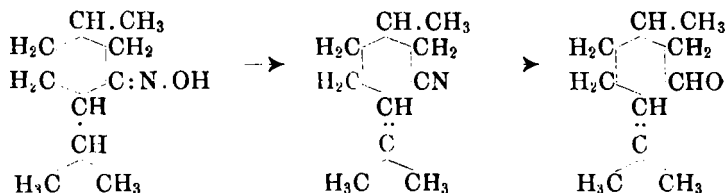
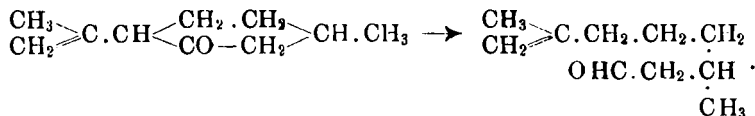


wandlung einen dem natürlichen Citronellal isomeren Aldehyd von sehr ähnlichen Eigenschaften liefert, der aber nicht identisch mit demselben ist:



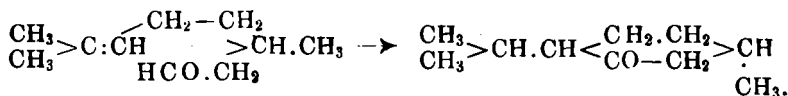
Die der Citronellasäure entsprechende, aber nicht mit ihr identische Menthonensäure liefert ebenfalls bei der Oxydation β -Methyladipinsäure und Aceton.

Im Jahre 1899 hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Roeder¹⁾ festgestellt, dass das bei der Condensation von Citronellal mit Essigsäureanhydrid entstehende Isopulegol resp. Isopulegon von Tiemann und Schmidt²⁾ folgende Constitution besitzt:



Damals wurde darauf hingewiesen, dass man eventuell aus der Constitution des Isopulegons einen Schluss rückwärts auf diejenige des Citronellals ziehen könne. Denn es sei nicht wahrscheinlich, dass sich die doppelte Bindung vor dieser Condensation umlagere.

Im vorigen Jahre hat Bouveault³⁾ von Neuem die Formel des Citronellals discutirt. Er wies nach, dass das sogenannte *l*-Citronellol des Rosenöls nicht der dem *l*-Citronellal entsprechende Alkohol ist, sondern einem neuen, dem Citronellal isomeren Aldehyd angehöre. Diese Rhodinal benannte Verbindung liefert bei der Oxydation ebenfalls Aceton und β -Methyladipinsäure wie das Citronellal, geht aber bei der Condensation mit Essigsäureanhydrid nicht in Isopulegon, sondern in Menthon über. Dem Rhodinal muss daher nach diesem Forscher die bisher dem Citronellal zugeschriebene Formel ertheilt werden:



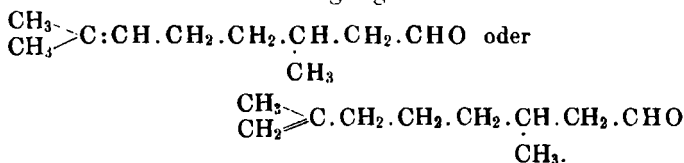
Rhodinal und Menthocitronellal von Wallach sollten daher eigentlich identisch sein.

¹⁾ Harries Roeder, diese Berichte 32, 3357 [1899].

²⁾ Tiemann und Schmidt, diese Berichte 30, 22 [1897].

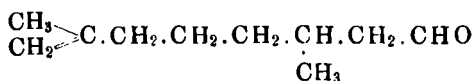
³⁾ Bull. l. soc. chim. [3] 23, 458 und 463 [1900].

Aus den citirten Arbeiten ergibt sich, dass man aus den Ergebnissen der Oxydation mit wässriger Kaliumpermanganat-Lösung allein nicht mit Sicherheit schliessen kann, ob die doppelte Bindung im Sinne einer der beiden Formeln gelagert sei:



Denn auch Pulegon und Isopulegon ¹⁾, die nachweislich die doppelte Bindung in verschiedener Stellung besitzen, geben bei der Oxydation dieselben Producte, Aceton und β -Methyladipinsäure.

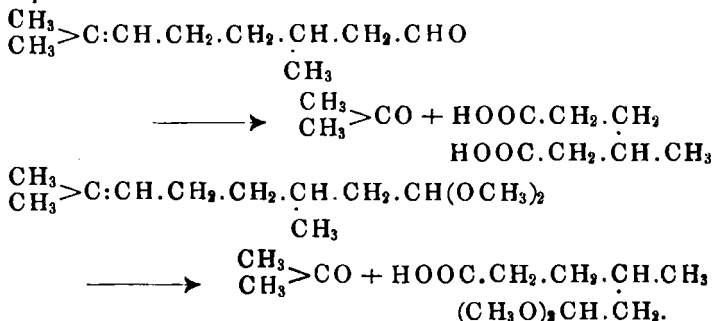
Indessen ist eine Anzahl Chemiker bisher durchaus abgeneigt, die alte Tiemann-Semmler'sche Citronellalformel aufzugeben. Wir waren daher genöthigt, durch frühere Untersuchungen auf dieses Gebiet ²⁾ geführt, noch einmal auf oxydativem Wege die Constitution des Citronellals nachzuprüfen. Wir sind dabei, wie wir es nicht anders erwarteten, zu Ergebnissen gelangt, die es wahrscheinlich machen, dass der Hauptbestandtheil des käuflichen Citronellals aus einem Aldehyd der Formel



besteht.

Ermittelung der Lage der doppelten Bindung.

In einem der vorigen Hefte ³⁾ haben wir mitgetheilt, dass man aus Citronellaldimethylacetal mit wässriger Permanganat-Lösung, analog wie Tiemann und Schmidt ⁴⁾ aus Citronellal selbst Aceton und β -Methyladipinsäure gewonnen haben, unter Erhaltung der Aldehydgruppe Aceton und das Dimethylacetal des Halbaldehyds der β -Methyladipinsäure darstellen kann:

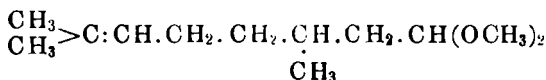


¹⁾ Tiemann und Schmidt, diese Berichte 30, 22 [1877].

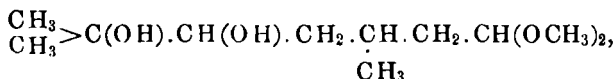
²⁾ l. c. ³⁾ Diese Berichte 34, 1498 [1901].

⁴⁾ l. c.

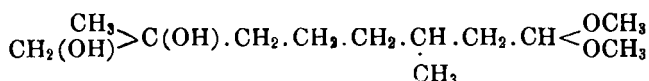
Die Ausbeute beträgt etwa 50 — 60 pCt. Wir erwähnten am Schluss unserer Arbeit eine Verbindung der Formel eines Glykols des Citronellalacetals, $C_{10}H_{18}(OH)_2(OCH_3)_2$, die bei derartiger Oxydation etwa zu 30 — 40 pCt. entsteht. Dieses Product diene als Ausgangsmaterial für den zu führenden] Beweis. Wenn das Glykol aus einem Citronellalacetal der Formel



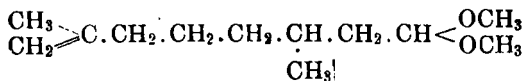
entstanden wäre, so müsste es die Zusammensetzung besitzen



dann aber bei weiterer Oxydation in den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure, resp. dessen Acetal, und Aceton zerfallen. Dieser Zerfall konnte nun nicht beobachtet werden. Gegen Permanganat ist das Glykol äusserst stabil, bei der Behandlung mit Chromsäure und Eisessig liefert es aber eine Reihe neuer Producte, deren Entstehung besser mit der Formel



in Einklang zu bringen ist. Wir schliessen deshalb hieraus, dass das Glykol das directe Oxydationsproduct eines Citronellalacetals der Formel



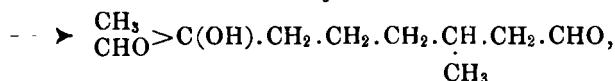
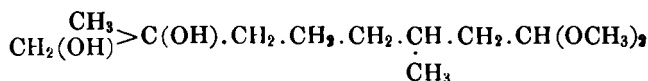
darstellt. Für diese Auffassung können wir noch einen weiteren wichtigen Umstand ins Feld führen. Während nämlich bei der Oxydation mit wässrigem Permanganat die Ausbeute an Glykol nur höchstens 40 pCt. erreicht und diejenige der anderen Oxydationsproducte, welche den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure als Hauptantheil enthalten, 50—60 pCt. beträgt, wird das Verhältniss ein ganz anderes, wenn man mit Permanganat nicht in wässriger, sondern in Acetonlösung nach Sachs¹⁾ arbeitet. Hier entstehen ca. 80 pCt. Glykolacetal, und die anderen Oxydationsproducte werden fast ganz zurückgedrängt. Wir erklären diese Erscheinung so, dass die bei der Oxydation mit Permanganat in wässriger Lösung entstehende Kalilauge im Augenblick der Oxydation die doppelte Bindung verschiebt, während bei der Oxydation in Aceton die Wirkung der Kalilauge gemildert und eine Umlagerung verhütet wird. Es sei hier bemerkt,

¹⁾ Diese Berichte 34, 500 [1901].

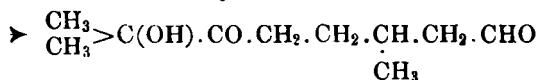
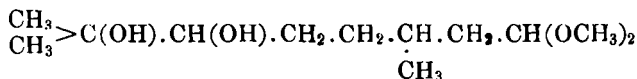
dass Citronellalacetal beim Schütteln mit Alkali allein unverändert bleibt.

Das Dioxydihydrocitronellalacetal wurde dann mit Chromsäure und Eisessig weiter oxydirt. Hierbei entstehen hauptsächlich zwei Verbindungen, die durch fractionirte Destillation im Vacuum getrennt werden konnten. Die eine siedet bei ca. 115—118° unter 16—17 mm Druck, reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen und hat die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$, die andere siedet bei ca. 138—140° unter 10 mm Druck, reducirt Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur und besitzt die empirische Formel $C_{10}H_{18}O_3$.

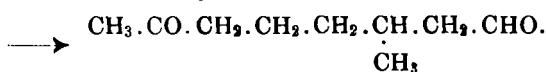
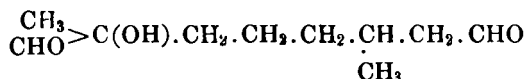
Beide sind freie Aldehyde, nicht etwa Lactone, und haben die Acetalgruppen bei der Oxydation verloren. Es ist eine schon bekannte Thatsache, dass Acetale bei mässiger Oxydation in saurer Lösung die Acetalgruppe verlieren. Die Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ ist wohl als das erste Oxydationsproduct des Glykols zu betrachten. Ueber die Constitution dieses Körpers kann man noch im Zweifel sein, da wir dieselbe nicht direct bewiesen haben. Es können Verbindungen $C_{10}H_{18}O_3$ von ähnlichen Eigenschaften sich sowohl aus



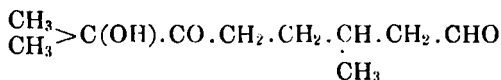
als auch aus



ableiten lassen. Allerdings spricht der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt mehr für einen Dialdehyd als für einen Oxyketonaldehyd. Dagegen ist die Entstehung des anderen Körpers $C_9H_{16}O_2$ nur eindeutig zu erklären, da er ein Ketoaldehyd ist, jedenfalls entstanden durch weitergehende Oxydation des zunächst gebildeten Productes $C_{10}H_{18}O_3$ unter Eliminirung eines Kohlenstoffatoms. Die Aldehyde scheinen auch thatsächlich in solch nahem Zusammenhang zu stehen, wie sich aus dem experimentellen Theil ergibt:

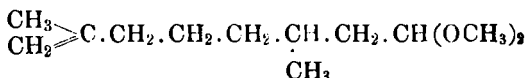


Die Verbindung

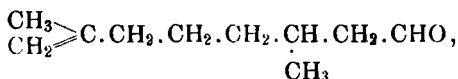


kann bei weiterer Oxydation unmöglich in einen Ketoaldehyd $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ übergehen, sondern muss, wie bereits auseinandergesetzt wurde, in Aceton und den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure zerfallen. Von letzterem Product, sowie auch von der β -Methyladipinsäure selbst wurden indessen nur geringe Mengen in den Mutterlaugen gefunden.

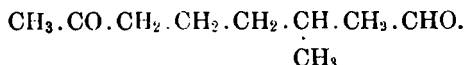
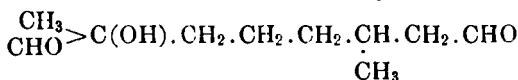
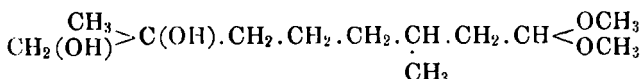
Das Citronellalacetal besitzt demnach die Constitution



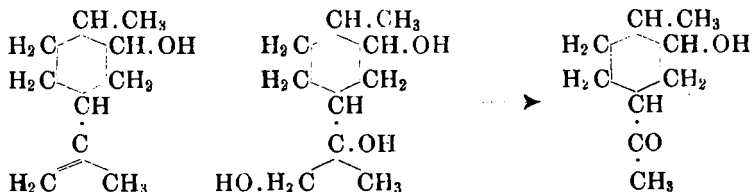
und das Citronellal selbst die Formel



da man bei der Acetalisirung keine Umlagerung der Doppelbindung anzunehmen braucht. Die Oxydationsproducte erklären sich daher folgendermaassen:



Der von uns ausgeführte Abbau des Citronellals bietet in gewissem Maasse ein Analogon zu den grundlegenden Untersuchungen von Tiemann und Semmler¹⁾, welche Dihydrocarveol oxydirten:



und auf diesem Wege die für die Chemie der cyclischen Terpene so wichtige Frage nach der Lage der doppelten Bindung im Dihydrocarveol entschieden. Indessen heben wir hervor, dass es der Auffindung sehr verfeinerter Arbeitsmethoden und vor allem der Kenntniss der

¹⁾ Diese Berichte 28, 2141 [1895].

Eigenschaften der früher wenig bekannten aliphatischen Ketoaldehyde¹⁾ und Dialdehyde²⁾ bedurfte, um die Oxydation des Citronellals unter Erhaltung der Aldehydgruppe zu bewerkstelligen.

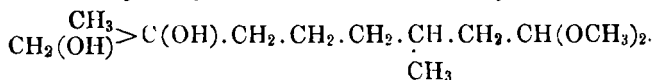
Experimenteller Theil.

Das zu unserer Untersuchung erforderliche Citronellalacetal wurde aus käuflichem Citronellal nach der Claisen'schen Methode³⁾ gewonnen, welches einmal im Vacuum in einer Kohlensäureatmosphäre fractionirt war und innerhalb 1—2 Grad übersiedete. Das so bereitete Citronellalacetal zeigte genau die früher beschriebenen Eigenschaften; es ist schwach optisch activ, und zwar dreht es bei 31° und Natriumlicht im 10-cm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichts um + 0.55°.

Ueber die Veränderungen, welche Citronellalacetal durch verdünnte Säuren erleidet, ebenso wie über das Hydrobromcitronellalacetal werden wir später berichten.

Oxydation des Citronellalacetals mit Permanganat in Acetonlösung.

Dioxy-dihydrocitronellal-dimethylacetal,



Zu je 10 g Citronellalacetal wurden unter gutem Rühren mit einer Turbine bei einer Temperatur von 20° aus einem Tropftrichter allmählich 10 g Kaliumpermanganat, welche in 10—20 ccm Wasser und 250—300 ccm Aceton gelöst waren, gegeben. Nach Verlauf von 1—2 Stunden ist die Lösung farblos. Der Manganschlamm wird gut abgesaugt und mit Aceton und heissem Wasser ausgewaschen, die vereinigten Laugen mit Kohlensäure gesättigt und im Vacuum bei 40—50° eingengt. Mit dem Wasser geht der grösste Theil des unangegriffenen Citronellalacetals über, während das mit Wasserdampf nicht flüchtige Glykolacetal als ölige Schicht auf dem Eindampfungsrückstand schwimmt. Dieser wird mehrfach mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt.

Das Glykolacetal siedet unter 9 mm Druck bei 151—153° und hat bei 11° das specifische Gewicht 1.0053. Es wird von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen, ist mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischbar und bildet bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Diese Berichte 31, 41 [1898].

²⁾ Diese Berichte 34, 1488 [1901].

³⁾ Diese Berichte 31, 1010 (1898).

ein zähflüssiges, farbloses Oel von schwachem Citronellalgeruch. Es reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Die Ausbeute beträgt 5–6 g. Oxydirt man aber das aus dem Vorlauf zurückgewonnene Citronellal wieder nach der gleichen Methode, so kann man die Ausbeute bis auf 80 pCt. steigern.

0.1522 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.1492 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 61.53, H 11.11.

Gef. » 61.43, » 10.89.

Löst man das Acetal in Wasser und kocht mit einem Tropfen Salzsäure aus, so scheidet sich der freie Dioxyaldehyd ab; derselbe siedet ungefähr bei $158\text{--}162^\circ$ unter 22–24 mm Druck, riecht etwas stechend und reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Erhitzen. Der Dioxyaldehyd ist zersetzlich.

Oxydation des Dioxy-dihydrocitronellal-dimethylacetals mit Chromsäure.

Wir haben gefunden, dass man verschiedene Resultate bei dieser Oxydation erhält, je nachdem die einem (I) oder drei Atomen (II) Sauerstoff entsprechenden Mengen Chromsäure angewendet werden. Im Fall I entsteht hauptsächlich die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, im Fall II $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Letztere scheint sich demnach auf Kosten der ersteren zu bilden.

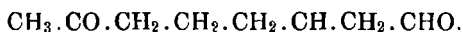
I. Zu einer Auflösung von 8.5 g krystallisirter Chromsäure in 300 ccm Eisessig werden 30 g Glykolacetal gegeben.

II. Zu einer Auflösung von 20 g Chromsäure in 500 g Eisessig werden 25 g Glykolacetal gegeben.

Die weitere Verarbeitung ist die gleiche. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich unter Abscheidung brauner amorpher Flocken und muss durch fließendes Wasser gekühlt werden. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, wird auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln 10 Minuten erhitzt, bis die braunen Flocken verschwunden sind und die rein grüne Farbe der Lösung das Ende der Reaction anzeigt. Darauf wird der überschüssige Eisessig im Vacuum bei $40\text{--}50^\circ$ Heiztemperatur abdestillirt und die zurückbleibende zähflüssige, dunkelgrüne Masse mit Aether mehrfach tüchtig durchgeknetet, wodurch die Chromsalze in eine pulvrige, leicht filtrirbare Form übergeführt werden. Die filtrirte ätherische Lösung wird zur Entfernung von Essigsäure und saurer Oxydationsproducte mit Calciumcarbonat und Wasser so lange durchgeschüttelt, bis die überstehende ätherische Flüssigkeit vollständig neutral reagirt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben 15–20 g eines angenehm aldehydartig riechenden Oelgemisches. Ein Verlust an der niedriger siedenden Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ ist nicht zu vermeiden, da sie sich mit dem Eisessig im Vacuum theilweise verflüchtigt und

aus dem Destillat sehr schwer zu isoliren ist. Das Oelgemisch wird im Vacuum fractionirt und siedet von ca. 100 — 150° unter 10 mm Druck. Wir zerlegten dasselbe zunächst in zwei Fractionen von 100 — 130° und von 130—150°. Ueber 150° siedende, dicke Rückstände, die namentlich bei Anwendung einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure reichlich sind, scheinen im Wesentlichen Polymerisationsproducte der Aldehyde zu enthalten.

Ketoaldehyd (3-Methyl-octanon-7-al),



Durch sorgfältiges Fractioniren des Oeles vom Sdp. 100 — 130° und Controlle der einzelnen Fractionen durch die Elementaranalyse stellten wir fest, dass ein bei 115 — 118° unter 16 — 17 mm Druck siedendes Liquidum die constante Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ hatte. Dasselbe ist ein dickliches, gelblich gefärbtes Oel, welches mit Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser unlöslich und mit Wasserdampf flüchtig ist. Die Verbindung riecht stechend bittermandelartig. Mit fuchsin-schwefliger Säure giebt sie die Aldehydreaction. Fehling'sche Lösung reducirt sie beim Erwärmen; von verdünnter Natronlauge wird sie nicht aufgenommen.

0.1353 g Sbst. (Sdp. 115 — 118° bei 18 mm Druck): 0.3462 g CO_2 , 0.1275 g H_2O . — 0.1013 g Sbst.: 0.2575 g CO_2 , 0.0962 g H_2O . — 0.1822 g Sbst. (Sdp. 115 — 117° bei 16 mm Druck): 0.4597 g CO_2 , 0.1702 g H_2O . — 0.1391 g Sbst. (Sdp. 116 — 118° bei 17 mm Druck): 0.3492 g CO_2 , 0.1332 g H_2O . — 0.1957 g Sbst. (Sdp. 115 — 118° bei 17 mm Druck): 0.4946 g CO_2 , 0.1831 g H_2O .

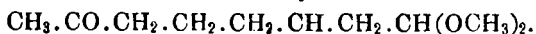
$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 69.23, H 10.25.

Gef. C 69.8, 69.34, 68.82, 68.48, 68.94.

» H 10.55, 10.63, 10.46, 10.72, 10.47.

Der Aldehyd liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin dickölige Hydrazone. Mit Semicarbazid reagirt er nach der Baeyer-Thiele'schen Methode unter Bildung eines Semicarbazons, welches, aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt, in weissen Blättern gewonnen werden kann, die bei 244 — 245° schmelzen. Nach der Analyse liegt ein Disemicarbazon vor.

Die über 118° bei 16 — 17 mm Druck aufgefangenen Fractionen zeigen bei der Analyse erheblich niedrigeren Kohlenstoffgehalt, welcher von 67—65 pCt. schwankt; es deutet dies auf das Vorhandensein eines Acetals des Ketoaldehyds hin:



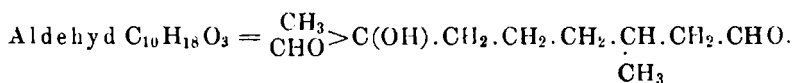
Eine Fraction, welche unter 14 mm Druck bei 130 — 135° sott und einen sehr angenehmen Geruch besass, ergab folgende Werthe:

0.1676 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.1550 g H₂O.

C₁₁H₂₂O₃. Ber. C 65.34, H 10.89.

Gef. » 65.45, » 10.38.

Dies Product lieferte mit essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein öliges Phenylhydrazon, röthete fuchsin-schweflige Säure erst nach einigem Stehen und charakterisirte sich dadurch als Acetal, dass es Fehling'sche Flüssigkeit beim Kochen direct nicht reducirte, stark aber nach dem Verseifen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Salzsäure, wobei der charakteristische Geruch des oben geschilderten Ketoaldehyds sich bemerkbar machte. Die Menge dieser Fraction ist nicht bedeutend.



Dieses Product ist leicht zu isoliren; es bildet den Hauptbestandtheil bei der Oxydation des Dioxydihydrocitronellalacetals mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure, ist in der Fraction 135—145° bei 10 mm Druck enthalten und lässt sich aus derselben durch einmaliges Destilliren rein darstellen. Der Aldehyd siedet dann bei 138—140° unter 10 mm Druck; er bildet ein dickes, farbloses Oel von angenehmem, aldehydischem Geruch. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar; Fehling'sche Lösung reducirt es stark, fuchsin-schweflige Säure röthet es sofort, durch Mineralsäuren und Alkalien wird es polymerisirt, resp. verharzt.

0.2089 g Sbst.: 0.4932 g CO₂, 0.1831 g H₂O. — 0.2508 g Sbst.: 0.5897 g CO₂, 0.2219 g H₂O. — 0.1646 g Sbst.: 0.3856 g CO₂, 0.1444 g H₂O.

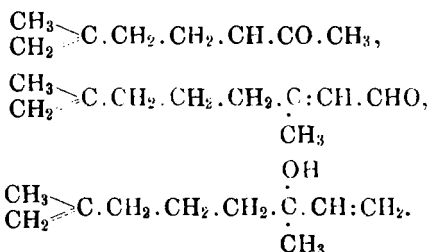
C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.51,

H 9.68.

Gef. » 64.39, 64.13, 64.09, » 9.74, 9.83, 9.75.

Phenylhydrazon und *p*-Bromphenylhydrazon des Aldehydes entstehen in essigsaurer Lösung sofort als dicke Oele, die ebenso wie das Semicarbazon nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Wir halten es nicht für ausgeschlossen, dass die natürlichen olefinischen Terpene, welche mit dem Citronellal in nahem Zusammenhang stehen, wie Methylheptenon, Citral, Linalool, in analoger Weise constituirt sind:



Da jedoch Unregelmässigkeiten auftreten können, zögern wir vorläufig, bis genaue Untersuchungen darüber angestellt sind, unsere beim Citronellal gemachten Befunde auf diese Verbindungen zu verallgemeinern.

Hrn. Dr. W. Haarmann, der die vorliegende Untersuchung controllirte und ergänzte, danken wir herzlichst.

455. C. Harries: Ueber das Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure.

[Eingegangen am 14. August 1901.]

(Vorläufige Mittheilung.)

Es ist eine dem Chemiker bekannte Erscheinung, dass Kautschuk-Stopfen und -Schläuche besonders durch unreine salpetrige Säuredämpfe stark angegriffen werden. Ueber die dabei entstehende, gelbe, amorphe Verbindung finden sich indess in der Literatur keine näheren Angaben, auch C. O. Weber erwähnt sie nicht in seiner umfangreichen Abhandlung »über die Natur des Kautschuks«¹⁾. Ich habe nun gefunden, dass diese gelbe, durch Einwirkung von roher salpetriger Säure auf Kautschuk entstehende Masse ein stickstoffhaltiges Derivat des Kautschuks von saurer Natur ist. Um dies Präparat zu gewinnen, löste ich zunächst Kautschuk (aus Westafrika) in Ligroin und behandelte die Ligroinlösung mit einem kräftigen Strom von salpetriger Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure. Zuerst scheiden sich colloidale Massen aus, die nach einiger Zeit zu einem schönen, goldgelben, blättrigen Product erstarren, welches sich leicht abfiltriren lässt. Dieser Körper hat die unangenehme Eigenschaft, in Essigester leicht löslich zu sein und sich durch Aether daraus körnig fällen zu lassen. Er sintert bei 95—100° und zersetzt sich allmählich bei 135° unter starkem Schäumen. Durch verdünnte Alkalien wird er leicht aufgenommen und daraus durch Säure anscheinend unverändert wieder abgeschieden.

Eine Reihe von Analysen, welche mit diesem Product angestellt wurden, zeigten, dass es nicht die einfache Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$ eines Kautschuknitrosits besitzt, denn es wurden im Durchschnitt folgende Werthe gefunden:

C 44.5. H 5.9, N 13.3,

während sich

» 56.6, » 7.6, » 13.2

für die Nitrositformel berechnen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 779 [1900].