

von Benzoesäure. Daraus folgt, daß bei der Sulfierung der Benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber folgende nebeneinander verlaufende Vorgänge anzunehmen sind:

1. Bildung von Mercuribenzoessäure,  $C_6H_5 \cdot CO_2H + HgSO_4 = C_6H_4(CO_2H) \cdot Hg \cdot SO_4H$ , bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, der bestimmt wird durch die umgekehrte Reaktion:
2. Spaltung in Benzoesäure und Mercurisulfat;
3. Umwandlung der *o*-Mercuribenzoessäure durch Schwefelsäure in *o*-Sulfobenzoessäure und Mercurisulfat;
4. direkte Sulfierung der Benzoesäure in *m*- und *p*-Stellung.

Das exakte, kinetische Studium dieser Vorgänge würde von großem Interesse sein, insbesondere da nur auf diesem Wege der sichere Nachweis geführt werden könnte, daß der hier als wahrscheinlich angenommene Reaktionsmechanismus den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Wir würden uns sehr freuen, wenn von physikalisch-chemischer Seite diese Fragen eine Bearbeitung finden würden.

Schließlich sei noch in diesem Zusammenhang auf das Patent 160104 der Farbenfabriken F. Bayer & Co.<sup>1)</sup> hingewiesen, in dem angegeben wird, daß die Spaltung der Anthrachinonsulfosäuren durch wasserhaltige Schwefelsäure durch Zusatz von Quecksilbersalzen sehr befördert wird. Demnach handelt es sich um einen umkehrbaren katalytischen Vorgang.

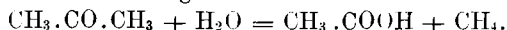
Hrn. Dr. Taub, der uns bei dieser Arbeit durch Ausführung der quantitativen Versuche unterstützt hat, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

### 328. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[XI. Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. April 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einigen Jahren haben wir in unserer diesbezüglichen 6. Mitteilung<sup>2)</sup> einen Versuch, betreffend die Hydrolyse des Acetons beschrieben. Wie wir damals zeigten, spaltete sich das Aceton durch die Einwirkung des Lichts in wäßriger Lösung in Essigsäure und Methan gemäß der Gleichung:



<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt **1905**, I, 1447.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1582 [1903].

Diese merkwürdige, bisher nicht anderweitig beobachtete Reaktion verdiente natürlich weiter verfolgt zu werden, damit ersichtlich wird, ob die Hauptvertreter des Acetontypus sich in gleicher Weise verhalten. Von dem reichen Versuchsmaterial, das uns schon jetzt vorliegt, möchten wir in unserer heutigen Mitteilung nur die schon genügend ausgearbeiteten Versuche zur Veröffentlichung bringen.

#### Hydrolyse des Methyl-äthyl-ketons.

Unser erstes Interesse war natürlich darauf gerichtet, zu sehen, ob die in Rede stehende Spaltung auch Anwendung habe auf die Homologen des Acetons. Im obigen Fall, beim Methyläthylketon, war die Bildung von Essigsäure und Äthan oder Propionsäure und Methan zu erwarten. Die Hydrolyse hat nun im ersteren Sinne statt, d. h. gemäß der Gleichung:



Der entsprechende Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: In einem zugeschmolzenen Kolben, der mit Kohlensäure völlig gefüllt war, wurden während des Sommers 100 g Methyläthylketon, in einem Liter ausgekochten Wassers gelöst, dem Lichte ausgesetzt. Vor der Verarbeitung zeigten sich über dem farblosen Inhalt einige ölige, gelbbraun gefärbte, dichte Tropfen schwimmend. Bei Öffnung des Kolbens entwickelte sich freiwillig ungefähr ein Liter Gas, das in einem bereitgehaltenem Apparate aufgefangen wurde; bei gelindem Erwärmen des Kolbens auf dem Wasserbade konnten wir weitere Mengen erhalten, die wir indessen vernachlässigten. Das Gas wurde nun in den Hempelschen Apparat übergeführt und einer genauen Analyse unterworfen. Nachdem es nacheinander mit saurem schwefligsaurem Natrium, rauchender Schwefelsäure und Pyrogallol in alkoholischer Lösung, an welche Lösungen es fast nichts abgab, behandelt worden war, zeigte es sich, daß es ausschließlich aus Äthan bestand.

Angewandtes Gas: 7.3 ccm.

		Ber.	Ber.
		für CH <sub>4</sub>	für C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Kontraktion nach der Explosion:	. . . . . 18.7 ccm	14.6	18.25
Kontraktion nach der Absorbierung der CO <sub>2</sub> :	14.6 »	7.3	14.6

Nach der Untersuchung des Gases gingen wir über zur weiteren Prüfung des Kolbeninhalts. Letzterer, der zunächst, um die geringen, oben schwimmenden, gelbbraungefärbten, dick-ölichen Tropfen zu entfernen, filtriert wurde, zeigte eine deutlich saure Reaktion; mit einem Überschuß von kohlenstoffsaurem Calcium versetzt und gekocht, wurde die erhaltene Lösung mit Äther ausgezogen. Auf diese Weise gelingt es, noch weitere Mengen der dick-ölichen Produkte, im ganzen etwa

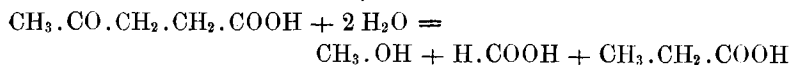
2 g, zu erhalten. Es handelt sich hier vielleicht um Kondensationsprodukte, die wir indessen schon der geringen Mengen wegen nicht weiter untersucht haben. Die eingedampfte wäßrige Calciumsalzlösung hinterließ einen Rückstand, der 2 g betrug. Er wurde wieder in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt. Alle Fällungen, aus Wasser nochmals umkrystallisiert, gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für essigsäures Silber berechneten übereinstimmten.

$C_2H_3O_2 Ag$ . Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.30, 64.32, 64.34.

Nach allediesem ist es nun sehr wahrscheinlich, daß auch die andern Ketone der fetten Reihe in wäßriger Lösung dem Lichte gegenüber ein dem Aceton und Methyläthylketon analoges Verhalten zeigen. Weitere Versuche hierüber haben wir vorläufig nicht angestellt. Statt dessen haben wir uns zunächst mit der Lävulinsäure beschäftigt, in der Absicht zu sehen, ob auch die Ketonsäuren einer analogen Hydrolyse fähig wären.

#### Hydrolyse der Lävulinsäure.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß die Lävulinsäure in wäßriger Lösung unter dem Einfluß des Lichtes in Essigsäure und Propionsäure zerfiel; indessen verläuft nun die Reaktion nicht in diesem Sinne, denn trotz unserer Bemühungen war es uns unmöglich, die erstere dieser beiden Säuren nachzuweisen. Wir erhielten vielmehr immer nur die zweite und gleichzeitig, wahrscheinlich, Ameisensäure. Unsere Untersuchung mußte daher darauf gerichtet sein, die eventuelle Bildung von Methylalkohol, welcher der Gleichung



gemäß durch die Hydrolyse entstehen konnte, fest zustellen. Leider gelang es uns nun nicht, die Bildung desselben oder die der Ameisensäure sicher und über jeden Zweifel erhaben zu beweisen.

188 g Lävulinsäure, die, wie wir uns vorher überzeugten, absolut frei von flüchtigen Fettsäuren war, wurden in sterilisierter wäßriger Lösung, 1880 g, während der Sommermonate im zugeschmolzenen Kolben belichtet. Der Kolbeninhalt ist nach dieser Zeit schwach gelblich gefärbt; Gasdruck war keiner vorhanden. Der Kolbeninhalt wurde, unter öfterer Erneuerung des übergegangenen Wassers, auf dem Drahtnetz destilliert; im ganzen wurden so 3 l Destillat erhalten. Der zuerst aufgefangene Liter wurde mit kohlen-saurem Natrium neutralisiert und für sich in der Weise wiederholt destilliert, daß die flüchtigen Anteile in dem geringst möglichen Volum Wasser konzentriert wurden. So erhielten wir schließlich 15 ccm Flüssigkeit, von der ein Teil, im Zeiselschen Apparat mit Jodwasserstoffsäure behandelt, Spuren von Jodsilber lieferte. Wir versuchten dann weiter den in den ersten An-

teilen des Destillats vermutlich enthaltenen Methylalkohol in Formaldehyd überzuführen und somit nachzuweisen. Indem wir die Dämpfe der Flüssigkeit gleichzeitig mit Sauerstoff über eine glühende Kupferspirale streichen ließen, erhielten wir schließlich ein Produkt, das mit salzsaurem Phenylhydrazin und Eisenchlorid eine rote Färbung gab. Diese Reaktion auf Formaldehyd ist zweifelsohne die empfindlichste, aber nicht absolut sicher. Die anderen Reaktionen gaben kein sicheres Resultat.

Das ganze ursprüngliche Destillat, in diesem Fall der Rückstand von dem oben erwähnten ersten Liter, sowie die übrigen beiden, letztere natürlich nachdem sie ebenfalls mit kohlensaurem Natrium neutralisiert waren, wurde völlig zur Trockne gebracht. So erhielten wir 30 g eines Salzes, in dem teilweise natürlich noch Lävulinsäure enthalten war. Um diese daraus zu entfernen, haben wir den in Wasser wieder gelösten Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und unter öfterer Erneuerung des übergegangenen Wassers direkt destilliert. Das jetzt übergegangene saure Destillat gab keine Jodoformreaktion mehr, war also völlig frei von Lävulinsäure. Es wurde mit kohlensaurem Calcium in der Wärme abgestumpft und zur Trockne gebracht. So erhielten wir schließlich 7 g eines Calciumsalzes, von dem wir einen Teil zur fraktionierten Fällung mit salpetersaurem Silber verwandten. Alle einzelnen Fällungen schwärzten sich stark beim Umkrystallisieren aus Wasser: sie wurden so lange gekocht, als keine Reduktion, welche auf die Gegenwart von Ameisensäure hindeutet, mehr statt hatte. Bei der darauffolgenden Analyse gaben nun diese einzelnen Fraktionen Zahlen die nur mit den für propionsaures Silber berechneten übereinstimmten.

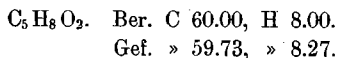
Gef. I. Fraktion: 59.76, II. Fraktion: 59.88, III. Fraktion: 59.95, IV. Fraktion: 60.21, V. Fraktion: 60.53 %. Ber. Ag: für  $C_3H_5O_2Ag$  59.66, für  $C_2H_3O_2Ag$  64.66 %.

### Lävulinsäure und Äthylalkohol.

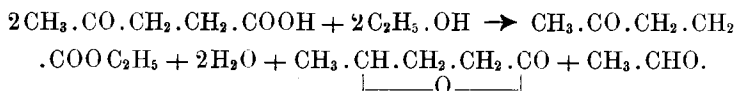
Um die Einwirkung des Wassers mit der des Äthylalkohols zu vergleichen, haben wir den nachfolgenden Versuch angestellt; das Resultat ist entsprechend dem Verhalten der Ketonverbindungen gegenüber Alkohol, wie das von uns schon des öfteren geschildert wurde. Ein Teil der Lävulinsäure geht über in  $\gamma$ -Oxy-valeriansäure, die wir in Form des Lactons erhielten, ein anderer Teil esterifiziert sich; natürlich bildet sich, entsprechend der Reduktion von Lävulinsäure zu Oxyvaleriansäure, aus dem Alkohol Acetaldehyd.

Die Lösung von 55 g Lävulinsäure in 275 ccm absolutem Alkohol war dem Lichte während 3 Jahren ausgesetzt gewesen. Als die Flüssigkeit der Destillation auf dem Wasserbade unterworfen wurde, ging gleichzeitig mit dem Alkohol Acetaldehyd über, der sogleich eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber unter Spiegelbildung reduzierte. Der Rückstand von der Destillation löste sich nicht mehr völlig in kohlensaurem Natrium. Der unlösliche Anteil, der sich mit Äther leicht entfernen ließ, destillierte, nachdem er vorher mit kohlensaurem Kalium getrocknet war, zwischen 203—206°; der Menge nach betrug er 25 g.

Um das Lacton der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure von dem Lävulinsäureester zu trennen, wurde dieses Gemisch mit Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Nach Entfernung des gebildeten Alkohols durch Destillieren und Entfernung eines nicht verseifbaren, geringen, dicköligen Anteils durch Filtrieren, erhielten wir so die alkalischen Lösungen der beiden Säuren, von welchen, wie bekannt, die Oxyssäure leicht in das entsprechende Anhydrid schon durch ein einfaches Aufkochen mit Mineralsäuren übergeht. Wir säuerten die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, kochten kurze Zeit und zogen dann mit Äther aus. Die ätherische Lösung gibt an kohlenstoffsaures Natrium die Lävulinsäure ab, während das Lacton in Lösung bleibt. Mit wasserfreiem, kohlenstoffsaurem Kalium getrocknet, sott der nach Entfernung des Äthers bleibende Rückstand vollständig bei 205° und gab bei der Analyse Zahlen, die mit den für das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-valeriansäure berechneten übereinstimmten.



Als Siedepunkt wird für das letztere 207—208°<sup>1)</sup> angegeben. Die stattgehabte Reaktion ließe sich etwa durch nachfolgende Gleichung wiedergeben:



Natürlich können wir nicht ausschließen, daß ein Teil der Oxyvaleriansäure möglicherweise auch in Gestalt des betreffenden Äthylesters vorhanden gewesen ist.

#### Hydrolyse des Menthons.

Mehr indessen als auf die Ketonverbindungen mit offener Kette haben wir unsere Aufmerksamkeit auf die cyclischen und hauptsächlich auf die in der Natur vorkommenden Verbindungen gerichtet, da gerade diese aus verschiedenen Gründen ein besonderes Interesse boten. In diesen Fällen sollte die Hydrolyse nicht zu einer wahren Spaltung der Molekel führen, sondern vielmehr zu einer Öffnung des Ringes. So ist es in der Tat, und wir haben hieraufbezüglich schon eine ganze Reihe von Beobachtungen gesammelt, die wir, sobald unsere Untersuchungen völlig abgeschlossen sind, nach und nach veröffentlichen werden; für heute beschränken wir uns darauf, unsere mit dem Menthon, dem ersten von uns studierten cyclischen Keton, erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

<sup>1)</sup> Siehe Beilstein, I. 566.

Zu wiederholten Malen haben wir immer während der Sommer- und Herbstmonate wäßrig-alkoholische Lösungen von Menthon belichtet. Im ganzen wandten wir so an 260 g Menthon, 975 ccm Alkohol und 520 ccm Wasser. Wenn man nach diesen Verhältnissen arbeitet, so erhält man eine völlig homogene, farblose Lösung. Während der Belichtung wird das Gleichgewicht gestört, und es scheidet sich über der wäßrig-alkoholischen Lösung eine Ölschicht ab.

Das Produkt hat saure Reaktion angenommen und besitzt einen eigentümlichen Geruch, der sich deutlich neben dem des unverändert gebliebenen Menthons bemerkbar macht. Die Verarbeitung vollzogen wir in folgender Weise:

Der Röhreninhalt, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, wurde mit kohlensaurem Natrium unter öfterem Schütteln neutralisiert und dann in einem Scheidetrichter absitzen gelassen. So scheidet sich eine oben schwimmende Ölschicht ab, die neben unverändert gebliebenem Menthon einen Aldehyd enthält, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die unten stehende Lösung enthält nur so geringe Mengen von Öl noch gelöst, daß sie ohne weiteres destilliert und konzentriert werden kann, um das darin gelöste Salz zu gewinnen. Nach Entfernung des Alkohols wird sie daher, nachdem sie noch vorher von einer geringen harzig-milchigen Ausscheidung durch Filtration getrennt war, zur Trockne gebracht. So erhielten wir einen Salzurückstand (aus 100 g Menthon 10.7 g), aus dem wir mit verdünnter Schwefelsäure eine Fettsäure in Freiheit setzen konnten, welche letztere in Äther aufgenommen und mittels Chlorcalcium getrocknet, unter einem Druck von 17 mm bei 149—158° sott. Unter gewöhnlichem Druck weiter durch Destillation gereinigt, bildete die Säure ein Produkt vom Sdp. 249—252°. Die Analyse des entsprechenden Silbersalzes ergab uns die Zusammensetzung einer Decylsäure,  $C_{10}H_{20}O_2$ .

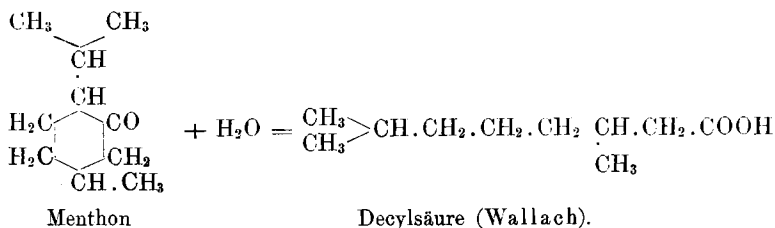
$C_{10}H_{19}O_2Ag$ . Ber. C 43.01, H 6.81, Ag 38.71.  
Gef. » 42.60, » 7.04, » 38.79.

Beim Durchgehen der betreffenden Literatur konnten wir uns leicht überzeugen, daß unsere Säure identisch war mit der von O. Wallach beim Schmelzen des Menthonoxims mit Kaliumhydrat<sup>1)</sup> erhaltenen. Wallach gibt für seine Säure den Sdp. 249—251° an.

Die Hydrolyse des Methons vollzieht sich in analoger Weise, wie die der gesättigten Ketone mit offener Kette, nur daß in diesem Fall nicht eine Spaltung der Molekel statthat, sondern, wie wir schon erwähnten, eine einfache Öffnung des Rings. Nimmt man die von

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 296, 126.

O. Wallach aufgestellte Formel an, so ließe sich dieser Teil der Hydrolyse in folgender Weise verbildlichen:



Dies ist indessen nicht die einzige Metamorphose, die das Licht in einer verdünnt-alkoholischen Mentholnösung bewirkt; es hat noch eine andere, gleichzeitige, und ungleich interessantere statt. Die ölige, vorher erwähnte, obere Schicht, die, wie beschrieben, von der wäßrigen Lösung der Decylsäure getrennt worden war, besteht nicht nur aus unverändertem Menthon, sondern enthält einen Aldehyd, der sich schon durch den Geruch bemerkbar macht. Da nun das Menthon sich nicht leicht mit Bisulfit verbindet, haben wir uns gerade des letzteren zum Fassen des Aldehyds bedienen können. Zu dem Zweck wurde die erwähnte Ölschicht mit etwa dem 3-fachen Volum von Äther verdünnt und mit einer vorher von schwefliger Säure befreiten, konzentrierten Lösung von Bisulfit einige Zeit geschüttelt. Es bildet sich nach kurzem eine reichliche Fällung, aus weißen, seidglänzenden Blättchen bestehend, die, nachdem sie sich abgesetzt hatte und getrennt worden war, mit kaltem Äther wiederholt gewaschen wurde. In der Ätherlösung ist das unveränderte Menthon enthalten. Die Bisulfitverbindung wurde bei gelinder Wärme mittels kohlen Säurem Kalium zersetzt und die so erhaltene Lösung ihrerseits ausgeäthert. Der Ätherauszug, der vorher mit wasserfreiem, schwefelsaurem Natrium getrocknet war, liefert nach Entfernung des Lösungsmittels schon ziemlich reinen Aldehyd (aus 160 *d*-Menthon z. B. 11.5 g) vom Sdp. 193—197°. Um die letzten Spuren von Menthon, die er noch enthalten konnte, daraus zu entfernen, haben wir ihn nochmals einer Behandlung mit Bisulfit unterworfen. Die abgeschiedene Verbindung wurde auf Leinwand abtropfen gelassen, dann auf Tonteller gestrichen, abgepreßt und schließlich nach dem Pulvern mit Äther gewaschen. Bei der nun folgenden Zersetzung mittels Kalilauge lieferte sie uns ein Produkt, das vom ersten bis letzten Tropfen bei 195° sott.

Die Analyse bestätigte, daß die Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie das Menthon hatte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 77.89, H 11.71.  
Gef. » 77.51, » 11.99.

Sie ist indessen ein Aldehyd; schon der angenehme Geruch, ähnlich dem des Citronellals, zeigte dies an. Beweisend ist indessen hierfür das Verhalten der Verbindung gegenüber dem Angelischen Reagens. Nach den Angaben von Angeli, Rimini <sup>1)</sup> und Velardi <sup>2)</sup> sind wir folgendermaßen verfahren. Zu einer Lösung von 3 g unseres Aldehyds und 3.5 g Benzsulphhydroxamsäure, in 15 ccm Alkohol, fügten wir eine Lösung von 4 g Kalihydrat in 40 ccm Alkohol. Die Reaktion hat sogleich statt. Die alkoholische Lösung gossen wir direkt in Wasser und gaben, nach Abstumpfung des Alkalis mit verdünnter Essigsäure, eine Lösung von essigsauerm Kupfer hinzu. Die grasgrüne reichliche Fällung, die sogleich sich abscheidet, stellt das Kupfersalz der Hydroxamsäure dar. Auf dem Filter ausgewaschen, wurde sie in der Kälte längere Zeit mit 20-prozentiger Schwefelsäure in Berührung gelassen. Die Hydroxamsäure scheidet sich so als später erstarrendes Öl ab; aus Benzol umkrystallisiert, erhält man sie in Gestalt von weißen, fettglänzenden, bei 108—109° schmelzenden Blättchen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}O_2N$ .

$C_{10}H_{19}O_2N$ . Ber. C 64.86, H 10.28.

Gef. » 64.66, » 10.78.

Das Produkt, das sich neben der Decylsäure bei der Hydrolyse des Menthons bildet, ist also ein Aldehyd von derselben Zusammensetzung. Sein Siedepunkt ist 195°; er ist optisch aktiv, sein Drehungsvermögen bei 10° (Natriumlicht) in einem Dezimeterrohr ist  $\alpha_D = + 9^\circ 40'$ .

Es handelte sich nun vor allem darum, zu sehen, ob unser Aldehyd mit dem Citronellal, welches die gleiche Zusammensetzung hat, identisch war. Der Geruch ist zwar sehr ähnlich, indessen doch deutlich davon verschieden. Außerdem geben für das Citronellal die Autoren einen zwischen 202—208° liegenden Siedepunkt an. Semmler <sup>3)</sup> nimmt den Siedepunkt bei 205—206° an. Das Drehungsvermögen ist sehr verschieden und kann nicht in Betracht kommen. — Die Hydroxamsäure des Citronellals wurde schon von Velardi <sup>4)</sup> beschrieben, er gibt den Schmp. 72—74° an. — Um uns hierüber ein eigenes Urteil zu bilden, haben wir zunächst aus einem uns von der Firma Schimmel & Co. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Muster von Citronellal mit Hilfe der Bisulfitverbindung, nach den Angaben von Tiemann <sup>5)</sup>, reines Citronellal dargestellt und gefunden, daß das so gereinigte Citronellal bei 203—204° sott. Wir haben dann gleichfalls aus dem reinen Citronellal die entsprechende Hydro-

<sup>1)</sup> Gazz. Chim. Ital. **31**, II, 86.      <sup>2)</sup> Gazz. Chim. Ital. **34**, II, 66.

<sup>3)</sup> Die ätherischen Öle. Leipzig 1905. Vol. I, 589.      <sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **31**, 3306 [1897].



xamsäure erhalten und gefunden, daß dieselbe den Schmp. 72—73° hatte, aber ungleich löslicher in Benzol war als die unsere.

Schließlich haben wir auch noch die Semicarbazone sowohl unseres Aldehyds, als auch des Citronellals dargestellt. Die entsprechende Verbindung des ersteren krystallisierte aus Petroläther in Gestalt von feinen, weißen, die ganze Flüssigkeit leicht anfüllenden Nadelchen. Aus einem weniger reinen Aldehyd, den wir anfangs verwandten, erhielten wir ein bei 79—80° schmelzendes Produkt.

$C_{11}H_{21}ON_3$ . Ber. C 62.56, H 9.95.

Gef. » 62.51, » 10.42.

Später bei einer Neudarstellung unter Anwendung eines über die Bisulfitverbindung nochmals gereinigten und bei 195° konstant siedenden Aldehyds bekamen wir ein Semicarbazone, das sogleich den Schmp. 88—89° hatte.

Für das Semicarbazone des Citronellals geben die Autoren den Schmp. 82.5°<sup>1)</sup> an. Die von uns aus reinstem Citronellal vergleichsweise dargestellte Verbindung krystallisierte in Gestalt von kleinen Nadeln, hatte ein von der unsrigen durchaus verschiedenes Ansehen und schmolz bei 81—82°.

Aus allem diesem glauben wir nun schließen zu müssen, daß der vom Menthon herstammende Aldehyd verschieden ist von dem gewöhnlichen Citronellal. Otto Wallach, der unermüdliche Erforscher der Terpenchemie, erhielt aus dem Menthonoxim einen Alkohol, das Menthocitronellol, und aus dem letzteren durch Oxydation einen Aldehyd, das Menthocitronellal, welches identisch mit unserer Verbindung sein könnte. Wallach<sup>2)</sup> gibt den Siedepunkt um 200° an, der Schmelzpunkt seines Semicarbazons 89° stimmt mit dem unsrigen überein. Auf unsere briefliche Anfrage antwortete uns Hr. O. Wallach in liebenswürdigster Weise: Die Möglichkeit, daß beide Aldehyde identisch sein könnten, wäre gewiß nicht von der Hand zu weisen. Er riet uns ferner an, das unserem Aldehyd entsprechende Säureamid darzustellen, um es mit dem von ihm aus der Menthonensäure<sup>3)</sup> erhaltenen zu vergleichen. Wir hoffen nun in der Folge, sowie uns wieder neues Material zur Verfügung stehen wird, auf diesen Vorschlag zurückkommen zu können. — Von der oben beschriebenen Hydroxamsäure kann man nach Angeli durch einfache Hydrolyse zu der dem angewandten Aldehyd entsprechenden Säure gelangen, ohne seine Zuflucht zu einer Oxydation, die bei ungesättigten Aldehyden einige Schwierigkeiten bietet, nehmen zu müssen. In einigen Fällen ähnlich wie dieser, auf die wir seinerzeit ausführlicher zurück-

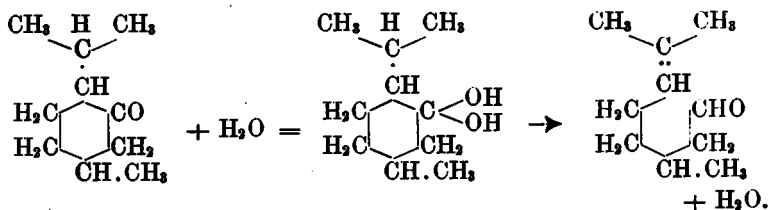
<sup>1)</sup> s. Semmler, loc. cit. S. 613.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **296**, 131 u. 132.

<sup>3)</sup> *ibid.* S. 125.

kommen werden, konnten wir diesen Übergang mit großem Vorteil ausführen.

Will man nun auf Grund der vorliegenden Resultate eine Ringöffnung des Menthons, analog wie im vorigen Fall, annehmen, so könnte man vermuten, daß das Licht zunächst die Anlagerung und dann die Abspaltung einer Molekel Wasser, etwa in der unten angedeuteten Weise bewirkt; man käme so zu folgender Konstitution des von uns erhaltenen Aldehyds, der möglicherweise identisch mit dem Menthocitronellal sein könnte.



Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß die wäßrig-alkoholische Lösung des Menthons schon nach kurzer Belichtung (z. B. vom 27/11—30/1) saure Reaktion und einen etwas veränderten Geruch aufwies, während dieselbe, im Dunkeln aufbewahrt, noch nach 6 Monaten sich unverändert gehalten hatte.

Dasselbe negative Resultat erhielten wir übrigens nebenbei gesagt auch, als wir dieselbe Lösung während 6 Stunden auf 170° in zugschmelzener Röhre erhitzen.

Dieser kurzen Mitteilung möchten wir noch hinzufügen, daß das Studium der verschiedenen cyclischen, natürlichen, sowie künstlichen Ketone, das uns sehr verschiedene Resultate geliefert hat (wir erwähnen hier Cyclohexanon und die drei isomeren Methylcyclohexanone, Dihydrocarvon und Carvon, Campher und Fenchon), bereits sehr vorgeschritten ist, und wir hoffen, schon in nicht allzu ferner Zeit hierüber berichten zu können. Unsere Absicht ist ferner, und wir bereiten gerade augenblicklich das betreffende Material vor, die Hydrolyse des Inosits und auch andere Fälle, wo der Ausgangspunkt nicht ein Keton ist, zu studieren, ferner auch unsere Versuche auszudehnen auf stickstoffhaltige cyclische Ketone, z. B. das Tropinon und das Triacetonamin. Auch die umgekehrten Reaktionen, welche die schönen Versuche von Bouveault gezeitigt haben, werden von uns in Betracht gezogen werden.

Bologna, 24. April 1907.