierbei den Ester der Dimethylallylacetessigsäure



erhitzt man diesen Ester mit Barytwasser oder alkoholischem Kali, so tritt Ketonspaltung ein und es entsteht Methylheptenon.

Über die chemisch Isomeren des Methylheptenons vgl. LÉSER (Bl. III, 17, 108) und TIEMANN und KRÜGER (B. 28, 2115).

Physik. Eig. des Methylheptenons. WALLACH und GILDEMEISTER (A. 258, 324) geben für Methylheptenon aus Cineolsäure an: Sdp. 173—174°, $d_{20} = 0,8530$, $n_D = 1,44003$, M.R. = 38,93, während sich für ein Keton $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ 38,72 berechnet.

TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2721) fanden Sdp. 173—174°, $d_{20} = 0,8602$, $n_D = 1,4445$. Diese Forscher hatten das Keton als direktes Oxydationsprodukt des Geraniols und Citrals, ferner bei der trocknen Destillation eines Geraniumsäure-Dihydrats, ferner als direktes Zersetzungsprodukt des Nitrils der Geraniumsäure und als Oxydationsprodukt des bei dem Verseifen dieses Nitrils sich ebenfalls bildenden Methylheptenols erhalten.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983) ermittelten für Methylheptenon aus Lemongrasöl: Sdp. 169—170°, $d_0 = 0,8632$, $n_{445} = 1,4608$ und

$n_{452.6} = 1,4760$ bei $15,6^\circ$; ähnliche Zahlen werden von ihnen für das Methylheptenon aus Linaloöl erhalten (C. r. 121, 168).

TIEMANN und KRÜGER (B. 28, 2123) geben für natürliches Methylheptenon an: Sdp. $170-171^\circ$, $d_{20} = 0,8499$, $n_D = 1,438$.

VERLEY (Bl. III, 17, 175) findet für das bei der Spaltung von Citral entstehende Methylheptenon: Sdp. 168° , $d_{14} = 0,910$ (?), $n_D = 1,437$.

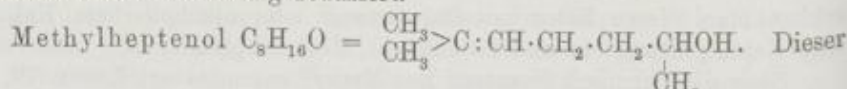
SCH. u. Co. (SCH. 1899, I, 72) konstatieren für natürliches Methylheptenon aus Lemongrasöl, das durch die Bisulfidverbindung hindurch gereinigt worden war: Sdp. 173° , $d_{15} = 0,855$, $n_{D_{20}} = 1,43805$, $\alpha_D = \pm 0$; sie fanden ferner für ein aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung bereitetes Präparat Sdp. $173-174^\circ$, $d_{15} = 0,8656$.

BARBIER und BOUVEAULT stellten für das durch Totalsynthese erhaltene Methylheptenon fest (C. r. 122, 1423): Sdp. 170 bis 172° .

SCH. u. Co. (SCH. 1905, I, 40) beobachten für Methylheptenon aus Palmarosaöl: Sdp. 172° , $d_{15} = 0,856$, $n_{D_{20}} = 1,4405$.

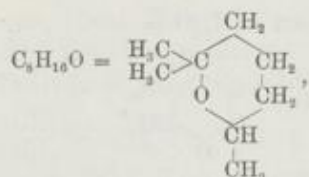
Chem. Eig. des Methylheptenons. Das Methylheptenon ist auf Grund der in ihm vorhandenen Ketogruppe, ferner der ungesättigten Natur, sowie schließlich der eigentümlich verzweigten Kohlenstoffkette und der Lage der doppelten Bindung ein äußerst reaktionsfähiger Körper. Es zeigt alle Ketonreaktionen, läßt sich reduzieren und geht in cyclische Verbindungen über; der Ringschluß ist jedoch ein anderer wie bei der Invertierung der Citralreihe zur Cyklocitralreihe, da andere Kohlenstoffatome sich unter Ringschluß verkuppeln. Auch ist er schon aus dem Grunde nicht in eine Parallele mit jenem zu stellen, weil hierbei ein Kohlenwasserstoff aus dem Keton entsteht. Der Ringschluß ist eher mit der Umwandlung des Irens in Iren und des Jonons in Jonen zu vergleichen.

Die Reduktion des Methylheptenons kann sich auf die Ketogruppe und auf die doppelte Bindung erstrecken. Mit gelinden Reduktionsmitteln, besonders in alkalischer Lösung, wird erstere angegriffen, während Jodwasserstoffsäure vollständig reduziert.



Alkohol wurde von WALLACH 1893 (A. 275, 171) durch Reduktion des Methylheptenons mit Natrium und Alkohol erhalten; Sdp. $174-176^\circ$, $d = 0,85$, $n_D = 1,44889$, M. R. = 40,35, ber. für diesen Alkohol $C_8H_{16}O$ = 40,21.

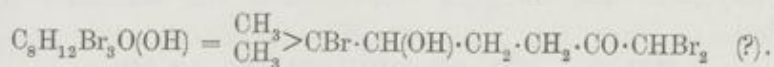
— TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2721) finden für reduziertes Methylheptenon aus dem Geraniumsäurenitril: Sdp. 175° , $d_{20} = 0,8545$, $n_D = 1,4505$, M. R. = 40,40. — TIEMANN (B. 31, 2989) läßt auf Geraniol Kalihydrat analog dem VERLEYSCHEN Versuche einwirken, welcher vom Citral ausging; T. erhielt hierbei ein Methylheptenol vom Sdp. $175-176^\circ$, Sdp. $_{15} = 83-86^\circ$, $d_{22} = 0,8531$, $n_D = 1,4503$, M. R. = 40,34. Vgl. auch BARBIER (C. r. 126, 1423 und 128, 110), welcher bei der gleichen Reaktion einen Alkohol $C_9H_{18}O$ erhalten zu haben glaubte. Dieser Alkohol nimmt direkt Br auf unter Bildung des Dibromids $C_8H_{16}OBr_2$. WALLACH (a. a. O.) erwärmt den Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure und erhält das Oxyd



Sdp. 127—129°, $d = 0,85$, $n_D = 1,4249$.

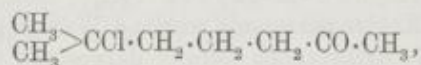
BOUVEAULT und BLANC (Bl. III, 31 [1904], 1208) gewinnen Methylheptenol und das entsprechende Pinakon durch Reduktion des β -Oxydihydrogeraniumsäureesters.

Den Halogenen gegenüber zeigt sich das Methylheptenon ungesättigt. Ein charakteristisches Derivat wird erhalten, wenn man alkalische Bromlösung auf das Methylheptenon einwirken läßt (TIEMANN und SEMMLER, B. 26, 2723); es entsteht hierbei die Verbindung:



Ein Molekül Methylheptenon wird zu einer gut gekühlten Lösung von 3 Mol. Br und 2 Mol. Natriumhydroxyd hinzugesetzt, es erfolgt alsbald Abscheidung eines allmählich erstarrenden Öls, Smp. 98—99°.

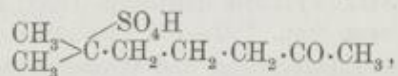
Methylheptenon verbindet sich direkt mit 1 Mol. HCl oder HBr; VERLEY (Bl. III, 17, 175) gewinnt hierbei das Methyl-2-chlor-2-heptanon-6



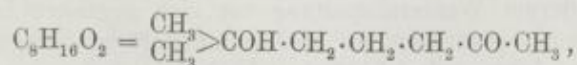
ein fruchtartig riechendes Öl, Sdp.₃₀ = 112—113°, das sehr unbeständig ist; die analoge Bromwasserstoffverbindung stellt ein himbeerartig riechendes Öl dar.

Dem Luftsauerstoff gegenüber ist das Methylheptenon ziemlich beständig.

Wasser läßt sich an das Methylheptenon anlagern, ferner kann dem hierbei entstehenden Molekül wiederum Wasser entzogen werden. VERLEY hat diese Reaktionen bei der Einwirkung von Schwefelsäure verfolgt. Je nach ihrer Stärke werden verschiedene Produkte erlangt. 50%ige Schwefelsäure bildet zunächst wahrscheinlich eine Methylketosäure

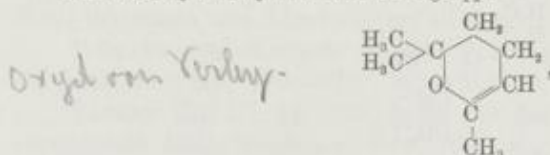


welche nicht isoliert wurde, die mit Wasser behandelt übergeht in den Ketoalkohol

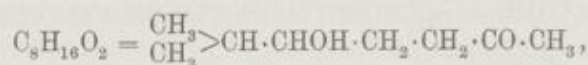


Smp. 68°, Sdp.₂₃ = 124°; dieser besitzt kampferartigen Geruch und gibt bei Einwirkung von Salzsäure usw. die entsprechenden Halogenverbindungen. Ferner wurde ein Isomeres des Methylheptenons isoliert, das

Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O =$



Sdp. 129° , $d_{14} = 0,883$, $n_{D_m} = 1,470$; bei längerem Kochen mit dem 10fachen Gewicht Wassers geht es in den vorhin erwähnten Ketoalkohol $C_8H_{16}O_2$ über, mit verd. Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Chlormethylheptanone. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt, läßt sich das Trimethyldehydrohexon in Methylheptenon zurückverwandeln, wenn man das entstehende Jodid mit Alkalien behandelt. Bei der Oxydation des Hexons entsteht Lävulinsäure. — Außerdem entsteht bei der Behandlung des Methylheptenons mit 50%iger Schwefelsäure der sekundäre Ketoalkohol

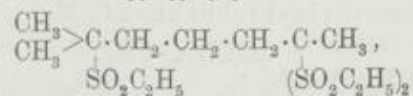


Sdp. $27 = 127^\circ$, $d = 0,950$, $n_{D_m} = 1,456$. Mit Phenylhydrazin liefert dieser Ketoalkohol ein analoges Produkt wie das Methylheptenon; beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12} vom Sdp. 130° und Methylheptenon. — Nimmt man nach VERLEY 75%ige Schwefelsäure, so erhält man das Dihydro-m-Xylol C_8H_{12} , Sdp. 131° , $d_0 = 0,838$, $n_{D_m} = 1,441$; dieser Kohlenwasserstoff war von WALLACH durch Einwirkung von Chlorzink auf Methylheptenon bereits dargestellt worden, VERLEY erhielt aus dem Kohlenwasserstoff das Dinitroprodukt $C_8H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ vom Smp. 92° . Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf den Kohlenwasserstoff wurde neben wenig m-Toluylaldehyd ein unbeständiges Chlorid $C_8H_{11}Cl$, Sdp. $105-110^\circ$ im Vakuum, gewonnen. — WALLACH hatte schon früher (A. 258, 326) dem Methylheptenon durch Chlorzink Wasser entzogen und war zum m-Hydroxylol C_8H_{12} gelangt, Sdp. 132 bis 134° , $d_{20} = 0,8275$, $n_D = 1,4675$. Durch Behandlung mit Salpetersäure wurde das Mononitro-m-Xylol erhalten, welches reduziert eine Base gab, deren Monoacetverbindung bei $128-129^\circ$ schmolz; das Diacetylxylylidin hatte den Smp. 60° . Das Dinitro-m-Xylol zeigte den Smp. $90-91^\circ$, das Nitroxylylidin den Smp. 123° ; außerdem wurde das Trinitro-m-Xylol vom Smp. $180-182^\circ$ isoliert.

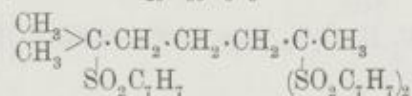
Bei diesen Wasseranlagerungen und Wasserabspaltungen des Methylheptenons erkennt man, daß ein Molekül Wasser sich an die doppelte Bindung angelagert haben muß, daß alsdann Ringschluß stattgefunden hat und wiederum Wasserabspaltung vor sich gegangen ist. Da diese in saurer Lösung stattfindet, so sind mannigfaltige Umlagerungen möglich. Es ist daher sehr fraglich, ob das m-Xylol ein einheitlicher Körper ist.

POSNER und WERMER (B. 37, 502) ließen Äthylmerkaptan auf Methylheptenon einwirken; es lagert sich ein Molekül des ersteren an die

doppelte Bindung an, zwei Moleküle reagieren mit der Ketogruppe. Durch Oxydation des Reaktionsproduktes entsteht das ölige Methylheptenontriäthylsulfon $C_{14}H_{30}O_6S_3 =$



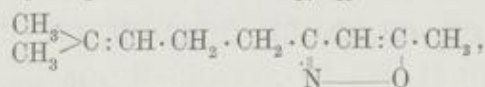
in gleicher Weise wurde mittels Benzylmerkaptan schließlich das Methylheptenontribenzylsulfon $C_{29}H_{36}O_6S_3 =$



erhalten, Nadeln vom Smp. 158° .

Acetylmethylheptenon = Methyl-2-nonen-2-dion-6·8 = $C_{10}H_{16}O_2$
 $= \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3, \end{array}$ wird nach BARBIER und LÉSER (Bl. III, 17, 748 und C. 1897, II, 543) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigester und Methylheptenon gewonnen und durch die Cu-Verbindung gereinigt. Farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit; $d_0 = 0,954$, Sdp.₁₅ = $114-115^\circ$, Sdp. $233-234^\circ$. Mit Hydroxylamin entsteht neben

Acetylmethylheptenonoxazol $C_{10}H_{15}ON =$

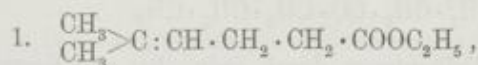


Sdp.₁₄ = $118-119^\circ$, das

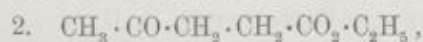
Dioxim = $C_{10}H_{15}O_2N_2$, weiße Kristalle, Smp. $109-110^\circ$.

Acetylmethylheptenonphenylhydrazon = $C_{16}H_{20}N_2$, Sdp.₃ = 182° .

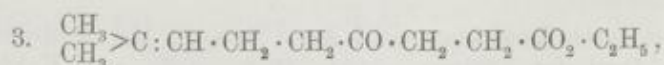
Das Na-Salz des Acetylmethylheptenons gibt mit Monochloressigester drei Ester:



= Methyl-2-hexen-2-säureester. $d_0 = 0,928$, Sdp. $182-184^\circ$, liefert beim Verseifen die freie Methyl-2-hexen-2-säure, Sdp. $216-218^\circ$.



Sdp. $200-210^\circ$ = Lävulinsäureester.



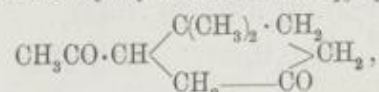
Sdp.₁₂ = $150-160^\circ$ = Methyl-2-nonen-2-on-6-säureester, gibt beim Verseifen die Methyl-2-nonen-2-on-6-säure, weiße Nadeln, Smp. 57° .

Phenylhydrazon des Esters Smp. 93° , Sdp.₁₅ = $235-240^\circ$.

Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetylmethylheptenon entsteht Äthylacetylmethylheptenon, Sdp.₁₅ = $133-135^\circ$.

Durch Einwirkung von 80%iger Schwefelsäure auf Acetylmethylheptenon lagert sich dieses nach LÉSER (Bl. III, 21, 546 und C. 1899, II, 184) in ein cyclisches Isomeres um, das

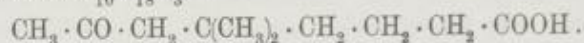
Acetyl-gem-dimethylcyklohexanon $C_{10}H_{16}O_2 =$



durchdringend riechendes, alkalilösliches Öl, Sdp.₁₂ = 110—111°; gibt keine Cu-Verbindung. Sein

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3$, Smp. 168°. — Mit KOH gibt das Diketon unter Ringsprengung die

Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3 =$

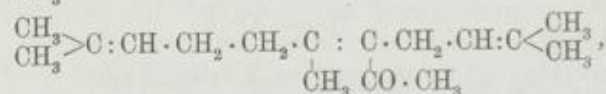
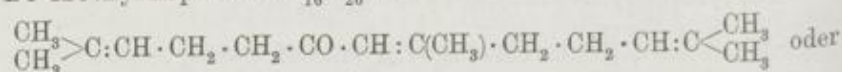


Sdp.₂₀ = 190—191; deren Oxim hat Smp. 101—101,5°; deren Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ Smp. 161°. Brom in alkalischer Lösung oxydiert die Säure zu

Normaler gem-Dimethylpimelinsäure $C_9H_{16}O_4$, lange Prismen, Smp. 104°.

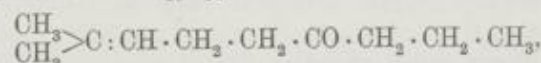
Aus dem Destillationsrückstand des Acetylmethylheptenons gewinnt LÉSER (C. r. 127, 763 und C. 1899, I, 24) das

Di-Methylheptenon $C_{10}H_{20}O =$



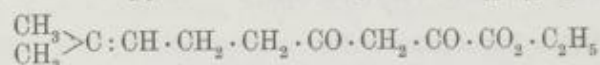
Sdp.₁₆ = 172—174°.

Methylnonenon $C_{10}H_{18}O =$



wird aus Natriumacetylmethylheptenon durch Jodmethyl und Verseifen des gebildeten Acetylderivates (Diketon, Sdp.₁₅ = 133—135°) mit KOH gewonnen. Sdp.₇₅₀ = 203—205°.

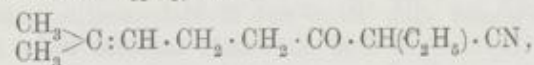
Methylhexenonpyruvinsäureäthylester $C_{12}H_{18}O_4 =$



wird erhalten durch Einwirkung von 1 Atom Na auf 1 Mol. Methylheptenon und 1 Mol. Oxalester. Sdp.₁₆ = 164—165°. Gibt mit Kupferacetat Kupfersalz der Zusammensetzung $(C_{12}H_{17}O_4)_2Cu$, Kristalle.

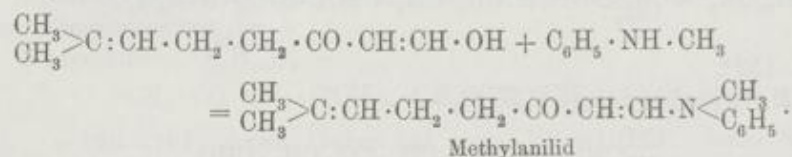
Methylhexenonpyruvinsäure wird nach LÉSER (C. r. 128, 108 und C. 1899, I, 418) durch Einwirkung von HCl auf das Na-Salz gewonnen. Schöne farblose Prismen, Smp. 39—50°, ll. in organischen Lösungsmitteln, weniger löslich in CS_2 . Das Na-Salz entsteht aus 2 Mol. Na-Äthylat mit

äthylierte Nitril $C_{11}H_{17}ON =$



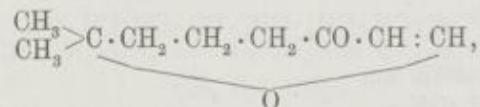
Sdp.₁₈ = 140—141°. Liefert mit KOH Ameisensäure und Methylnonenon (siehe oben).

Methyloktenonal verbindet sich leicht mit Anilin unter Bildung eines Anilids, Sdp.₂₀ = 210—212°, das mit konz. H_2SO_4 eine kristallinische Base liefert. In gleicher Weise liefert auch Methylanilin ein Anilid, was sich nach LÉSER nur durch Tautomerie erklären läßt:



Über diese tautomere Form des Methyloktenonals, das Methyloktadienonol, macht LÉSER in einer späteren Arbeit (Bl. III, 21, 969 und C. 1900, I, 12) interessante Angaben. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert es nicht ein Diacetat, sondern nur ein Monoacetat $C_{11}H_{16}O_3$, Sdp.₁₃ = 138°. Hiermit stimmt überein, daß das Methyloktadienonol mit 80%iger Schwefelsäure behandelt, in ein cyclisches Isomeres übergeht, das

Oxy-2·8-methyl-2-okten-7-on-6 = $C_9H_{14}O_2 =$

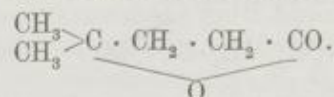


zeigt anderen Geruch als sein Isomeres; Sdp.₁₇ = 115—117, Sdp. 225 bis 227°, bei tiefer Temperatur fest, Smp. = -2,5°, $d_{15}^4 = 1,0183$, $\alpha_D^{20} = 1,4942$. Es ist alkaliunlöslich, gibt nicht mehr die Eisenchloridreaktion, ist beständig gegen Chromsäuremischung, entfärbt $KMnO_4$ sofort, desgl. eine Lösung von Brom in Chloroform. Das

Oxyketonoxim $C_9H_{15}O_2N$ bildet farblose Nadeln, Smp. 90—91°, Sdp.₁₈ = 150—151°.

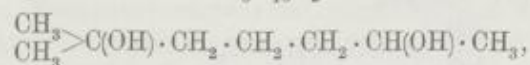
Acetat des Oxyketonoxims $C_9H_{14}O_2N(CH_3CO)$, Sdp.₂₀ = 158—160°. Bei Oxydation des Oxyketons mit $KMnO_4$ erhält man das

Anhydrid der Oxyisocaprönsäure $C_6H_{10}O_2 =$

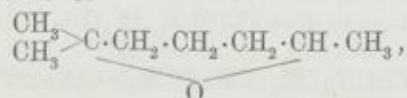


Durch diese Reaktionen wird die oben angenommene Enolform des Oxyketons bestätigt.

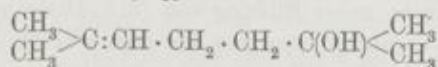
Über Oxyde aus Methylheptenon ist nachzutragen:

2-Methyl-heptan-2·6-diol $C_8H_{18}O_2 =$ 

entsteht nach RUPE und SCHLOCHOFF (B. 38, 1498) durch längeres Schütteln von Methylheptenol mit Schwefelsäure. Wasserhelles, dickes Öl, Sdp.₁₃ = 122—123°. Liefert bei Wasserabspaltung ein gesättigtes

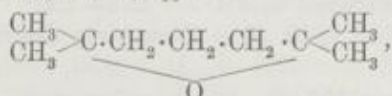
Oxyd (Cinen) $C_8H_{16}O =$ 

das schon WALLACH (A. 275, 171) aus Methylheptenol erhalten hatte. Leicht bewegliches Öl, farblos, nach Cineol riechend; Sdp. 127—128°.

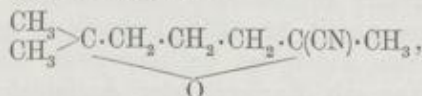
Dimethylheptenol $C_9H_{18}O =$ 

(vgl. auch BARBIER, Bl. III, 21, 348) stellen die Verfasser aus Methylheptenon nach GRIGNARD dar. Sdp.₁₂ = 76—78°; liefert bei längerem Schütteln mit H_2SO_4 :

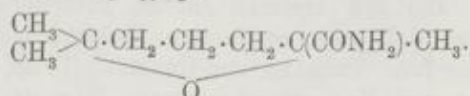
2·6-Dimethyl-heptan-2·6-diol $C_9H_{20}O_2$. Feine, weiße Nadeln, Smp. 62°, ll. in Wasser, Alkohol, schwerlöslich in Äther und Ligroin. Dessen Diacetylverbindung zähes farbloses Öl, Sdp.₁₄ = 135,5—136°.

Oxyd (Methyl-Cinen) $C_9H_{18}O =$ 

durch Eintragen des Glykols in kalte, 70 %ige H_2SO_4 gewonnen. Sdp. 142 bis 145°. Angenehm cineolartig riechend. Liefert Bromwasserstoffadditionsprodukt vom Smp. 63—64°, das etwas beständiger ist als das des Monomethylheptandiols; durch Wasser sofort zersetzt.

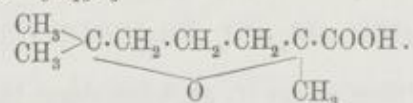
Cinensäurenitril $C_9H_{15}ON =$ 

wurde von RUPE und SCHLOCHOFF (B. 38, 1505) aus dem schon von VERLEY (Bl. III, 17, 191) erhaltenen Ketoalkohol $C_8H_{16}O_2$ durch Anlagerung von Blausäure dargestellt. Sdp.₉ = 74,5°. Farblose, leicht bewegliche, nitrilartige riechende Flüssigkeit. Durch alkoholisches KOH entsteht daraus

Cinensäureamid $C_9H_{17}O_2N =$ 

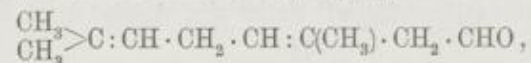
Smp. 86—87°.

Cinensäure $C_9H_{16}O_3 =$

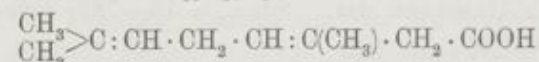


Durch Verseifen des Amids. Feine Nadeln, Smp. 83—84°. —

Aus Methylheptenon stellt die Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 118351 und C. 1901, 651) einen mit Citral isomeren Aldehyd dar, das 2,6-Dimethyl-2,5-oktadienal-(8) $C_{10}H_{16}O =$



indem sie Methylheptenon mit Phosphorpentachlorid zusammenbringen, wobei zunächst 6,6-Dichlor-2-methylhepten-(2) entsteht, das unter HCl-Abspaltung in 6-Chlor-2-methylheptadien(2,5) übergeht. Mit Natriummalonsäureester reagiert dieses unter Bildung von (2,6)-Dimethyl-(2,5)-oktadiensäure-(8)-methylsäure-(7)-diäthylester, aus der durch Verseifen die freie Säure gebildet wird, die bei der Destillation CO_2 abspaltet und in die 2,6-Dimethyl-2,5-oktadiensäure-8 = $C_{10}H_{16}O_2 =$



übergeht (Sdp.₁₂ = 160°). Das Baryumsalz dieser Säure liefert mit Baryumformiat im Vakuum destilliert obigen Aldehyd, der auch, aber weniger glatt, aus dem Baryumsalz der 2,6-Dimethyl-2,5-oktadiensäure-(8)-methylsäure-(7) entsteht. Der Aldehyd siedet bei 225—230°. Sein Phenylhydrazon und Oxim sind nicht ohne Zersetzung destillierbare Öle von ungenauem Siedepunkt.

Semicarbazon Smp. 145°.

Cyanessigsäurekondensationsprodukt Smp. 130°.

Der Aldehyd soll zur Darstellung von Riechstoffen dienen.

Für den Nachweis von Methylheptenon ist die Purpurrotfärbung, die es auf einem mit Salzsäure getränkten Fichtenholzspan hervorruft, sehr geeignet. E. u. H. ERDMANN (B. 32, 1218, Fußnote 2) geben an, daß das Methylheptenon mit vielen Aldehyden bei Gegenwart von Salzsäure ähnliche Färbungen gibt, so mit Furfurol oder Anisaldehyd eine intensivrote, Salicylaldehyd eine blaurote, mit Vanillin eine gelbrote mit grüner Fluoreszenz. —

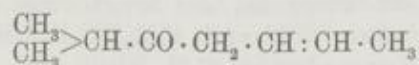
Die Oxydationsversuche, welche mit dem Methylheptenon vorgenommen worden sind, ergaben verschiedene Resultate, je nachdem die Oxydation mit sauren Oxydationsmitteln oder mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurde. Bei den ersteren dürften Invertierungen nicht ausgeschlossen sein, so daß man es in den Endprodukten mit Abkömmlingen dieser zu tun hat. TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2128) oxydierten das Methylheptenon mit Kaliumpermanganat; 50 g des Ketons werden in 3 l Eiswasser verteilt, dazu allmählich eine Auflösung von 45 g Kalium-

permanganat in 1—2 l kalten Wassers gegeben. Nach vollendeter Oxydation wird vom Mangansuperoxydhydrat abgesaugt und das Filtrat mit einer wäßrigen Auflösung von 60 g Chromsäureanhydrid und 90 g Schwefelsäure versetzt. Unter den Oxydationsprodukten wurde Aceton durch sein bei 94—95° schmelzendes p-Bromphenylhydrazon identifiziert. Außerdem wurde Lävulinsäure nachgewiesen, Smp. 32—33°; Phenylhydrazon Smp. 108°. — Über die weiteren Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat (HARRIES) siehe unten unter Konstitution.

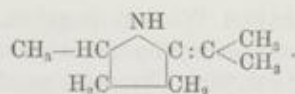
Als Keton reagiert das Methylheptenon mit Hydroxylamin.

Das Oxim $C_8H_{14}NOH$ wurde von BARBIER und BOUVEAULT erhalten, Sdp.₁₀ = 111°; TIEMANN und KRÜGER (B. 28, 2124) fanden: Sdp.₁₅ = 108 bis 110°.

UMBGROVE (Diss. Göttingen, Februar 1895) konstatiert Sdp.₁₅ = 115°. VERLEY beobachtet Sdp.₂₅ = 120°, d_{14} = 0,919, $n_{D_{20}}$ = 1,475, für das Acetyl-derivat Sdp.₃₀ = 140°. WALLACH und MEYER (A. 309, 26) untersuchen dies Oxim näher, alsdann die von UMBGROVE dargestellte Base, das Methylheptenylamin $C_8H_{15}NH_2$ (aus dem Oxim durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhalten): Sdp. 166—167°, d_{20} = 0,7975, n_D = 1,44607, M.R. = 42,47, während sich für $C_8H_{15}NH_2$ = 42,03 berechnet. Pikrat Smp. 112°, Oxalat Smp. 203°, Carbamid $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{15}$ Smp. 118°; Dichlorhydrat Smp. 150°. Das Monochlorhydrat $C_8H_{15}NH_2 \cdot HCl$ gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz vom Smp. 165°. Brom wird von dem Monochlorhydrat addiert; dampft man ein, so scheidet Natronlauge aus dem Rückstand eine neue Base $C_8H_{15}N$ ab, Sdp. 145—147°, d_{20} = 0,838, n_D = 1,44104, M.R. = 39,39; Pikrat Smp. 139°, Oxalat Smp. 141°. In einer neuen Abhandlung (A. 319, 104) bringt WALLACH weitere Angaben über diese Base $C_8H_{15}N$; läßt man Benzaldehyd auf sie kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden einwirken, so erstarrt das Ganze zur Verbindung $C_8H_{15}N \cdot C_6H_5CHO$ vom Smp. 99—100; läßt man Benzoylchlorid reagieren, so erhält man eine Verbindung $C_8H_{14}N \cdot H_2O \cdot COC_6H_5$ vom Smp. 86°. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base $C_8H_{15}N$ entsteht ein isomeres Methylheptenon $C_8H_{14}O$, Sdp. 161 bis 162°, d_{20} = 0,842, n_D = 1,43096, M.R. = 38,72, während sich für ein Keton $C_8H_{14}O$ = 38,73 berechnet; Semicarbazon Smp. 93—95°. Das aus diesem Keton dargestellte Methylheptenol $C_8H_{15}OH$ hat Sdp. 166 bis 167°, d_{20} = 0,845, n_D = 1,44234, M.R. = 40,11, ber. 40,05; das Oxim Sdp.₁₂ = 99°. Neues Methylheptenylamin $C_8H_{15}NH_2$, aus diesem Oxim dargestellt, Sdp. 156—158°, Oxalat Smp. 153—155°, Harnstoff $C_8H_{15}NHCONH_2$ Smp. 123°; dieses Amin gibt nur ein Monochlorhydrat, dessen Platindoppelsalz bei 146—147° schmilzt. Die Oxydation des isomeren Methylheptenons ergab Isobuttersäure und Oxalsäure. WALLACH ist der Ansicht, daß diesem Keton folgende Konstitution zukommen könnte:

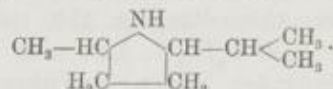


und daß die Base $C_8H_{15}N$ ev. folgendermaßen konstituiert ist:

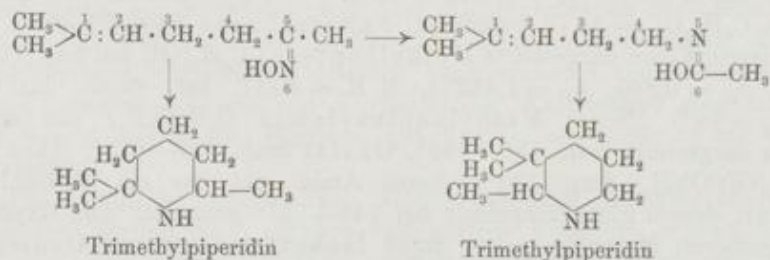


Bezüglich genauerer Angaben über die Umsetzungen vgl. man die Originalarbeit. Von der Base $C_8H_{15}N$ ist noch zu erwähnen, daß sie sich zur tertiären Base $C_8H_{14}NCH_3$ methylieren läßt, deren jodwasserstoffsäures Salz $C_8H_{14}NCH_3 \cdot HJ$ bei $200-205^\circ$ schmilzt; die Base selbst Sdp. $165-166^\circ$, $d_{20} = 0,852$, $n_D = 1,4663$, das Pikrat hat Smp. 86° , das Platindoppelsalz $(C_8H_{15}NCl)_2PtCl_4$ den Smp. $194-195^\circ$. Beim Versuch die Base weiter zu methylieren und bei der Behandlung des Einwirkungsprodukts mit überschüssigem Silberoxyd wurden neutrale und basische Zersetzungsprodukte erhalten, unter denen sich auch Trimethylamin befand. Die Hauptmenge der neutralen Produkte siedete bei $162-166^\circ$. Das neutrale Produkt hat die Zusammensetzung $C_7H_{12}O$ oder $C_8H_{14}O$, es wurde das Oxim und daraus eine Base hergestellt, deren HCl-Salz ev. die Zusammensetzung $C_8H_{15}NH_2 \cdot HCl$ hat, Smp. 207 bis 209° . —

Neue cyclische Base $C_8H_{17}N$ aus Methylheptenylamin (WALLACH und RHOSSOROULOS, C. 1903, II, 1324). Diese Base wird aus dem Dichlorhydrat des Methylheptenylamins (Smp. 153°) neben einem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} durch Erhitzen hergestellt, Sdp. $150-151^\circ$, $d_{20} = 0,823$, $n_{D_m} = 1,4398$; Chlorhydrat Smp. $218-220^\circ$, quaternäres Jodid $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ Smp. $242-243^\circ$, Nitrosoverbindung Sdp.₁₀ = 114° . Der freien Base kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu:



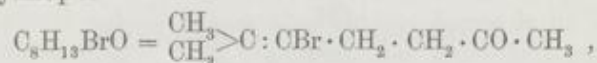
Invertierung des Methylheptononoxims. Läßt man auf das Methylheptononoxim in bekannter Weise P_2O_5 einwirken, so können bei der Isomerisierung und nachherigen Reduktion folgende zwei Fälle eintreten (vgl. auch WALLACH A. 309, 29 und 319, 77):



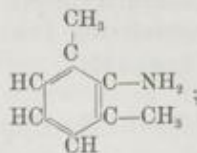
Als Hauptprodukt wurde bei der Invertierung eine Base $C_8H_{13}N$ vom Sdp. 183° erhalten; Pikrat $C_8H_{13}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$, Smp. 149 bis 150° , Platindoppelsalz $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, Golddoppelsalz $(C_8H_{13}NHCl)AuCl_3$, Smp. $164-165^\circ$. Wahrscheinlich liegt ein Dihydro-

collidin vor. Diese Base C₈H₁₃N wurde reduziert: dabei entsteht eine mit dem Coniin isomere Base, ein Trimethylpiperidin C₈H₁₇N, Sdp. 166°, $d_{19} = 0,859$, $n_D = 1,4596$, Platindoppelsalz (C₈H₁₇NHCl)₂PtCl₄ Smp. 173°, Golddoppelsalz (C₈H₁₇NHCl)AuCl₃, Nitrosoverbindung C₈H₁₆NNO, Sdp.₁₈ = 134°. Es resultierten aus der Rohbase isomere Thioharnstoffe vom Smp. 171—172° und 154—155°; ferner bilden sich quaternäre Jodide C₈H₁₆NCH₃·CH₃J, das α -Jodid schmilzt bei 238° und liefert ein Golddoppelsalz vom Smp. 105°, während das β -Jodid bei 159—160° schmilzt und ein Golddoppelsalz vom Smp. 99° gibt. Bei der Destillation des α -Jodids entstand Trimethylamin und wenig Kohlenwasserstoff, bei der Destillation des β -Jodids entstand Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff C₈H₁₄ vom Sdp. 107—110°.

Aus dem Methylheptenonoxim erhielt WALLACH (A. 319, 89) durch Bromierung in Eisessig wohl ein Dibromoxim, welches aber beim Kochen der sauren Flüssigkeit ein Produkt gibt, das neben etwas bromhaltigem Kohlenwasserstoff eine Base enthält; behandelt man das bromierte Oxim mit überschüssigem Alkali, so resultiert merkwürdigerweise das Monobrommethylheptenon

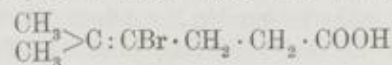


Sdp.₉ = 96°, $d_{20} = 1,2715$, $n_D = 1,4913$, M.R. = 46,72, ber. 46,59; Semicarbazon C₈H₁₃Br:N·NHCONH₂, Smp. 184°; Oxim C₈H₁₃Br:NOH, Smp. 58°, Sdp.₉ = 140°; Benzylidenverbindung C₈H₁₁BrO:CH·C₆H₅, Smp. 155°. Bei der Reduktion des Bromketons entstand Methylheptenon, bei der Reduktion des Bromketoxims bildete sich Methylheptenylamin vom Sdp. 166—177°, bei der Oxydation des Bromketons resultierte Lävulinsäure. Aus diesen Reaktionen ergibt sich obige Formel. Für das Semicarbazon des Bromketons ist nachzutragen, daß daraus bei der Behandlung mit kochender Schwefelsäure sich erstens eine Base C₈H₁₁N vom Sdp. 212 bis 215°, wahrscheinlich ein Xylidin, und zweitens eine Base C₈H₁₄N₂ vom Sdp.₁₅ = 175° bilden. Das Xylidin hat ev. die Formel:

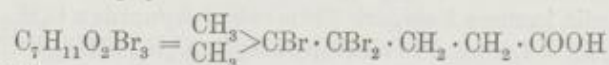


es gab ein Nitrat, ferner ein Chlorplatinat, ein Pikrat vom Smp. 209°, ein Oxalat vom Smp. 162—163° und lieferte ferner Nitroxylol vom Smp. 73°. Neben dieser Base C₈H₁₁N enthält die erste Fraktion wahrscheinlich noch eine Base C₈H₁₄N₂ vom Sdp.₁₂ = 95—110°, ev. das Hydrazin eines Hydroxylols.

Zum Bromketon C₈H₁₃BrO ist sein Verhalten gegen Natriumhypobromit nachzutragen; es entsteht dabei eine einfach gebromte Säure

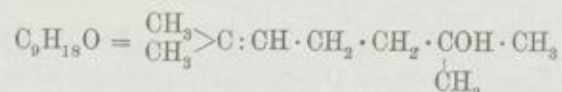


und eine Tribromheptylsäure

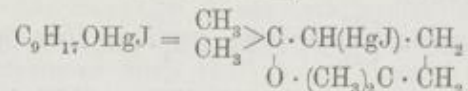


vom Smp. 161°.

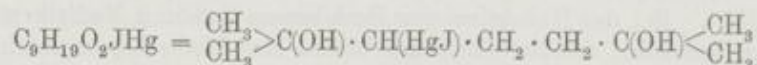
Weitere Derivate des Methylheptenonoxims werden von SAND und SINGER (A. 329, 182) dargestellt, wobei sie Angaben über die Gewinnung des Oxims machen, Sdp.₁₀ = 109—110°. Sie lassen Merkurisalze einmal auf Dimethylheptenol, sodann auf Methylheptenon einwirken. Die Darstellung des ersteren geschieht nach ihrer Angabe (B. 35, 3183), indem man nach GRIGNARD Methylheptenon mit Magnesiumjodmethyl in Reaktion bringt. Das Dimethylheptenol



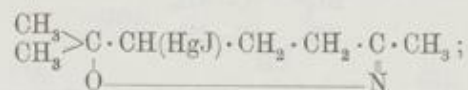
siedet unter 14 mm Druck bei 85—86°. Man erhält zwei alkalionlösliche Jodide bei der Einwirkung von Merkurijodid auf Dimethylheptenol (vgl. Originalarbeit) von der Zusammensetzung:



(die labile β -Form ist ein wasserklares Öl, geht leicht in die stabile α -Form vom Smp. 108—110° über) und ein alkalilösliches:



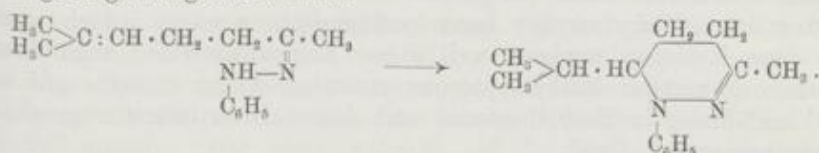
stabil (α -Form) vom Smp. 124—125°; wahrscheinlich entsteht außerdem noch ein zweites, die labile β -Form, welche ein klares Öl bildet und sich leicht in die α -Form umlagern läßt. Die alkalischwerlöslichen Verbindungen werden als Quecksilberdimethylheptenoxydjodide, die alkalilöslichen dagegen als Quecksilberdimethylheptandioljodide bezeichnet. — Das Methylheptenonoxim liefert ähnlich dem Allylacetoxim Derivate eines quecksilbersubstituierten Isoxazols, welches sich sofort anhydriert zum hydrierten Isoxazol:



das letztere wurde als solches nicht isoliert, sondern nur verbunden mit einem oder $\frac{1}{2}$ Mol. Quecksilberjodid, je nachdem die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in saurer oder in bicarbonatalkalischer Lösung stattfand (weitere Angaben über diese Aufarbeitungen vgl. Originalarbeit).

Mit Phenylhydrazin reagiert das Methylheptenon unter Bildung des normalen Phenylhydrazons (VERLEY, Bl. III, 17, 175); es konnte jedoch nicht isoliert werden, sondern beim Versuch es im Vakuum zu destillieren trat bei 170° eine plötzliche Temperaturerhöhung

ein und nach vollendeter Reaktion ließ sich ein gelbes Öl, Sdp.₂₃ = 192 bis 193°, $d_4^{20} = 0,985$, gewinnen. Aus diesem Produkt konnte Methylheptenon nicht regeneriert werden. VERLEY ist der Ansicht, daß folgende Umlagerung stattgefunden hat:



Das Semicarbazon des Methylheptenons $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3 = \text{C}_9\text{H}_{14} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ wurde von TIEMANN und KRÜGER (B. 28, 2124) auf die übliche Weise erhalten; Smp. 136—138°. WALLACH (B. 28, 1957) hat verschiedene Formen der Semicarbazone dargestellt; die Semicarbazone der chemisch-isomeren Methylheptenone haben durchweg einen anderen Schmelzpunkt. — SCH. u. Co. (SCH. 1905, I, 40) beobachten für das Semicarbazon des Methylheptenons aus Palmarosaöl und Lemongrasöl Smp. 135°.

Zusammenfassung der chemischen Reaktionen des Methylheptenons. Die Ketoneigenschaften treten deutlich in der Fähigkeit zum Methylheptenol reduziert zu werden zutage, ferner darin, daß es z. B. SAND und SINGER gelang nach GRIGNARD das Dimethylheptenol herzustellen, schließlich in der Umsetzungsfähigkeit mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw. Auch mit alkalischer Bromlösung tritt charakteristische Methylketonreaktion ein. Die eigentümliche Stellung der vorhandenen doppelten Bindung bewirkt die auffallende Umlagerungsfähigkeit des Methylheptenons, Methylheptenols usw. zu cyclischen Verbindungen, sie ist die Ursache, daß es gelingt eine große Anzahl von Basen durch Reduktion des Oxims herzustellen und weitere Umlagerungsprodukte dieser Verbindungen zu erhalten.

Identifizierung des Methylheptenons. Der Nachweis des Methylheptenons kann erfolgen, indem man es zunächst in möglichst reinem Zustande abscheidet, oder aber indem man die Rohölle direkt prüft. Der Abscheidung geht am besten, wie wir sahen, sorgfältige Fraktionierung voraus, alsdann bedient man sich der Behandlung mit Bisulfit; aus der kristallinen Bisulfitverbindung wird das Keton durch Behandlung mit Soda in Freiheit gesetzt. Erschwert wird diese Abscheidung durch Anwesenheit von anderen Ketonen und Aldehyden, namentlich von Citral und Citronellal. In diesem Falle verfährt TIEMANN (B. 32, 823) so, daß er das Citral zuerst durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit in der zehnfachen Menge Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat entfernt; aus dem zurückbleibenden Gemisch von Citronellal und Methylheptenon wird das erstere durch Schütteln mit einer filtrierten Lösung von 350 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ und 62,5 g NaHCO_3 in 1 l Wasser abgetrennt, das übrigbleibende Methylheptenon wird ausgeäthert. Sind nun noch andere nichtaldehydische Bestandteile vorhanden, so wird das Methylheptenon durch Schütteln mit einer durch Eis gekühlten Lösung von käuflichem Natriumbisulfit in 1½ Teilen Wasser abgeschieden. Durch

Barbu
Krupa & Schlohoff

Smp. des Dioxims $C_8H_{16}O_2N_2 = 132^\circ$, das Diketon gibt mit Ammoniak und Essigsäure gekocht intensive Pyrrolprobe, Semicarbazon des Diketons hat den Smp. $197-198^\circ$. — Diese Oxydationsergebnisse stehen mit der Terpinolentypusformel des Methylheptenons vollständig im Einklang. HARRIES ist vom Methylheptenon, welches aus Citral durch Behandlung mit Kaliumcarbonat nach VERLEY hergestellt wurde, ausgegangen. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei dieser Reaktion eine Umlagerung eintritt, so daß man aus diesen Konstitutionsbefunden beim Methylheptenon nicht ohne weiteres auf die Konstitution des Citrals schließen darf. Wir wissen, daß das Isopulegon durch alkalische Lösungen leicht in Pulegon übergeführt werden kann, allerdings steht hierbei eine Ketogruppe in der Nachbarschaft der doppelten Bindung. Es ist zweifelhaft, ob eine entfernt stehende CO-Gruppe einen ähnlichen Einfluß ausübt.

Zur weiteren Bekräftigung der Formel des Methylheptenons aus Citral oxydierte HARRIES (B. 36, 1934) das Keton mit Ozon. Er erhielt dabei das Pentanonal (Lävulininaldehyd), welches als dieser Aldehyd durch das mit Phenylhydrazin usw. erhaltene Produkt, das Phenylmethyl-dihydropyridazin vom Smp. $196-197^\circ$ identifiziert wurde.

Fassen wir demnach die Resultate in der Konstitutionsfrage zusammen, so ist zweifellos Methylheptenon vom Terpinolentypus vorhanden; aber es ist, wie bei den olefinischen Kampferarten und Terpenen, sehr wahrscheinlich, daß beide Formen (Terpinolen- und Limonen-) häufig nebeneinander vorkommen; es ist Aufgabe der Zukunft diese beiden im reinen Zustande zu gewinnen.

Geschichte des Methylheptenons. Das Methylheptenon ist zuerst von WALLACH und GILDEMEISTER 1890 auf künstlichem Wege durch Destillation von Cineolsäure usw. erhalten worden. Ebenfalls eine künstliche Herstellung fanden TIEMANN und SEMMLER bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils im Jahre 1893. In ätherischen Ölen wurde das Methylheptenon im Jahre 1894 von BARBIER und BOUVEAULT aufgefunden, und zwar im Lemongrasöl, und 1895 im Linaloöl. 1903 gelang es SCH. u. Co. dieses Keton auch im Citronenöl nachzuweisen. Außer aus der Geraniumsäure und dem Citral wurde es von TIEMANN auch aus dem Geraniol in analoger Weise 1898 hergestellt; dies sind die drei Ausgangsmoleküle, aus denen durch Spaltung Methylheptenon erhalten wird. Wenn bei der Oxydation des Linalools durch Chromsäure Methylheptenon entsteht, so kann seine Bildung nur nach vorhergegangener Isomerisierung des Linalools in Geraniol statthaben. Die Synthese gelang BARBIER und BOUVEAULT 1896, ebenso VERLEY 1897 und IPATIEFF im Jahre 1901. Die vielen Derivate des Ketons chemischer Umsetzungen, seine Kondensationsprodukte mit den Ammoniakabkömmlingen, die aus dem Oxim durch Reduktion und Umlagerung entstehenden Basen, die Oxydationsprodukte usw. sind im wesentlichen in den letzten 10 Jahren dargestellt worden. Es schließen sich die chemischen Umsetzungen des Methylheptenons eng an jene der olefinischen Kampferarten und Terpene an. Sowohl durch den Abbau, als auch durch die Synthese steht es mit dem Geraniol

und Citral in Verbindung, nur durch den Aufbau mit dem Citronellal, dem Terpeneol, dem Limonen, Terpinolen und Terpinen; es ist dagegen nicht gelungen, von den zuletzt genannten Molekülen durch Abbau zum Methylheptenon zu kommen.

Das Methylheptenon wird im wesentlichen für wissenschaftliche Zwecke gebraucht.

Vgl. Tabelle Methylheptenon S. 749.

75. Aldehyd oder Keton $C_8H_{14}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im ätherischen Öl von *Gaultheria procumbens* L. findet sich, wie aus einer ausführlichen Untersuchung dieses Öles von POWER und KLEBER (Pharm. Rundsch. N.Y. 13 [1895], 228) hervorgeht, ein Aldehyd oder Keton von der Bruttoformel $C_8H_{14}O$. Dieser Körper wird durch Bisulfit abgeschieden.

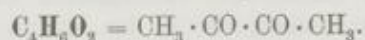
Physik. und chem. Eig. Die Verbindung riecht nach Önanthaldehyd und gibt mit Kaliumpermanganat oxydiert eine Säure, deren Silbersalz die Zusammensetzung $C_8H_9O_2Ag$ zeigt. In dem Öle findet sich gleichzeitig der zwischen 160 und 165° siedende zu dem Aldehyd bzw. Keton gehörige Alkohol von der Formel $C_8H_{16}O$, welcher primärer oder sekundärer Natur sein muß, sowie ein Ester dieses Alkohols mit der Säure $C_6H_{10}O_2$, welche bei der Oxydation des Aldehyds oder Ketons entsteht.

Identifizierung und Konstitution. Nach den vorliegenden Angaben ist es unmöglich, über die Identifizierung sowie über die Konstitution der Verbindung sichere Anhaltspunkte zu geben, da noch nicht einmal feststeht, ob der Aldehyd oder das Keton und die zugehörigen Verbindungen aliphatischer oder cyklischer Natur sind, so daß weitere Untersuchungen abgewartet werden müssen.

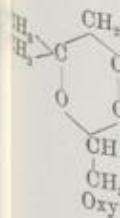
7) Diketone der Methanreihe.

Da die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, so ist es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß sich hochmolekulare Diketone, die mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig sind, in ihnen finden werden; nur die niedrigen Glieder könnten ev. in ihnen vorkommen. Bisher ist aber nur ein Diketon konstatiert worden, das Diacetyl.

76. Diacetyl



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Diacetyl ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Um sein Vorkommen in ätherischen Ölen



nachzuweisen, muß man auf die Destillationswässer achten und sie auf diese Verbindung untersuchen. Über den Ursprung des Diacetyls könnte man der Meinung sein, daß die Pflanze dieses Molekül nicht hervorbringt, sondern daß es sich erst bei der Wasserdampfdestillation durch Zersetzung anderer Produkte bildet, so daß analoge Verhältnisse vorliegen können wie ev. in einigen Fällen bei der Entstehung des Methyl-, des Äthylalkohols und Furfurols; vielleicht sind es die Kohlehydrate, welche an der Bildung des Diacetyls beteiligt sind. SCH. u. Co. beobachteten, daß besonders, wenn Kohobation stattgefunden hat, die Vorläufe des Kümmel- und Nelkenöls intensiv gelb gefärbt erscheinen, daß diese gelbe Farbe erst nach der Behandlung mit Natron, Kalk, Bisulfidlösung usw. verschwindet. Beim Ansetzen mit Hydroxylamin erhielten sie aus dem Vorlauf des Kümmel- und Nelkenöls Diacetyldioxim vom Smp. $234,5^{\circ}$ und mit Phenylhydrazin das Diacetyl-osazon vom Smp. 243° . Im Vetiverölwasser (SCH. 1900, I, 46) scheint das Diacetyl noch in etwas größerer Menge als im Kümmel- und Nelkenölwasser vorzukommen; es wurde aus ihm das Monophenylhydrazon des Diacetyls erhalten, Smp. $133-134^{\circ}$, das beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylamin in das Diacetylhydrazoxim vom Smp. 158° übergeht. Ebenso wurde es in das Dimethylbishydrazimethylen vom Smp. 158° übergeführt, ferner konnte die Umwandlung in Trimethylglyoxalin bewirkt werden. Das Vorkommen in den einzelnen Pflanzenfamilien gestaltet sich folgendermaßen:

Pinaceae.

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.), und zwar bei der Kohobation der Destillationswässer, konnte von SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 23) ein leicht flüchtiges, gelb gefärbtes Destillat erhalten werden, in welchem Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol nachgewiesen wurden; das Diacetyl wurde in das Monophenylhydrazon und Osazon übergeführt.

Ebenfalls in dem ätherischen Öl einer Pinacee, im Sadebaumöl (*Juniperus Sabina* L.), wurde Diacetyl aufgefunden; vgl. SCH. 1900, II, 59 und 1903, I, 71; nach diesen Mitteilungen kommen Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl in erheblichen Mengen im Destillationswasser dieses Öles vor.

Gramineae.

Das Vetiveröl (*Andropogon muricatus* Rez.) dürfte das zähflüssigste und dickste unter allen ätherischen Ölen sein, sein Volumgewicht beträgt bei $44^{\circ} = 0,994$, $\alpha_D = +25$ bis 26° . Das Öl besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen, Vetiven, und einem Sesquiterpenalkohol, Vetivenol, dessen Ester sich auch findet. In den Destillationswässern konnte von SCH. u. Co. (SCH. 1900, I, 46) Diacetyl durch das bei $133-134^{\circ}$ schmelzende Phenylhydrazon nachgewiesen werden, ferner durch das Osazon, das Dimethylbishydrazimethylen und durch das Trimethylglyoxalin.

Rutaceae.

Im westindischen Sandelholzöl (*Amyris balsamifera* L.) finden sich als hauptsächliche Bestandteile das Amyrol und Sesquiterpene; in den

Kohobationswässern konnte von SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 72) Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol konstatiert werden.

Myrtaceae.

Das Bayöl (*Pimenta spec.*) enthält in den Destillationswässern (SCH. 1901, I, 12) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl.

In dem Nelkenöl, welches ebenfalls eine Myrtacee (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) liefert, konnten SCH. u. Co. (SCH. 1899, II, 32) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl feststellen, ebenso wie im

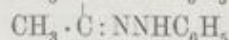
Umbelliferae.

Kümmelöl (*Carum carvi* L.). Es wurden das Diacetylosazon und das Diacetyldioxim dargestellt. —

Hauptsächlich handelt es sich demnach bei dem Vorkommen des Diacetyls um die Isolierung aus den Kohobationswässern. Zu diesem Zweck dürfte sich nach dem Ausäthern usw. eine sorgfältige Fraktionierung empfehlen; in den bis 100° übergehenden Anteilen ist das Diacetyl zu suchen.

Physik. Eig. des Diacetyls. Sdp. 87,5—88°, $d_{22} = 0,9734$, ist in 4 Teilen Wasser von 15° löslich. Gelbgrüne Flüssigkeit, riecht nach Chinon.

Chem. Eig. des Diacetyls. Verbindet sich mit Natriumbisulfit und 2 Molekülen Blausäure; gibt mit Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon vom Smp. 133—134°, das beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylamin in das Diacetylhydrazoxim vom Smp. 158° übergeht; mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin reagiert das Monophenylhydrazon, so daß das Osazon $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot C : NNHC_6H_5$ vom



Smp. 243° entsteht.

Löst man Hydrazinsulfat in wäßriger Natronlauge und erwärmt alkoholische Diacetyllösung damit, so bildet sich das Dimethylbis-hydrazimethylen vom Smp. 158°. Mit Ammoniak resultiert das Trimethylglyoxalin $C_6H_{10}N_2$. Gibt man nach SCH. u. Co. von der Diacetyllösung zu einer mit nur wenig Ammoniak versetzten Silbernitratlösung, bis der entstandene Niederschlag sich gerade löst, so tritt Reduktion zu metallischem Silber ein, während sich die Silberverbindung des Trimethylglyoxalins abscheidet, wenn man die Silbernitratlösung mit großem Überschuß von Ammoniak versetzt.

Identifizierung und Konstitution des Diacetyls. Zum Nachweis des Diacetyls verwendet man den Vorlauf und stellt am besten das Dioxim oder das Osazon dar. Die Konstitution ergibt sich ohne weiteres aus der Synthese des Diacetyls.

Das Diacetyl ist synthetisch früher erhalten worden, als es in den ätherischen Ölen aufgefunden wurde; der Nachweis dürfte 1899 im Kümmel- und Nelkenöl zuerst erfolgt sein. Die gelbe Färbung vieler Öle, der etwas stechende Geruch namentlich des Vorlaufs dürfte zuweilen außer von Acetaldehyd usw. auch vom Diacetyl herrühren.

**Zusammenfassende Mitteilungen über die in den ätherischen Ölen
vorkommenden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone der
Methanreihe.**

Über das ganze Pflanzenreich verbreitet sind jene ätherischen Öle, welche diese Verbindungen enthalten. Unmöglich ist es den genetischen Zusammenhang aller dieser einzelnen Moleküle nachzuweisen, ja es ist nicht einmal wahrscheinlich, daß sie alle in direktem Zusammenhange miteinander stehen. Es läßt sich nicht verkennen, daß die olefinischen Terpene, wie das Myrcen, mit den olefinischen Alkoholen, Citronellol, Geraniol, Linalool, mit den olefinischen Aldehyden, Citronellal und Citral, und mit dem aliphatischen Keton Methylheptenon nahe verwandt sind, daß ihre Entstehung in der Pflanze entweder auf dasselbe oder ähnliches Ausgangsmaterial zurückzuführen ist oder aber, daß sie teilweise auseinander entstehen können. Sicher ist das letztere beim Geraniol, Linalool, Citral und Methylheptenon der Fall. Schwerer ist schon der Übergang dieser Verbindungen und der hydrierten des Citronellols und Citronellals ineinander zu erklären. Hier ist es schon wahrscheinlicher, daß die beiden Gruppen aus Ausgangsverbindungen resultieren, die nahe verwandt sind. Alle übrigen sich in den ätherischen Ölen findenden aliphatischen Bestandteile sind mit Ausnahme des Methylonyl- und Methylheptylketons und einiger anderer auch nur in geringerer Menge vorhanden; ihr genetischer Zusammenhang mit den ungesättigten Verbindungen ist wahrscheinlich kein enger. Wir müssen aber ferner im Auge behalten, daß alle diese Moleküle auf die verschiedenste Weise in der Pflanze entstehen können. Die ätherischen Öle brauchen, wie CHARABOT nachgewiesen hat, nicht immer für das weitere Leben der Pflanze unnütz zu sein, sie können sehr wohl noch resorbiert werden und zum Aufbau von Pflanzenzellen Verwendung finden. Sicher ist dies bei den nunmehr zu besprechenden, in den Ölen sich findenden freien Säuren und den Estern der Fall. CHARABOT hat nachgewiesen, daß während der Vegetationszeit diese Verbindungen, aber auch Alkohole usw., als solche verschwinden und wieder auftreten können, so daß sie ev. zeitweise zum Aufbau anderer Moleküle Verwendung gefunden haben müssen.

e) Säuren der Methanreihe.

Unter den besprochenen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen waren sowohl gesättigte als auch ungesättigte. Vielfach verdanken Alkohole ihren Ursprung in der Pflanze sicherlich den Estern, indem sich letztere in Säure und Alkohol zerlegen. In der Tat nehmen wir fast bei jeder Destillation und Herstellung eines ätherischen Öles saure Reaktion des Destillates wahr; vielfach werden die Säuren, namentlich die niedrigen Glieder der Fettreihe, in den Destillationswässern gelöst