

184. Veilchenriechstoffe.

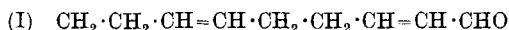
(14. Mitteilung¹⁾)

Zur Stereoisomerie von Hexen-(3)-ol-(1), Nonadien-(2,6)-al-(1) und Nonadien-(2,6)-ol-(1)

von L. Ruzicka, H. Schinz und B.-P. Susz²⁾.

(11. IX. 44.)

Nonadienal. Das von uns in einer früheren Mitteilung³⁾ beschriebene synthetische Nonadien-(2,6)-al-(1) (I) stimmte nach Schmelzpunkt und Mischprobe der Semicarbazone mit dem natürlichen Veilchenblätteraldehyd⁴⁾ überein.



Die Frage musste jedoch offen gelassen werden, ob die beiden Aldehyde sich nicht vielleicht durch Stereoisomerie an der einen oder andern der beiden Doppelbindungen unterscheiden und nur zufällig Semicarbazone von annähernd übereinstimmenden Schmelzpunkten liefern. Eine Wiederholung der Synthese in etwas grösserem Masstab ermöglichte uns eine bessere Reinigung und damit einen genaueren Vergleich mit dem Naturprodukt. Es wurden geringe, aber doch deutliche Unterschiede festgestellt, die mit Bestimmtheit auf sterische Verschiedenheit schliessen lassen:

1. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons des natürlichen Aldehyds liegt konstant bei 157—158°, während derjenige des synthetischen Produkts bis auf 162—164° gesteigert werden konnte⁵⁾.

2. Die Pikrate der Aminoguanidin-Verbindungen der beiden Aldehyde zeigen zwar nahe beieinander liegende Schmelzpunkte (nat. 189—190°, synth. 192—193°), das Pikrat aus dem Naturprodukt ist jedoch wesentlich leichter löslich⁶⁾.

¹⁾ 13. Mitt., Helv. **25**, 760 (1942).

²⁾ Der letztgenannte Autor bestimmte das *Raman*-Spektrum der Hexenole. Die Messungen wurden im Laboratorium für technische, theoretische und Elektrochemie der Universität Genf (Leitung Prof. E. Briner) durchgeführt.

³⁾ Helv. **17**, 1602 (1934).

⁴⁾ Helv. **17**, 1592 (1934). Später konnten wir diesen Aldehyd auch aus käuflichem Veilchenblütenöl isolieren, Helv. **25**, 760 (1942).

⁵⁾ Daneben werden tiefer schmelzende und auch amorphe Semicarbazonanteile gewonnen. Der synthetische Aldehyd ist immer mit dem isomeren Nonadien-(2,7)-al-(1) vermischt, das sich aus dem 1-Chlor-hexen-(4) bildet, welches bei der Chlorierung des Hexen-(3)-ol-(1) in saurem Medium unter teilweise stattfindender Verschiebung der Doppelbindung entsteht. Helv. **17**, 1606 (1934).

⁶⁾ Sowohl die Semicarbazone wie auch die Pikrate der Aminoguanidin-Verbindungen ergeben bei der Mischprobe eine etwas undeutliche Schmelzpunktserniedrigung von 1—2°.

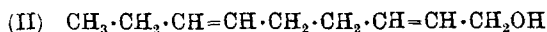
3. Der natürliche Aldehyd riecht milder (weniger scharf) als der synthetische.

4. Die Refraktionswerte weisen einen ausserhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegenden Unterschied auf (Tab. a)¹⁾.

Tabelle a.

Verb. I	d_4^{24}	n_D^{24}	M_D gef.	EM_D
natürlich	0,8658	1,4700	44,50	+1,66
synthetisch.	0,8646	1,4642	44,07	+1,23

Nonadienol. Darauf haben wir den Vergleich auch auf die entsprechenden Alkohole ausgedehnt. Nonadien-(2,6)-ol-(1) (II) kommt im Veilchenblätteröl²⁾ und Veilchenblütenöl³⁾ in geringer Menge vor⁴⁾.



Geruchlich unterscheidet sich der natürliche Alkohol von unserem synthetisch erhaltenen Präparat⁵⁾ durch eine von jeder Schärfe freie Nuance. Für die Synthese hatten wir ein künstlich durch Reduktion von Sorbinsäure-ester hergestelltes Hexen-(3)-ol-(1) als Ausgangsmaterial verwendet.

Wir verschafften uns ein weiteres Vergleichspräparat von Nonadienol, indem wir den Synthesegang wiederholten, dabei jedoch diesmal von natürlichem Hexenol ausgingen, das bei der Verseifung der Nachläufe von japanischem Pfefferminzöl gewonnen wird. Diese Variante ist inzwischen auch von *S. Takei*⁶⁾ und Mitarbeitern ausgeführt worden. Das auf diese Weise erhaltene Nonadienol scheint mit dem aus Veilchenblätteröl isolierten Alkohol identisch zu sein. Es weist wie dieses einen zwar kräftigen, jedoch milden und ausgeglichenen Geruch auf; die Allophanate der beiden Substanzen

¹⁾ Die natürliche Verbindung war über das Semicarbazon, die synthetische über das Pikrat der Aminoguanidin-Verbindung gereinigt. Die Spaltung des Semicarbazons wie auch der Aminoguanidin-Verbindung erfolgt am vorteilhaftesten durch Verdrängen mit Formaldehyd. Die so gewonnenen Aldehyde zeigen die gleichen physikalischen Daten wie die früher durch saure Spaltung erhaltenen. In der Tabelle a sind die Daten des synthetischen Aldehyds auf die Temperatur von 24° umgerechnet.

²⁾ Helv. 18, 384 (1935).

³⁾ Helv. 25, 760 (1942). Im Blütenöl wurde es nur nach vorhergehender Oxydation mit Chromtrioxyd als Nonadienal-semicarbazon nachgewiesen.

⁴⁾ Neuerdings geben *Takei* und Mitarbeiter an, Nonadienol in bedeutenden Mengen in den Gurken aufgefunden zu haben. Sie schlugen deshalb für diesen Alkohol die Bezeichnung „Gurkenalkohol“ vor, C. 1939, II. 3705. Wir möchten der älteren Benennung „Veilchenalkohol“ den Vorzug geben.

⁵⁾ Helv. 17, 1602 (1934).

⁶⁾ *S. Takei, Y. Sakato, M. Ono und Y. Kuroiwa*, C. 1938, II, 3696.

ergeben bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung und ihre relative Beständigkeit ist gleich (Tabelle b).

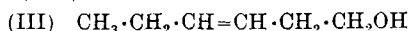
Tabelle b.

Nonadienol	Geruch	d_4^{25}	n_D^{25}	Allophanat Smp.	Allophanat relat. Beständigkeit
1. synth. aus synth.Hexenol	relat. schärfer	0,8604	1,4598	145—148° noch nicht konst.	sehr beständig
2. synth. aus nat. Hexenol	relat. milder	0,8622	1,4631	134—135° konstant	weniger beständig
3. aus Veilchenblättern	relat. milder	— ¹⁾	— ¹⁾	128,5—129,5° noch nicht ganz konstant	weniger beständig

Die Nonadienole 1 und 2 sind auf Grund ihrer Entstehungsweise an der $\Delta^{2,3}$ sterisch identisch, und zwar besitzen sie nach *B. Grédy*²⁾ trans-Form. Diese Autorin konnte mit Hilfe des *Raman*-Spektrums zeigen, dass Octen-(2)-ol-(1), welches durch Umsetzung von n-Amylmagnesiumbromid mit Acrolein und nachfolgende Umlagerung des entstandenen Vinylcarbinols erhalten worden war, trans-Form besitzt. Die für die Äthylenbindung charakteristische Linie zeigt die Frequenz 1674 cm^{-1} . Die cis-Verbindung erhält man durch partielle katalytische Hydrierung des entsprechenden Acetylen-Alkohols mit kolloidalem Palladium³⁾. Die für die Doppelbindung charakteristische *Raman*-Linie liegt für die cis-Verbindung bei einer Frequenz von 1657 cm^{-1} .

Die Verschiedenheit der Nonadienole 1 und 2 muss also durch Stereoisomerie an der $\Delta^{6,7}$ bedingt sein, d. h. das natürliche und das synthetische Hexen-(3)-ol-(1) müssen stereoisomer sein.

Hexen-(3)-ol-(1). Tatsächlich unterscheiden sich auch die beiden Hexenole (III)



deutlich im Geruch. Die synthetische Verbindung riecht schärfer und zeigt nicht den eigentlichen Duft grüner Blätter, der für das natürliche Hexenol charakteristisch ist. Die Allophanate besitzen verschiedene Schmelzpunkte und geben bei der Mischprobe eine Schmelz-

¹⁾ Die in *Helv.* **18**, 389 (1935) angegebenen anormal hohen Werte für Dichte und Refraktion sind durch eine Verunreinigung bedingt.

²⁾ *Bl.* [5] **3**, 1101 (1936).

³⁾ *Grédy*, l. c. und *Bourguet*, *Bl.* [4] **45**, 1067 (1929). Es ist schade, dass *B. Grédy* die Messungen nicht an besser gereinigtem Material vorgenommen hat. Die Alkohole wurden nie über krystallisierte Derivate gereinigt.

punktserniedrigung. Über die Frage, welcher der beiden Verbindungen die cis- und welcher die trans-Form zukomme, besteht in der Literatur eine Meinungsverschiedenheit. *Takei* und Mitarbeiter¹⁾ glauben für das natürliche Hexenol trans-Form annehmen zu dürfen, während *M. Stoll* und *A. Rouvé*²⁾ ihm im Gegenteil cis-Form zuschreiben.

Für aliphatische Stereoisomere sind keine grossen Unterschiede in den physikalischen Daten zu erwarten. Die sorgfältig über die Allophanate gereinigten Hexenole zeigten in Dichte und Refraktion nur geringe, beinahe innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Abweichungen. Der Siedepunkt lag jedoch bei der synthetischen Verbindung deutlich 1—1,5° höher (Tab. c), was für das Vorliegen des trans-Isomeren spricht. Damit in Übereinstimmung steht auch die ausserordentliche Beständigkeit des aus dem synthetischen Hexenol erhaltenen Nonadienol-allophanates³⁾.

Tabelle c.

Hexenol	Allophanat	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	Sdp. (12 mm)
1. aus Pfefferminzöl .	139—140°	0,8495	1,4380	30,92	58—58,5°
2. durch Reduktion von Sorbinester .	143—144°	0,8480	1,4376	30,95	59—60°

Die Mischprobe der Allophanate 1 und 2 schmilzt bei 134—138°.

Den sichersten Beweis dafür, dass dem natürlichen Hexenol die cis-, dem synthetischen die trans-Form zukommt, lieferte uns schliesslich die Bestimmung des *Raman*-Spektrums.

Die für die Doppelbindung charakteristische Linie liegt beim natürlichen Hexenol bei einer Frequenz von 1655 cm⁻¹, beim synthetischen dagegen bei einer solchen von 1670 cm⁻¹; das erstere besitzt somit cis- und das letztere trans-Form, da ganz allgemein beim Übergang von cis- zu trans-Isomeren eine Verschiebung der für die Äthylenbindung charakteristischen Linie in Richtung der hohen Frequenzen stattfindet. Im synthetischen Produkt lässt sich keine Spur einer bei einer Frequenz von ungefähr 1660 cm⁻¹ liegenden Linie feststellen; es kann daher keine nennenswerten Beimengungen des cis-Isomeren enthalten.

Was die Lage der Linien selbst, sowie den Betrag der Verschiebung um ungefähr 15 Einheiten beim Übergang von cis zu

¹⁾ B. 68, 953 (1935), B. 73, 950 (1940).

²⁾ Helv. 21, 1542 (1938); B. 73, 1358 (1940).

³⁾ Wir beobachteten, dass ein 5 Jahre altes Allophanatpräparat des Geraniols (trans) noch vollständig farblos war und den unveränderten Schmelzpunkt aufwies, während ein Allophanatpräparat von Nerol (cis) nach 2 Jahren sich stark verfärbt hatte.

trans betrifft, können wir Folgendes sagen. Wir haben in der Literatur keine Angaben über *Raman*-Spektren β, γ -ungesättigter Alkohole finden können. Da jedoch die Gruppen $-\text{CH}_2\text{OH}$ und $-\text{CH}_3$ auf den *Raman*-Effekt den gleichen Einfluss ausüben¹⁾, müssen β, γ -ungesättigte Alkohole die gleichen *Raman*-Linien aufweisen, wie die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Beim Hexen-(3) liegt die für die Doppelbindung charakteristische Linie für die cis-Form bei einer Frequenz von 1654 cm^{-1} , für das trans-Isomere bei einer solchen von 1670 cm^{-1} ²⁾. Die absolute Lage der an unseren Hexenolen beobachteten Linien, wie auch die Frequenzdifferenz von cis- und trans-Form, stimmen also genau mit den für Hexen-(3) gemachten Angaben überein.

Ausserdem haben wir noch eine Verschiebung einer starken Linie mit einer Frequenz von 1267 cm^{-1} beim natürlichen Hexenol nach einer solchen von 1293 cm^{-1} beim synthetischen Produkt beobachtet, was in bezug auf die sterische Zugehörigkeit der beiden Verbindungen zum gleichen Schluss führt.

Zusammenfassung.

Da das natürliche Hexen-3-ol-(1) cis- und das synthetische trans-Form besitzt, müssen den verschiedenen Nonadienolen (Tab. b) folgende sterische Formen zukommen:

1. synthetisch aus synthetischem Hexenol $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ trans;
2. synthetisch aus natürlichem Hexenol $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ cis;
3. isoliert aus Veilchenblättern $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ cis.

Was die Aldehyde betrifft, kommt dem synthetischen Produkt aus synthetischem Hexenol wohl ebenfalls trans-trans-Form zu wie dem entsprechenden Alkohol, da nicht anzunehmen ist, dass bei der Oxydation mit Chromtrioxyd eine Umwandlung in die cis-Form an der einen oder andern der beiden Doppelbindungen stattfindet. Der natürliche Aldehyd wird wahrscheinlich $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ cis-Form besitzen.

Die Derivate unserer Präparate zeigen gegenüber den Angaben von *Takei* und Mitarbeitern oft gewisse Abweichungen³⁾. So geben die japanischen Autoren den Schmelzpunkt des Allophanats von natürlichem Hexenol zu 146° , denjenigen der Nonadienole 2 und 3 (Tab. b) zu 140° an. Bei einigen Verbindungen sind wir erst nach längerem Umkrystallisieren zum konstanten Schmelzpunkt gelangt, bei andern konnten wir wegen des wenigen vorhandenen Materials absolute Konstanz überhaupt nicht erreichen. Diese Präparate stellen wahrscheinlich sterisch nicht ganz einheitliche Formen dar.

Im experimentellen Teil sind noch einige weitere, hier nicht erwähnte krystallisierte Derivate der besprochenen Substanzen beschrieben.

Der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ *Bourguet*, C. r. **194**, 1736 (1932); *Grédy*, Bl. [5] **2**, 1029 (1935).

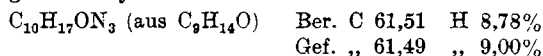
²⁾ *Grédy*, Bl. [5] **4**, 415 (1937). Auch für Nonen-(3) liegen die für die Doppelbindung charakteristischen *Raman*-Linien bei 1654 cm^{-1} für die cis- und bei 1670 cm^{-1} für die trans-Verbindung.

³⁾ Unsere Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Experimenteller Teil¹⁾.

Nonadienal aus synthetischem Hexenol.

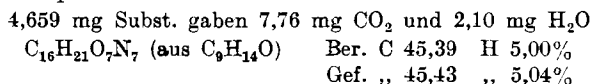
Oxydation des synthetischen Nonadienols. Zur Überführung in den Aldehyd wird das aus synthetischem Hexenol gewonnene Nonadienol (über dieses siehe weiter unten) zweckmässig mit Chromsäure-Eisessig in der Kälte oxydiert (früher durch Erwärmen in schwefelsaurer Lösung²⁾). Aus 4,5 g Nonadienol wurden 3,3 g neutrale Oxydationsprodukte vom Sdp. 85—90° (12 mm) erhalten, welche 1,1 g Semicarbazon vom Smp. ca. 155—157°, 0,9 g vom Smp. 140—145° und 1,1 g noch tiefer schmelzende und z. T. amorphe Anteile lieferten; daneben wurden aus diesen Neutralteilen 0,5 g unverändertes Nonadienol regeneriert. Die höchstschmelzenden Semicarbazon-Anteile schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 156—158°.



Mit dem Semicarbazon aus natürlichem Aldehyd vom Smp. 155—157° wurde ein etwas unscharfer Mischschmelzpunkt von 153—155° beobachtet. Durch zweimaliges Umkrystallisieren des bei 156—157° schmelzenden Präparats aus Methanol wird der konstante Smp. 162—164° erreicht.

Versuche, die Oxydation auf katalytischem Wege mit Silberoxyd³⁾ bei 20—50 mm Sauerstoffdruck zu bewerkstelligen, ergaben keine befriedigenden Resultate.

Reinigung des Nonadienals. Die bei einer Oxydation von 5,8 g Nonadienol mit Chromsäure erhaltenen 4,2 g Neutralanteile vom Sdp. 85—90° (12 mm) wurden mit wässrig-methylalkoholischer Lösung von Aminoguanidin-hydrochlorid unter Umschütteln 10 Minuten am kochenden Wasserbad behandelt, darauf mit überschüssiger Kalilauge die Aminoguanidin-Verbindung abgeschieden und in Äther aufgenommen. Die schmierige Verbindung wurde in wässriger Suspension bei ca. 70° ins Pikrat übergeführt. Nach Filtration und Auswaschen mit Wasser und darauf Petroläther erhielt man 8,5 g Pikrat und aus dem Petrolätherfiltrat gewann man 0,8 g Nonadienol. Das Pikrat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Äthanol bei 191—192°; nach weiterer zweimaliger Reinigung aus dem gleichen Lösungsmittel erreichte man den konstanten Schmelzpunkt 192—193°.



8 g Pikrat wurden durch Erwärmen mit 500 cm³ 2-proz. Natronlauge sehr rasch gespalten. Die ausgefallene Aminoguanidin-Verbindung wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers durch Erwärmen mit überschüssiger 38-proz. Formalinlösung gespalten. Man erhielt 1,2 g Aldehyd vom Sdp. 85—87° (11 mm).

$$d_4^{20} = 0,8678; n_D^{20} = 1,4660; M_D \text{ für } \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O } \sqrt{2} \text{ ber.} = 42,84, \text{ gef.} = 44,04$$

Mit gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung wurden glänzende Blätter, jedoch in sehr geringer Ausbeute erhalten, so dass eine Reinigung über dieses Derivat nicht in Frage kommt. Das Phenylsemicarbazon war schmierig.

Natürliches Nonadienal aus Veilchenblättersöl.

Spaltung des Semicarbazons mit Formaldehyd. 4,7 g Semicarbazon vom Smp. 156—158° werden unter öfterm Umschütteln mit überschüssiger 38-proz. Formalinlösung am kochenden Wasserbad bis zur Verflüssigung erwärmt, was einige Minuten dauert. Nach Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf erhielt man 2,8 g Aldehyd vom Sdp. 88—90° (72 mm) entsprechend 85% der Theorie. $d_4^{27} = 0,8632$.

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

²⁾ Helv. 17, 1592 (1934).

³⁾ Moureu und Mignouac, C. r. 170, 258 (1920) und 171, 652 (1920).

Weitere Derivate. Die schmierige Aminoguanidin-Verbindung lieferte ein sofort in kanariengelben Nadeln ausfallendes Pikrat vom Smp. 189—190°. Bei weiterem Umkrystallisieren aus 60—70-proz. Alkohol stieg der Schmelzpunkt nicht mehr.

3,914 mg Subst. gaben 6,55 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O

C₁₆H₂₁O₇N₇ (aus C₉H₁₄O) Ber. C 45,39 H 5,00%
Gef. „ 45,67 „ 4,95%

Die Mischprobe mit dem viel schwerer löslichen Pikrat aus der Aminoguanidin-Verbindung des synthetischen Aldehyds vom Smp. 191—193° sintert von 180° an und schmilzt unscharf bei 187—192°.

Ferner konnte ein krystallisiertes Phenylsemicarbazon erhalten werden, das nach Reinigung aus Hexan-Pentan-Gemisch und darauf aus wässrigem Methanol scharf bei 99—100° schmolz. Es ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das einfache Semicarbazon.

Das p-Nitrophenylhydrazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 95—97°, das Thiosemicarbazon war schmierig.

Mit Natriumhydrogensulfatlösung wurden wie beim synthetischen Aldehyd Blätter in schlechter Ausbeute erhalten.

Nonadienol aus synthetischem Hexenol.

Das Nonadienol wurde auf die früher beschriebene Art¹⁾ aus synthetischem β,γ-Hexenol (dieses durch *Bouveault*-Reduktion aus Sorbinester gewonnen) dargestellt. Aus 28,9 g über das Benzoat gereinigtem Nonadienol erhielt man bei der fraktionierten Destillation im *Widmer*-Kolben (11 mm):

1) 87—91°, 2,7 g, 2) 91—95,5°, 6,0 g, 3) 95,5—100°, 18,3 g.

Fraktion 3 besteht aus primärem Nonadienol und zeigt $d_4^{25} = 0,8604$; $n_D^{25} = 1,4598$; M_D für C₉H₁₆O $[\bar{2}]$ ber. = 44,35, gef. = 44,57.

Die Fraktionen 1 und 2 enthalten noch grössere Mengen von nicht umlagertem sekundärem Carbinol.

Der mit ätherischer Cyansäurelösung erhaltene Allophanester ist leicht ätherlöslich. Das roh bei 135—139° schmelzende Derivat schmilzt nach viermaligem Umkrystallisieren teils aus Essigester-Cyclohexan, teils aus Essigester-Cyclohexan noch nicht ganz konstant bei 145—148°.

3,804 mg Subst. gaben 8,147 mg CO₂ und 2,71 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₃N₂ (aus C₉H₁₆O) Ber. C 58,39 H 8,02%
Gef. „ 58,45 „ 7,97%

Nach 8 Jahren war das Allophanat noch vollständig farblos und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt.

Das α-Naphthylurethan bildet leicht verfilzende Nadeln, die am besten aus einer stark eingeeengten Pentanlösung umkrystallisiert werden. Bei drei aufeinanderfolgenden Umkrystallisationen änderte sich der Schmelzpunkt wie folgt: 70—71°, 72—73°, 73—74°.

Synthetisches Nonadienol aus natürlichem Hexenol.

Das zur Synthese verwendete Hexenol wurde nach *Walbaum*²⁾ durch Verseifen der Nachläufe von japanischem Pfeffermünzöl gewonnen. Das über das Benzoat gereinigte Nonadienol wurde fraktioniert destilliert. Die höher siedenden Anteile, Sdp. 96—100°

¹⁾ Helv. 17, 1592 (1934).

²⁾ J. pr. [2] 96, 245 (1917).

(11 mm), deren Geruch demjenigen des natürlichen Nonadienols aus Veilchenblätteröl sehr nahe kam, zeigten $d_4^{25} = 0,8622$; $n_D^{25} = 1,4631$; M_D für $C_9H_{16}O$ $[\bar{2}]$ ber. = 44,35, gef. = 44,75.

Das Allophanat schmolz roh bei 120—125°. Nach Umkrystallisieren, zuerst aus Essigester-Benzin und darauf mehrmals aus wässerigem Aceton wurde der konstante Smp. 134—135° erreicht. Zur Analyse wurde es nochmals aus Essigester gereinigt, woraus es in zu Rosetten gruppierten Nadeln krystallisierte.

4,588 mg Subst. gaben 9,835 mg CO_2 und 3,30 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3N_2$	Ber. C 58,39	H 8,02%
Gef. „	58,50	„ 8,05%

Nach 1½ Jahren hatte sich das Allophanat stark gebräunt und der Schmelzpunkt war gesunken.

Natürliches Nonadienol aus Veilchenblätteröl.

Das aus einer nicht analysenreinen Fraktion erhaltene Allophanat schmolz roh bei 120—123°. Durch fünfmal Umkrystallisieren aus Essigester-Benzin und darauf zweimal aus wässerigem Aceton wurde der noch nicht ganz konstante Smp. 128,5—129,5° erreicht.

3,800 mg Subst. gaben 8,16 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3N_2$	Ber. C 58,39	H 8,02%
Gef. „	58,60	„ 7,95%

Die Mischprobe mit dem Allophanat (Smp. 134—135°) des synthetischen Nonadienols aus natürlichem Hexenol schmolz bei 129—133°. Nach 1½ Jahren hatte sich auch dieses Allophanat braun verfärbt.

Natürliches Hexenol aus japanischem Pfeffermünzöl.

Das nach den Angaben von *Walbaum*¹⁾ aus den Nachläufen von japanischem Pfeffermünzöl gewonnene Produkt wurde durch fraktionierte Destillation mit einer *Widmer*-Kolonne gereinigt. Zur Synthese des Nonadienols wurde das bei 58—59° (12 mm) siedende, schon sehr reine Produkt verwendet. Zur Bestimmung der Daten und des *Raman*-Spektrums wurde das Hexenol über das Allophanat gereinigt. Aus 10 g erhielt man bei 24-stündigem Stehenlassen mit überschüssiger Cyansäurelösung bei der Aufarbeitung und nach Umkrystallisieren aus Benzol 13,9 g Allophanat vom Smp. 139—140°. Aus den Mutterlaugen wurden 2,4 g dickflüssiges, in Petroläther unlösliches, grösstenteil aus Urethan bestehendes Produkt gewonnen. Ferner konnte man 0,5 g unveränderten Alkohol (Petroläther-löslich) zurückgewinnen. Das bei 139—140° schmelzende Allophanat änderte bei weiterem Umkrystallisieren des Schmelzpunkt nicht mehr.

3,999 mg Subst. gaben 7,60 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O

$C_8H_{14}O_3N_2$ (aus $C_6H_{12}O$)	Ber. C 51,60	H 7,58%
Gef. „	51,86	„ 7,56%

Zur Spaltung wurden 13,5 g Allophanat mit 150 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 5 Minuten war alles in Lösung gegangen und kurz darauf schied sich eine Ölschicht ab. Das Reaktionsgemisch war stark braun gefärbt. Das Hexenol wurde in Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die Spaltung ist praktisch quantitativ. Nach zweimaliger sorgfältiger Destillation im *Widmer*-Kolben lag der Siedepunkt bei 58—58,5° (12 mm).

$c_4^{20} = 0,8495$; $n_D^{20} = 1,4380$; M_D für $C_8H_{12}O$ $[\bar{1}]$ ber. = 30,96, gef. = 30,92.

¹⁾ l. c.

Synthetisches Hexenol.

Aus 10 g synthetischem Hexenol erhielten wir 12,8 g Allophanat I vom Smp. 143—144° (145° klar) und daneben 2 g eines bei 133—135° schmelzenden Präparates II, dessen Analyse auf die gleiche Formel stimmte, und das vielleicht das Allophanat des bei der Reduktion als Nebenprodukt zu erwartenden γ,δ -Hexenols darstellen dürfte.

I. 3,840 mg Subst. gaben 7,293 mg CO₂ und 2,558 mg H₂O
 II. 3,810 mg Subst. gaben 7,213 mg CO₂ und 2,603 mg H₂O

C₈H₁₄O₃N₂ Ber. C 51,60 H 7,58%
 Gef. „ 51,83; 51,66 „ 7,45; 7,65%

Das Präparat I vom Smp. 143—144° gibt mit dem bei 139—140° schmelzenden Allophanester des natürlichen Hexenols einen bei 134—138° liegenden Mischschmelzpunkt.

Zur Bestimmung der physikalischen Daten und des *Raman*-Spektrums wurde das Präparat I gespalten. Bei der Behandlung mit Lauge trat hier keine Färbung auf (Zeichen der grösseren Stabilität des synthetischen Hexenols). Auch war hier in keinem Augenblick alles gelöst. Nach zweimaliger sorgfältiger Destillation (unter den genau gleichen Bedingungen wie beim natürlichen Hexenol) lag der Siedepunkt bei 58,5—60° (12 mm).

$d_4^{20} = 0,8480$; $n_D^{20} = 1,4376$; M_D für C₈H₁₂O $[\eta]$ ber. = 30,96, gef. = 30,95.

Andere Derivate. Das α -Naphthyl-urethan des synthetischen Hexenols schmolz nach Reinigung aus Cyclohexan bei 61—63°.

3,264 mg Subst. gaben 9,07 mg CO₂ und 2,07 mg H₂O

C₁₇H₁₉O₂N Ber. C 75,81 H 7,11%
 Gef. „ 75,83 „ 7,10%

Der durch Erhitzen des Hexenols mit der dreifachen Menge frisch destillierter Brenztraubensäure auf 100—120° (3 Stunden, CO₂-Strom) erhaltene Brenztraubensäure-ester siedete bei 97—98° (12 mm). Er gab ein Semicarbazon, das nach dreimaligem abwechselungsweisem Umkrystallisieren aus Benzol und wässrigem Methylalkohol den konstanten Smp. 137—139° zeigte. Das p-Nitrophenylhydrazon bildet gelbe Nadeln, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol bei 117—118° konstant schmolzen.

Der Anthrachinon- β -carbonester und das Diphenylurethan waren schmierig.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren Dr. Furter und Dr. Gysel ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
 Laboratoire de Chimie technique, théorique,
 et d'Electrochimie de l'Université de Genève.