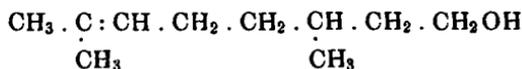


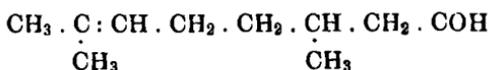
**2. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1896 von Hrn. Tiemann.)

In einer Mittheilung über die Verbindungen der Citronellalreihe<sup>1)</sup> haben wir nachgewiesen, dass Citronellol, Citronellal und Citronellsäure drei nach den Formeln:

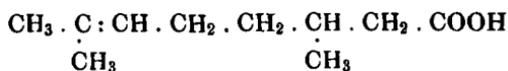


Citronellol



Citronellal

und



Citronellsäure

zusammengesetzte aliphatische Verbindungen sind.

Gleichzeitig thaten wir dar, dass Citronellal unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in einen nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  zusammengesetzten, von uns vorläufig als Isopulegol bezeichneten, secundären Alkohol übergeht, welcher durch oxydirende Agentien in das zugehörige Keton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , von uns Isopulegon genannt, umgewandelt wird.

Die angeführten Namen Isopulegol und Isopulegon haben wir gewählt, weil die betreffenden Verbindungen sich in ihren physikalischen Eigenschaften dem natürlichen Pulegon und dem daraus darstellbaren secundären Alkohol Pulegol sehr ähnlich, und in chemischer Beziehung fast gleich verhalten.

Der Geruch der genannten Verbindungen ist zum Verwechseln ähnlich. Die Volumgewichte, einerseits von Pulegol und Isopulegol, andererseits von Pulegon und Isopulegon weichen nicht erheblich von einander ab; Pulegol und Isopulegol drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrabes nach links, Pulegon und Isopulegon dagegen nach rechts. Isopulegon liefert ein bei  $120-121^\circ$  schmelzendes Oxim, während das Oxim von Pulegon nach Wallach<sup>2)</sup> bei  $118-119^\circ$  schmilzt. Das Semicarbazon des Isopulegons schmilzt bei  $173^\circ$ , der Schmelzpunkt des entsprechenden Pulegonderivates ist von A. von Baeyer<sup>3)</sup> bei  $172^\circ$  beobachtet worden.

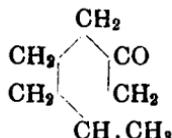
Pulegon, wie Isopulegon werden durch Kaliumpermanganat unter gleichzeitiger Bildung von Aceton in derselben Weise zu *d*- $\beta$ -Methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 903.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 160, 289, 347.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 653.

adipinsäure oxydirt. O. Wallach<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass Pulegon durch Kochen mit Ameisensäure in Methyl-1-cyclohexanon-5 (cyclisches Methylhexanon),



und Aceton gespalten wird. Die nämliche Spaltung in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-5 haben wir<sup>2)</sup> nachgewiesen, indem wir das aus Isopulegon dargestellte bei 121° schmelzende Oxim, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOH<sup>3)</sup>, mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure erhitzen. Im letzteren Falle wird, wie kaum bemerkt zu werden braucht, aus dem Oxim zunächst Hydroxylamin regenerirt. Neuerdings haben wir festgestellt, dass Isopulegon auch unter den von Wallach gewählten Bedingungen, genau in gleicher Weise wie Pulegon, in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-5 zerfällt.

Wir stellen hierunter die Eigenschaften des von uns einerseits aus Isopulegon und andererseits aus Pulegon bereiteten Methylcyclohexanons mit den von O. Wallach ermittelten Werthen zusammen.

#### Methyl-1-cyclohexanon-5.

	aus Isopulegon	aus Pulegon	aus Pulegon nach Wallach
Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck . . . . .	164°	164°	169°
Volumgewicht . . . . .	0.9115	0.9071	0.915
	bei 20°	bei 20°	bei 21°
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.44305	1.44174	1.4456
Drehung im 1 dcm-Rohr . . . . .	+ 8° 15'	+ 11° 55'	nicht ermittelt

Methyl-1-cyclohexanon-5 giebt mit Natriumbisulfit geschüttelt eine krystallisirte Doppelverbindung. Die geringen Unterschiede zwischen Wallach's und unseren Beobachtungen rühren davon her, dass die von uns untersuchten Präparate mittels der Bisulfitverbindung gereinigt sind, während Wallach das ausgesiedete cyclische Methylhexanon direct untersucht hat. Ein Blick auf die obige Tabelle lehrt, dass die Methylcyclohexanone aus Pulegon und Isopulegon gleiche Eigenschaften haben. Die kleinen Unterschiede im optischen Drehvermögen beider Präparate dürften auf geringe Verunreinigungen der von Pulegon herstammenden Verbindung zurückzuführen sein, welche wir nicht in so grosser Menge dargestellt haben, um die Reinigung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 917.

<sup>3)</sup> loco citato 29, 917.

derselben durch die Bisulfidverbindung wiederholt ausführen zu können. Es ist bemerkenswerth, dass die cyclischen Methylhexanone aus Pulegon und aus Isopulegon noch optisch activ sind. Beide drehen, wie ersichtlich, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts.

Das Methyl-1-cyclohexanon-5 liefert ein bei  $43^{\circ}$  schmelzendes Oxim, wie Wallach<sup>1)</sup> und wir<sup>2)</sup> übereinstimmend beobachtet haben. Das aus Pulegon, wie das aus Isopulegon dargestellte Methylcyclohexanon ergeben beide ein bei  $178^{\circ}$  schmelzendes Semicarbazon,  $C_7H_{12}N.NH.CO.NH_2$ .

Analyse<sup>3)</sup>: Ber. für  $C_8H_{16}N_2O$ .

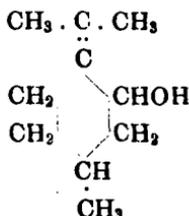
Procente: C 56.80, H 8.88, N 24.85.

Gef. I. » » 56.20, » 8.85, » 24.84.

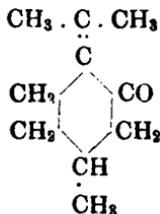
» II. » » 56.42, » 9.30.

Die Identität der Methylcyclohexanone aus Pulegon und Isopulegon ist damit nachgewiesen.

Isopulegon und Isopulegol auf der einen Seite, und Pulegol und Pulegon auf der anderen Seite zeigen, wie aus den vorstehenden Darlegungen von Neuem erhellt, eine weitgehende Uebereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften und liefern unter gleichen Bedingungen genau dieselben chemischen Umwandlungsprodukte. Aus den letzteren lassen sich für Isopulegol und Pulegol zunächst nur die gleiche Formel:



ableiten, ebenso wie sich daraus für Pulegon und Isopulegon ebenfalls eine und dieselbe Formel:



ergiebt.

Pulegol und Pulegon auf der einen, und Isopulegol und Isopulegon auf der anderen Seite drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 917.

<sup>3)</sup> Analyse I bezieht sich auf das aus Isopulegon, Analyse II auf das aus Pulegon dargestellte Methylcyclohexanon.

im gleichen Sinne, sie stehen daher nicht im Verhältniss von Gegenstand und Spiegelbild.

Nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse kann es, abgesehen von verschiedenen optischen Configurationen, von Verbindungen dieser Structur stereochemische Isomere nicht geben.

Isopulegol lässt sich durch Condensation von Citronellal mit Essigsäureanhydrid leicht im reinen Zustande gewinnen. Das durch Reduction von Pulegon dargestellte Pulegol ist dagegen immer mit etwas Menthol verunreinigt. Isopulegol lässt sich zu Isopulegon oxydiren. Die Oxydation geht aber in diesem Falle leicht weiter bis zur  $\beta$ -Methyladipinsäure. Das erhaltene Isopulegon ist daher schwer in reinem Zustande zu erhalten. Man kann das Isopulegon aus dem krystallisirten Oxim und dem Semicarbazon mittels verdünnter Säuren nur mit einiger Schwierigkeit regeneriren, da unter diesen Bedingungen leicht ein weiterer Zerfall des zunächst entstandenen Isopulegons in Methyl-1-cyclohexanon-5 und Aceton stattfindet. Pulegon aus Poley-Oel ist in reinem Zustande unschwer aus der krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit durch Soda abzuscheiden; aus Isopulegon und Natriumbisulfit haben wir dagegen eine krystallisirte Doppelverbindung bislang nicht erhalten können. Aus den soeben angeführten Gründen haben wir gezwängt, Isopulegon und Isopulegol auf der einen Seite, und Pulegon und Pulegol auf der anderen Seite als verschiedene chemische Verbindungen anzusprechen, obgleich gewisse physikalische und chemische Eigenschaften dieser Verbindungen doch auch Abweichungen zeigten, die sich bei den häufig wiederholten Untersuchungen derselben als durchaus constant erwiesen.

Zunächst sei auf den Unterschied in den Siedepunkten hingewiesen.

Das aus Pulegon dargestellte Pulegol, in welchem allerdings geringe Mengen von Menthol vorhanden sein können, siedet unter 14 mm Druck constant zwischen 108—110°. Das Pulegol dagegen geht unter 13 mm Druck ebenso constant bei 91° über.

Der Siedepunkt des mittels der Bisulfitverbindung gereinigten Pulegons liegt unter 14 mm Druck bei 99—101°, während Isopulegon unter 12 mm Druck glatt bei 90°, also wenig niedriger als der entsprechende secundäre Alkohol, übergeht.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die genannten Verbindungen wie folgt:

Pulegon und Pulegol lassen sich durch Natrium und Alkohol unschwer zu Menthol reduciren; die directe Umwandlung von Isopulegon und Isopulegol in Menthol auf gleichem Wege ist dagegen trotz häufig wiederholter Versuche bislang nicht gelungen.

Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> haben bei längerem Digeriren von Pulegon mit verdünnter alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Hydroxylaminlösung ein nach der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  zusammengesetztes Oxim bereitet, welches die Elemente des Wassers mehr als das normale Pulegonoxim enthält.

Die nämliche Verbindung haben auch wir unter gleichen Bedingungen aus Pulegon dargestellt, ihren Schmelzpunkt aber nicht, wie Beckmann und Pleissner angeben, bei  $157^{\circ}$ , sondern bei  $147^{\circ}$  beobachtet.

Das normale Oxim des Pulegons ist von Wallach<sup>2)</sup> durch kurzes Digeriren einer alkalischen alkoholischen Pulegonlösung mit Hydroxylamin dargestellt worden. Den Schmelzpunkt des normalen Pulegonoxims  $C_{10}H_{17}NO$  giebt Wallach bei  $118-119^{\circ}$  an und constatirt gleichzeitig, dass dasselbe mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Wir<sup>3)</sup> haben beobachtet, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isopulegon zwei isomere Oxime entstehen, und zwar ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, welches bei  $120-121^{\circ}$  schmilzt, und ein isomeres, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxim, dessen Schmelzpunkt bei  $134^{\circ}$  liegt. Beide aus dem Isopulegon gewonnene Oxime sind, wie aus den in der soeben citirten Mittheilung veröffentlichten Analysen erhellt, nach der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  zusammengesetzt. Ein nach der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  zusammengesetztes Oxim, wie es aus dem Pulegon bei längerem Digeriren dieses Ketons mit alkoholischer Hydroxylaminlösung entsteht, bildet sich aus dem Isopulegon nicht.

In unserer ersten Mittheilung haben wir das Wallach'sche, bei  $118-119^{\circ}$  schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Pulegonoxim als identisch mit dem von uns aus Isopulegon bereiteten, bei  $120-121^{\circ}$  schmelzenden, mit Wasserdämpfen ebenfalls flüchtigen Oxim angesprochen. Wenn man aber ein Gemenge von Pulegonoxim (Schmp.  $118-119^{\circ}$ ) und Isopulegonoxim (Schmp.  $120-121^{\circ}$ ) umkrystallisirt, so zeigt das Produkt einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Es geht daraus hervor, dass beide Verbindungen doch verschieden von einander sind.

Das Semicarbazon des Pulegons hat A. von Baeyer<sup>4)</sup> beschrieben und den Schmelzpunkt desselben bei  $172^{\circ}$  beobachtet. Wir haben diesen Versuch wiederholt und genau dasselbe Resultat erhalten. Das in gleicher Weise bereitete Semicarbazon des Isopulegons schmilzt bei nahezu derselben Temperatur, nämlich bei  $173^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 6.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 160; 289, 347.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 915.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 653.

Stickstoffbestimmung: Ber. f.  $C_{11}H_{19}N_2O$ .

Procente: N 20.10

Gef. « « 20.31.

Wenn man ein Gemenge aus den Semicarbazonen des Pulegons und Isopulegons in siedendem Alkohol löst, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle ab, welche einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt als die beiden Componenten des Gemenges zeigen. Auch die Semicarbazone des Pulegons und Isopulegons dürfen daher nicht länger, wie wir es in unserer ersten Mittheilung gethan haben, als identisch angesprochen werden.

Die mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass man es in dem Isopulegol und Isopulegon mit Verbindungen zu thun hat, welche trotz der angeführten Uebereinstimmungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und trotzdem sich ihren Umsetzungen zufolge, einerseits für Isopulegol und Pulegol, andererseits für Isopulegon und Pulegon, zunächst die gleichen chemischen Structurformeln ableiten lassen, dennoch als verschiedene chemische Individuen anzusprechen sind.

Diese Schlussfolgerung gründet sich auf die Ergebnisse einer grösseren Anzahl von neuerdings angestellten Versuchen. Im Verlaufe derselben sind die Methoden zur Bereitung von Isopulegol und Isopulegon verbessert worden. Wir lassen daher hierunter eine kurze Beschreibung dieser Verfahren folgen.

#### Darstellung von Isopulegol, $C_{10}H_{18}O$ .

Dieselbe geschieht zweckmässig wie folgt:

150 g Citronellal werden mit 100 g Essigsäureanhydrid circa 20 Stunden im Oelbade bei  $160-180^{\circ}$  digerirt.

Man nimmt das Product in Alkohol auf, fügt 150 g Kaliumhydrat hinzu und treibt das gebildete Isopulegol nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade im Dampfströme über. Die Ausbeute an Isopulegol beträgt dabei 66 pCt. vom Gewicht des angewandten Citronellals. Der Alkohol ist durch Umwandlung in das entsprechende Natriumsalz der Pulegylesterphtalsäure,  $C_8H_4 \begin{matrix} \text{COOC}_{10}H_{17} \\ \text{COONa} \end{matrix}$ , leicht zu reinigen. Er siedet unter 12 mm Druck bei  $91^{\circ}$  und zeigt einen mentholartigen Geruch. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles im 1 dm-Rohr um  $2^{\circ} 40'$  nach links.

Volum Gewicht bei  $17.5^{\circ} = 0.9154$ .

Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.47292$ .

Molekularrefraction. Berechnet für  $C_{10}H_{18}O \overset{=}{=} 47.16$ .

Gefunden: 47.20.

Isopulegol zeigt sich bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs durchaus beständig. Wie wir oben bereits hervorhoben, lässt sich Isopulegol nicht direct zu Menthol reduciren.

Darstellung von Isopulegon,  $C_{10}H_{16}O$ .

Die Darstellung von Isopulegon aus Isopulegol, welche, wie erläutert wurde, Schwierigkeiten bietet, ist schliesslich auf folgendem Wege gelungen.

Man schüttelt 100 g Isopulegol mit einem Liter Wasser zu einer Emulsion und setzt nach und nach eine noch heisse Lösung von 150 g Kaliumdichromat und 200 g concentrirter Schwefelsäure in 600 g Wasser hinzu, so zwar, dass die Oxydation im Verlaufe von 30 Minuten vollendet ist. Die Oxydationsproducte werden sofort im Dampfströme abgeblasen. Das dabei erhaltene rohe Isopulegon siedet unter 14 mm Druck bei 82—95° d. h. nur wenig niedriger als rohes Isopulegol. Das rohe Isopulegon wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt. Nach Verlauf von 2—3 Stunden krystallisirt das gebildete Isopulegonsemicarbazon vollständig aus. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, und die dabei erhaltenen gut ausgebildeten erben Krystallnadeln wurden durch alkoholische Schwefelsäure zersetzt. Man löst zu dem Ende 40 g gereinigtes Semicarbazon in 800 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas Aether, fügt 40 g 50 proc. Schwefelsäure hinzu und überlässt das Gemenge sich selbst. Es scheidet sich daraus nach kurzer Zeit Semicarbazidsulfat in Krystallen ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, und der Aetherrückstand im Dampfströme übergetrieben. Dabei destillirt reines Isopulegon, welches unter 12 mm Druck bei 90° ohne Vorlauf und Rückstand übergeht.

Drehung im 1 dm-Rohr: + 10° 15'

Volumgewicht bei 17 $\frac{1}{2}$ °: 0.9213

Brechungsindex  $n_D = 1.4690$ .

Molkularrefraction: Berechnet  $C_{10}H_{16}O$   $[\bar{r}] = 45.82$

Gefunden: 45.98.

Eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung regenerirt aus dem so dargestellten Isopulegon sofort das bei 173° schmelzende Semicarbazon. Mit Hydroxylamin wird das Gemenge der bereits erwähnten Oxime erhalten, von denen das mit Wasserdämpfen flüchtige bei 120—121°, das andere bei 134° schmilzt.

Isopulegon liefert, selbst wenn man es wochenlang mit einer Natriumbisulfatlösung schüttelt, der man auf 200 Theile 50 Theile Alkohol hinzugefügt hat (siehe A. von Baeyer, Darstellung der Natriumbisulfatverbindung des Pulegons, diese Berichte 28, 652) keine krystallisirte Doppelverbindung.

Isopulegon geht bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol wohl in Isopulegol zurück, wird dadurch aber nicht weiter zu Menthol reducirt.

### Umwandlung des Isopulegons in Pulegon.

Nachdem wir erkannt hatten, dass Pulegon und Isopulegon verschiedene chemische Verbindungen sind, haben wir uns alsbald bemüht, das Isopulegon in Pulegon umzuwandeln, lange Zeit aber ohne Erfolg.

Verdünte Säuren, organische wie anorganische, greifen die Verbindung entweder nicht an oder zersetzen sie theilweise oder ganz zu Aceton und Methylcyclohexanon. Alkoholisches Kaliumhydrat verharzt Isopulegon wie Pulegon fast vollständig beim Erhitzen, selbst wenn der Alkaligehalt ein nur geringer ist. Eine Aufspaltung des im Isopulegon und Pulegon enthaltenen Kohlenstoffatomringes unter Bildung von Citronensäure konnte dadurch ebenfalls nicht bewirkt werden. Die Ueberführung des Isopulegons in Pulegon ist aber schliesslich auf folgendem Wege gelungen:

Ein Theil Isopulegon wird mit 20 Theilen einer 5 procentigen Lösung von Baryumhydrat 50—60 Stunden mittels der Schüttelmaschine geschüttelt, oder eine Mischung von 1 Theil Isopulegon mit 20 Theilen 5 procentiger Barytlösung und 20 Theilen Alkohol während des gleichen Zeitraumes bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. In dem einen, wie dem anderen Falle ist die Umwandlung vollständig.

Das zum Versuche angewandte Isopulegon siedet unter 15 mm Druck bei 93°, nach der Umwandlung unter 15 mm Druck bei 99° bis 103°.

Unter der Einwirkung von Hydroxylamin konnte aus dem umgewandelten Isopulegon leicht das von Beckmann und Pleissner zuerst beschriebene, die Elemente eines Moleküles Wassers mehr enthaltende Oxim von der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  und dem Schmp. 147° dargestellt werden, während das nicht umgewandelte Isopulegon bei der Behandlung mit Hydroxylamin nach wie vor das bei 120—121° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Oxim, und gleichzeitig das bei 134° schmelzende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, im Benzol leicht lösliche Oxim gab.

Bei der Analyse des aus dem Umwandlungsproducte dargestellten, bei 147° schmelzenden Oxims von der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  wurden die nachstehenden Werthe erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}NO_2$ .

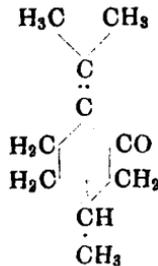
Procente:	C	64.86,	H	10.27.	
Gef.	»	»	64.60,	»	10.71.

Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass Isopulegon auch nach monatelangem Stehen selbst nicht theilweise in Pulegon übergeht. Um die Identität des aus Isopulegon dargestellten Umwandlungsproductes mit Pulegon noch weiter darzuthun, haben wir nicht unterlassen, auch die Bisulfid Doppelverbindung desselben darzu-

stellen. Isopulegon giebt, wie wir bereits bemerkt haben, mit Natriumbisulfit keine krystallisirende Doppelverbindung. Die Bisulfitdoppelverbindung des künstlichen Pulegons wurde erhalten, indem man 25 Theile desselben während eines Zeitraumes von 10 Tagen mit einer Mischung von 70 ccm gesättigter Natriumbisulfitlösung und 20 ccm Alkohol schüttelte. Die gebildeten Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol sorgfältig gewaschen. In der Kälte wird die Bisulfitdoppelverbindung des Pulegons von Kalilauge nur langsam zersetzt, bei gelindem Erwärmen wird daraus jedoch sofort das Keton abgespalten. Das so isolirte reine Pulegon wurde im Dampfströme übergetrieben und darnach im Vacuum gesiedet. Wir stellen die Eigenschaften, welche es nach dieser Behandlung zeigte, mit denjenigen zusammen, welche das natürliche Pulegon und das Isopulegon besitzen:

	Künstlich dargestelltes Pulegon:	Natürliches Pulegon:	Isopulegon:
Siedepunkt:	97—98° unter 13 mm Druck	100—101° unter 15 mm Druck (A. v. Baeyer)	90° unter 12 mm Druck
Specif. Gewicht bei 17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	0.9368	0.9323 (Beckmann u. Pleissner)	0.9213
Drehvermögen $\alpha_{[D]}$	+ 18°9'	+ 22.94° (A. v. Bayer)	+ 10°15'
Brechungsindex $n_D$	1.4865	1.4846	1.4690.

Die angeführten Werthe beweisen, dass das künstlich dargestellte und das natürliche Pulegon identisch, aber verschieden von dem Isopulegon sind. Wie ist nun diese Verschiedenheit theoretisch zu deuten? Die aus dem Abbau sich für Pulegon und Isopulegon ergebenden Structurformeln sind dieselben und durch das nachstehende Schema zum Ausdruck zu bringen:



Pulegon und Isopulegon sind auch nicht verschiedene optische Configurationen, denn beide drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach derselben Richtung. Eine andere Raumisomerie, z. B. Cis-Trans-Isomerie lässt die obige Formel nicht zu.

Die geschilderten Verhältnisse zwingen dazu, die Frage aufzuwerfen, ob etwa unsere derzeitigen Formeln nicht ausreichen, alle vor-

kommenden Isomeriefälle zum Ausdruck zu bringen, ob es also bereits an der Zeit ist, nach anderen Formelausdrücken zur Deutung so aussergewöhnlicher Isomeriefälle zu suchen. Es erscheint uns keineswegs ausgeschlossen, dass die derzeitigen chemischen Formeln sich schliesslich als unzureichend für alle zu constatirenden Isomeriefälle erweisen werden. Aus einem einzigen aussergewöhnlichen Isomeriefall darf indessen unseres Erachtens noch nicht auf die Unzulässigkeit unserer Formeln geschlossen werden. Wir haben daher nicht unterlassen, noch einer Deutung der erwähnten Isomerie im Sinne unserer derzeitigen theoretischen Anschauungen zu suchen, und glauben zu dem Ende die nachstehend erörterte Möglichkeit ins Auge fassen zu sollen.

Es ist keineswegs erwiesen, dass sich aliphatische Verbindungen immer oder auch nur in der Regel zu sechsgliedrigeren Kohlenstoffatomringen schliessen. Unter den natürlichen Verbindungen sind nach unseren Erfahrungen solche in grösserer Anzahl vorhanden, welche im Molekül einen fünfgliedrigen Atomring enthalten. Wir verweisen zum Beleg des Gesagten auf die bei der Untersuchung des Camphers und des Terpentins gemachtene Erfahrungen. Die von uns untersuchten Verbindungen mit einem fünfgliedrigen Kohlenstoffringe im Moleküle gehen indessen sämmtlich, wenn man sie geeigneten Bedingungen aussetzt, in Verbindungen mit einem sechsgliedrigeren Kohlenstoffringe über. Es muss daher die Eventualität ins Auge gefasst werden, dass bei künstlich herbeigeführten Ringschliessungen aliphatischer Körper zunächst Verbindungen mit einem fünfgliedrigen Kohlenstoffring entstehen. Von Verbindungen der letzteren Art sind mehrere genau erforscht. Unter diesen befindet sich das von W. Hentzschel und J. Wislicenus<sup>1)</sup> dargestellte Cyclopentanon (Adipinketon), welches bei 130—135° siedet. Das  $\beta$ -Methylderivat dieses Körpers hat F. W. Semmler<sup>2)</sup> durch trockene Destillation von  $\beta$ -methyladipinsaurem Calcium dargestellt und den Siedepunkt der Verbindung unter Atmosphärendruck bei 141—143° beobachtet. Das Cyclohexanon ist zuerst von A. v. Baeyer<sup>3)</sup> durch Destillation von *n*-Pimelinsäure mit Kalk dargestellt und als eine bei 151—152° siedende Flüssigkeit beschrieben worden. Das Methylcyclohexanon, von dem wiederholt in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, (siehe auch O. Wallach Ann. 289, 338) siedet unter Atmosphärendruck bei 164°.

Aus den vorstehenden Angaben ersieht man erstens, dass die Methylderivate der Hexanone und Pentanone höher siedend sind als die nicht methylirten cyclischen Ketone, und zweitens, dass der Siedepunkt des Cyclohexanons (152°) höher liegt als der des Methylcyclopentanons von der gleichen Bruttoformel (bei 142°).

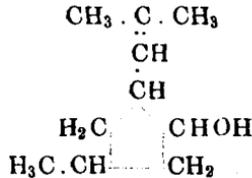
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 312.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3517.

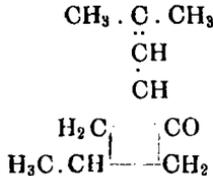
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 278, 100.

Der Siedepunkt des Pulegons liegt bei 97—98° unter 13 mm Druck, der des Isopulegons bei 90° unter 12 mm Druck. Ebenso wie das Methylcyclopentanon (142°) niedriger siedet wie das isomere Cyclohexanon (152°) zeigt also auch das Isopulegon einen niedrigeren Siedepunkt als das Pulegon.

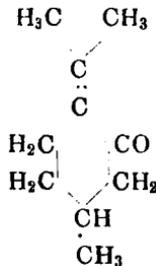
Die angeführten Siedepunkte scheinen uns auf die Möglichkeit hinzudeuten, dass Citronellal unter der Einwirkung von Condensationsmitteln zunächst in einen Alkohol: Isopulegol von der Formel:



übergeht, dass das zugehörige Keton (Isopulegon):



unter der Einwirkung starker chemischer Agentien und gleichzeitiger Ringerweiterung leicht in Pulegon



umzuwandeln ist, und dass es aus diesem Grunde bei dem Abbau dieselben Producte, wie das Pulegon selbst, liefert.

Weitere Versuche werden ergeben, ob die vorstehend erörterte Hypothese sich als zutreffend und brauchbar erweist.

Berlin und Holzminden, im December 1896.