

kuchen wird aus siedendem Petroläther umkrystallisiert und ein Dibromid von folgenden Eigenschaft erhalten: Schmp. 89—90°.

0.1203 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₁₂H₁₆Br₂O₃. Ber. C 39.12, H 4.35.

Gef. » 39.02, » 4.49.

Brom-Bestimmung: 0.1497 g Sbst. ergaben 0.1523 g AgBr = 0.064835 g Br, entsprechend 43.31 % Br, während C₁₂H₁₆Br₂O₃ 43.48 % Br erfordert.

Hieraus geht eindeutig hervor, daß in der Tat dem Elemicin, dem Hauptbestandteil des hochsiedenden, spezifisch schweren Bestandteils des Elemöls, die Formel C₁₂H₁₆O₃ zukommt. Nunmehr folgt aber aus oben erwähnten Versuchen, daß die doppelte Bindung in der β , γ -Stellung steht, also kann die ungesättigte Seitenkette nur eine Allylgruppe sein. Demnach ist das Elemicin anzusprechen als Allyl-1-trimethoxy-3.4.5-benzol und das Iso-elemicin als die entsprechende Propenylverbindung. Mit dieser Auffassung des Elemicins stimmen alle seine Reaktionen überein. Die weiteren Untersuchungen sollen zur weiteren Bestätigung dieser Auffassung dienen und die wissenschaftlich interessanten Derivate gewinnen lassen.

Berlin, Mitte Juni 1908.

374. C. Harries und Alfred Himmelmann: Zur Kenntnis der Verbindungen der Citronella-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Die Verbindungen der Citronellareihe sind zwar schon recht ausführlich untersucht worden, indessen sind ihre Konstitutionsverhältnisse immer noch nicht ganz einwandfrei festgelegt.

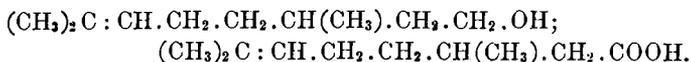
Tiemann und Schmidt¹⁾ oxydierten das Citronellal mit Permanganat und erhielten dabei 50-proz. Aceton und β -Methyladipinsäure, deren Quantität nicht bestimmt wurde.

Aus diesem Ergebnis leiteten sie für das Citronellal folgende Formel ab: (CH₃)₂C : CH.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.CHO. Da sich Citronellal, wie sie zeigen konnten, in 80-prozentiger Ausbeute zu dem Citronellol reduzieren, Citronellaloxim durch Wasserabspaltung und Verseifung, wie Semmler²⁾ früher gefunden hatte, in Citronella-

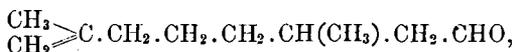
¹⁾ Diese Berichte **29**, 903 [1896].

²⁾ Diese Berichte **26**, 2256 [1893]; vergl. auch F. Kremers, Amer. chem. Journ. **14**, 203.

säure überführen läßt, so teilten sie diesen beiden Verbindungen die analogen Formeln zu:

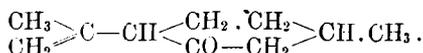


Barbier¹⁾ hat dann zuerst auf Grund des Übergangs von Citronellal in Menthylglykol die Formel desselben folgendermaßen umgestaltet:

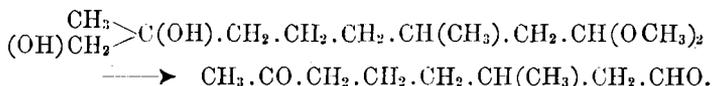


und der eine²⁾ von uns hat später verschiedene Experimentaluntersuchungen ausgeführt, welche diese Formel begründeten.

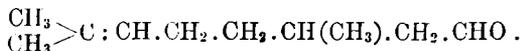
Erstens geht Citronellal bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid nach Tiemann und Schmidt³⁾ in Isopulegol über. Im Isopulegol bzw. Isopulegon liegt aber nach Harries und Röder⁴⁾ die Doppelbindung in (8.9)-Stellung:



Sodann läßt sich durch vorsichtige Oxydation⁴⁾ des Citronellalacetals mit Permanganat ein Glykol gewinnen, welches bei weiterer Oxydation mit Chromsäure einen Ketoaldehyd (C₉H₁₆O₂) liefert. Diese Resultate konnten am besten in folgender Weise erklärt werden:



Eine weitere Stütze erfuhr diese Anschauung durch Ergebnisse früherer Arbeiten von Wallach⁵⁾ über Menthocitronellal, von dem er gezeigt hatte, daß es mit Citronellal nicht identisch ist, und von Bonveault⁶⁾, der im Rosenöl das *l*-Rhodinol auffand. Dieses läßt sich in einen dem Citronellal isomeren Aldehyd umwandeln, der mit Essigsäureanhydrid Menthon und nicht Isopulegon liefert. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt infolgedessen das Rhodinol die Formel, welche Tiemann und Schmidt dem Citronellal zuerst zugewiesen hatten:



1) Compt. rend. **124**, 1308 [1897].

2) Harries und Röder, diese Berichte **32**, 3357 [1899].

3) Diese Berichte **30**, 22 [1897].

4) Harries und Schauwecker, diese Berichte **34**, 2981 [1901].

5) Ann. d. Chem. **278**, 302 [1893]; **296**, 131 [1897].

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

Zu bemerken ist aber, daß die Übergänge, auf die es ankommt, nicht quantitativ genau genug verfolgt werden konnten. Infolgedessen erschien es notwendig, noch einmal eine schärfere Methode zur Konstitutionsaufklärung anzuwenden.

Wir haben nun vor kurzem¹⁾ gezeigt, daß man mit Hilfe des Ozons die Konstitution der beiden Citrale in exakter Weise durch quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte ihrer Diozonide mit Wasser aufklären kann; es erschien daher aussichtsreich, in derselben Weise auch die Glieder der Citronellalreihe zu bearbeiten.

Wenn die Reaktion hier normal verlief, sollte man erwarten, daß die zunächst entstehenden Monozonide unter Zugrundelegung der Citronellalformel von Barbier und Harries bei der Spaltung mit Wasser unter Bildung von Formaldehyd in Ketone mit einer Kette von 9 Kohlenstoffatomen übergehen würden:

- I. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Citronellol,
 II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ aus Citronellal,
 III. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ aus Citronellsäure.

In der Tat erhielten wir aus allen drei Verbindungen Ozonide²⁾, welche aber zunächst nicht dem normalen Typus entsprechen. Sie lassen sich auch durch Wasser spalten, aber die Trennung der Spaltstücke war mit so großen Schwierigkeiten verknüpft, daß wir schließlich darauf verzichten mußten, die gesuchten Ketone, C_9 in reinem Zustande zu isolieren.

Wir machten aber folgende interessante Beobachtung, die für die Beurteilung der Konstitution dieser Körperklasse von Wichtigkeit sein dürfte.

In allen drei Fällen, besonders aber beim Citronellal-ozonid, konnten wir die Bildung von Aceton-süperoxyd bei der Spaltung mit Wasser feststellen. Dies führte uns dazu, auch auf Aceton zu prüfen, und hierbei fanden wir bei den drei Verbindungen der Citronellalreihe das Auftreten von Aceton. Wenn Aceton vorhanden war, mußte sich auch β -Methyl-adipinsäure gebildet haben, und in der Tat konnte auch diese Säure isoliert werden. Bei der quantitativen Bestimmung fanden wir nun das Resultat, daß das gebildete Aceton an Menge der β -Methyladipinsäure entspricht, nur beim Citronellol konnte diese Säure nicht konstatiert werden.

Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß bei der Spaltung des Citronellal-ozonids neben dem Ketonaldehyd $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ zunächst

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2823 [1907].

²⁾ Das Citronellal-ozonid ist schon von Langheld, Ann. d. Chem. **343**, 351 [1906] beschrieben worden.

β -Methyl-adipindialdehyd gebildet wird, welcher sehr leicht über den β -Methyladipinsäurehalbdehyd in die β -Methyladipinsäure durch Oxydation oder Autoxydation übergeht. Dasselbe ist bei dem Citronellasäure-ozonid der Fall. Hier entsteht neben der Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ ebenfalls zunächst der leicht veränderliche β -Methyladipinsäurehalbdehyd.

Beim Citronellol-ozonid dagegen tritt neben dem Ketonalkohol $C_9H_{18}O_2$ in erster Phase ein Aldehydalkohol auf $OCH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$, und dieser wird nicht so leicht in β -Methyladipinsäure umgewandelt. Infolge dessen gewinnt man bei unserem Verfahren nur das diesem Aldehyd entsprechende Aceton.

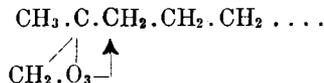
Wir erhielten folgende Werte:

Ozonide	angew. Menge g	Aceton			β -Methyladipin- säure		
		gef. g	ber. g	%	gef. g	ber. g	%
Citronellol . .	15	0.8	3.7	21	—	—	—
Citronellal . .	25	2.0	6.2	32	6.0	17.1	35
Citronellasäure .	20	2.6	4.9	52	8.0	13.6	58

Man sieht hieraus, daß die für Aceton und Methyladipinsäure gefundenen Werte recht gut übereinstimmen. Es ist immer etwas mehr von der Säure als vom Aceton ermittelt worden, was sich daraus leicht erklären läßt, daß das letztere schwieriger als die erstere isoliert werden kann. Die der β -Methyladipinsäure entsprechenden Aldehyde erscheinen beim Citronellal und der Citronellasäure ganz verschwunden zu sein. Ferner sieht man, daß, je negativer der Komplex wird, sich desto mehr Aceton und Säure bilden.

Man kann nun diese Beobachtung in zweierlei Richtung interpretieren.

Einmal könnte das primär an die Doppelbindung (8.9) angelagerte Ozon bei der Spaltung mit Wasser weitergreifend oxydieren:



Es wäre dies dann ein Beispiel dafür, daß Ozon nicht immer an der Stelle oxydierend wirkt, wo es sich anlagert.

Wir kennen in der Tat einen solchen Fall, der für eine derartige Erscheinung sprechen könnte, Pulegon-ozonidperoxyd, $C_{10}H_{16}O_5$, geht nämlich außerordentlich leicht in β -Methyladipinsäure, und zwar zu

β -Methyladipinsäure liefert, während der andere Teil in ein Glykol umgewandelt wird. Ersterer entspricht der im technischen Citronellal vorhandenen Menge an Rhodinal, letzterer der an Citronellal. Und es ist möglich, daß im wesentlichen nur dieses Glykol dann später mit Chromsäure und Eisessig zu dem Ketoaldehyd $C_9H_{16}O_2$ oxydiert wurde. Das technische Citronellal verschiedener Herkunft ist aber anscheinend nicht gleichartig zusammengesetzt. Denn während bei Citronellal von Schimmel & Co. bis zu 60% von dem Halbacetal der β -Methyladipinsäure erhalten wurden, konnten bei später ausgeführten Versuchen mit Citronellal von Haarmann & Reimer nur ca. 40% dieser Verbindung isoliert werden. Damit würde die Analyse des Citronellals vermittlems Ozon übereinstimmen, welche wir jetzt ausgeführt haben. Dieses Citronellal hatte uns wieder die letztere Firma geliefert.

Die Derivate der Verbindungen der Citronellareihe haben auch selten einen scharfen Schmelzpunkt, so hat man insbesondere bei der Darstellung und Reinigung des Semicarbazons des Citronellals nach Tiemann den Eindruck, als habe man es mit einem Gemenge von zwei Substanzen zu tun. Das von Bouveault¹⁾ untersuchte Rhodinal wird dagegen eine reinere Verbindung sein, denn sonst hätte er bei der Kondensation mit Essigsäureanhydrid neben Menthon auch Isopulegol, einen ungesättigten Alkohol, beobachten müssen. Wir möchten uns daher für die zuletzt angeführte Interpretation aussprechen, wenn sie auch noch nicht einwandfrei erwiesen ist. Da hiernach die Verbindungen der Citronellareihe Gemische sind, so müssen auch die im folgenden beschriebenen Ozonide ebenfalls als solche angesehen werden. Die Ausbeuten an den Ozoniden sind, wie in den meisten untersuchten Fällen, quantitativ. Infolge der im experimentellen Teile beschriebenen Reinigung durch Umlösen entstehen aber kleine Verluste, die je nach der Löslichkeit des betreffenden Körpers verschieden sind.

Experimenteller Teil.

Citronellal²⁾.

Während, wie wir kürzlich zeigten, das Citral ein Monozonid $C_{10}H_{16}O_4$ und ein Diozonid $C_{10}H_{16}O_7$ je nach den Lösungsmitteln bildet, indem für jede Doppelbindung nur 1 Mol. Ozon addiert wird, finden wir bei dem Citronellal ein ganz verschiedenes Verhalten.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Das für die folgenden Versuche verwendete Citronellal wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Schmidt, diese Berichte **29**, 904 [1896] über die Bisulfitverbindung sorgfältig gereinigt. Vergl. auch diese Berichte **32**, 817 [1899].

Citronellal-ozonidperoxyd.

Verhalten des Citronellals gegen Ozon ohne Lösungsmittel.

Schon Langheld¹⁾ zeigte, daß, wenn Citronellal ohne Lösungsmittel ozonisiert wird, ein dicker Sirup entsteht, dessen Zusammensetzung ziemlich genau auf die Formel $C_{10}H_{18}O_3$ und nicht wie man erwarten sollte, auf $C_{10}H_{18}O_4$ stimmende Werte liefert.

Wir haben nun die Angaben von Langheld nachgeprüft und bestätigt gefunden. Langheld hat das Ozonid keinem Reinigungsprozeß unterworfen. Wir haben dagegen das durch direkte Ozonisierung erhaltene Öl in wenig Essigester aufgenommen (dabei schied sich eine kleine Menge Acetonsuperoxyd ab), und die filtrierte Lösung mit Petroläther gefällt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses wurde das dicke Öl im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auch das so gereinigte Ozonid zeigte dieselben Analysenresultate wie Langheld sie gefunden hat.

0.137 g Subst.: 0.2804 g CO_2 , 0.1043 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 55.0, H 8.3.

Gef. » 55.8, » 8.5.

Der von Langheld seinerzeit gegebenen Beschreibung der Eigenschaften ist nichts besonderes hinzuzufügen.

Das so erhaltene Ozonderivat des Citronellal ist also analog wie andere Verbindungen mit Carbonyl zusammengesetzt. Es ist nun früher gezeigt worden²⁾, daß in solchen Ozonidperoxyden ein Sauerstoffatom durch Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonat herausgenommen und dadurch ein normales Ozonid gewonnen werden kann. Wir versuchten, diese Methode auch bei dem Citronellal-ozonidperoxyd anzuwenden, und konnten konstatieren, daß sich die Zusammensetzung des gewaschenen Produktes wesentlich ändert und derjenigen eines normalen Ozonides nahe kommt. Ganz rein haben wir das normale Ozonid allerdings nicht erhalten können.

Normales Citronellal-ozonid.

Das Citronellalozonidperoxyd wurde in der dreifachen Menge Äther gelöst und mehrere Male mit Wasser und Natriumbicarbonat durchgeschüttelt. Die Waschwässer gaben die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 350 [1906].

²⁾ Vergl. Harries und Thieme, diese Berichte **39**, 2844 [1906].

0.120 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₈ O ₃ .	Ber. C 55.0,	H 8.3.
C ₁₀ H ₁₈ O ₄ .	» » 59.4,	» 8.9.
	Gef. » 57.3, 57.9,	» 8.7, 8.9.

Die Zahlen der 2. Analyse stammen von einem Produkt, welches durch nochmaliges Waschen eines Präparates erhalten war, das zunächst die Werte I ergeben hatte. Das *n*. Citronellal-ozonid unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wenig von dem ersteren.

Verhalten des Citronellal gegen Ozon in einem Lösungsmittel.

Verbindung C₁₀H₁₈O₆.

Die Lösung des Citronellal in Tetrachlorkohlenstoff wird durch Ozon bei guter Kühlung in eine dickliche Flüssigkeit verwandelt. Man leitet so lange ein, bis die Lösung eine blaue Färbung annimmt. Das Ozonid wird durch Petroläther als dicker, farbloser Syrup abgeschieden, der durch Aufnehmen in Essigester und Fällen mit Petroläther in der vorhin beschriebenen Weise gereinigt und getrocknet wird.

Die Analysen verschiedener Präparate gaben untereinander übereinstimmende Resultate, aus denen hervorgeht, daß in diesem Ozonid noch mehr Sauerstoff vorhanden ist.

0.165 g Sbst.: 0.3158 g CO₂, 0.1118 H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 0.3374 CO₂, 0.1170 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₈ O ₄ .	Ber. C 59.4,	H 8.9.
C ₁₀ H ₁₈ O ₅ .	» » 55.0,	» 8.3.
C ₁₀ H ₁₈ O ₆ .	» » 51.3,	» 7.7.
	Gef. » 52.2, 51.5, 51.5,	» 7.5, 7.3, 7.2.

Man hätte denken können, daß bei dieser Ozonisierung das Citronellal in das Citronellasäure-ozonidperoxyd, C₁₀H₁₈O₆, übergegangen sei, allein, wie nachher gezeigt wird, sind die Eigenschaften der beiden Verbindungen verschieden. Das letztere ist in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich.

Das beschriebene neue Ozonid ist ein farbloser, dicker Syrup von äußerst stechendem Geruch, wahrscheinlich rührt dieser von kleinen Mengen Formaldehyd her, die sich abspalten. Es ist in allen gebräuchlichen, organischen Solvenzien, außer Petroläther, leicht löslich und besitzt alle Eigenschaften der Ozonide, nur ist es nicht explosiv. Beim Erwärmen mit Wasser wird es schneller als das Citronellal-ozonidperoxyd zersetzt, dabei geht es in Lösung. In derselben ist Wasserstoffsperoxyd nachweisbar. Fehlingsche Flüssigkeit wird stark reduziert.

Spaltung der Citronellal-ozonide mit Wasser.

Für die Spaltung wurden die Verbindungen $C_{10}H_{18}O_5$ und $C_{10}H_{18}O_6$ benutzt, bei beiden erhielten wir in jeder Hinsicht die gleichen Resultate.

25 g Ozonid wurden mit 300 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Im Rückflußkühler setzen sich kleine Mengen von Acetonsuperoxyd ab, das Ozonid geht bis auf einen kleinen Teil in Lösung. Zunächst wird dieselbe zur Isolierung des Acetons vermittelt einer Kolonne bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit bei $56-58^\circ$ übergeht, welche sich als reines Aceton identifizieren läßt; sie beträgt 2 g. Dann wurde die Flüssigkeit im Vakuum vorsichtig eingedampft, wobei als Rückstand 18 g eines hellgelben Öles hinterblieben. Bei der nunmehr vorgenommenen Fraktionierung unter 12 mm Druck färbte sich dieses Öl bald dunkel; von $100-190^\circ$ gingen 7 g über, welche Fehlingsche Flüssigkeit reduzierten und aldehydische Bestandteile, sehr wahrscheinlich auch den gesuchten Ketoaldehyd $C_9H_{16}O_2$, enthielten. Es war aber sehr schwer, auch bei öfter wiederholter Destillation daraus ein einigermaßen einheitliches Produkt abzuscheiden, sodaß wir auf die weitere Verarbeitung dieser Fraktion schließlich verzichteten. Der Ketoaldehyd $C_9H_{16}O_2$ scheint zur Selbstkondensation zu neigen, wobei dann ein hydroaromatisches Keton entstehen würde. Es dürfte zu weit führen, hier auf diese Verhältnisse, deren Aufklärung wir viel Zeit vergeblich opferten, näher einzugehen.

Nach 190° stieg das Thermometer auf ca. 200° , und das nun übergehende Öl erstarrte in der Vorlage zu einem hellgelben Krystallkuchen, ca. 6 g. Als Destillationsrückstand hinterblieben 5 g einer schwarzen harzigen Masse.

Der Krystallkuchen wurde zur weiteren Reinigung in wenig Wasser gelöst und von kleinen, nicht aufgenommenen, öligen Anteilen filtriert. Beim Einengen scheidet sich die Verbindung rein weiß ab und kann durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Chloroform (3:1) unter Zusatz von Petroläther in feinen Nadeln erhalten werden, die bei 89° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Annahme, daß β -Methyl-adipinsäure vorlag.

0.1246 g Sbst.: 0.2388 g CO_2 , 0.0838 g H_2O .

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.5, H 7.5.

Gef. » 52.3, » 7.5.

25 g Ozonid ergaben demnach 2 g Aceton und 6 g β -Methyladipinsäure oder 32 bzw. 35 % der berechneten Menge.

Citronellasäure.

Diese Säure, aus Citronellal-aldoxim durch Wasserabspaltung und durch Verseifen des entstandenen Nitrils nach Semmler¹⁾ gewonnen, verhält sich ganz ähnlich wie das Citronellal, indem auch bei ihr die Bildung von drei verschiedenen Ozoniden konstatiert werden konnte.

Citronellasäure-ozonidperoxyd, $C_{10}H_{18}O_6$,

bildet sich zunächst immer, wenn man die Säure in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Ozon so lange behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Brom-Eisessig versetzt, diesen nicht mehr entfärbt. Es scheidet sich bei der Ozonisierung als dicker, farbloser Syrup ab, welcher außer von Tetrachlorkohlenstoff auch von Äther und Petroläther nicht aufgenommen wird; in Essigester, Benzol, Alkohol ist er dagegen löslich. Er besitzt die Eigenschaften der Ozonide, ist aber wenig explosiv. Zur Analyse wurde er wie früher gereinigt und getrocknet.

0.2650 g Subst.: 0.5112 g CO_2 , 0.1908 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_6$. Ber. C 51.3, H 7.7.

Gef. » 52.6, » 8.0.

Die Citronellasäure verhält sich also ganz ähnlich wie die Ölsäure. Es wurde deshalb wie bei dieser versucht, durch Waschen mit Wasser ein Sauerstoffatom herauszunehmen, um aus dem Ozonidperoxyd das normale Citronellasäure-ozonid zu erhalten; Bicarbonat konnte in diesem Falle aus experimentellen Rücksichten nicht benutzt werden, weil das Ozonid in Äther unlöslich ist.

Es konnte in der Tat konstatiert werden, daß die Waschwässer Wasserstoffsperoxyd enthielten, nicht aber die Fehlingsche Flüssigkeit reduzierten, ein Zeichen, daß die eigentliche Ozonidgruppe unangegriffen blieb. Die Analyse deutet darauf hin, daß der Kohlenstoffgehalt bei einem so behandelten, im Vacuum getrockneten Präparat eine Zunahme erfährt.

0.1255 g Subst.: 0.2484 g CO_2 , 0.0382 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_5$. Ber. C 55.0, H 8.3.

Gef. » 53.9, » 7.8.

Ozonid $C_{10}H_{18}O_7$.

Behandelt man die Tetrachlorkohlenstofflösung der Citronellasäure sehr lange mit Ozon, so daß die Flüssigkeit durch letzteres blau gefärbt wird, und reinigt und trocknet das ausgeschiedene Öl in der vorher beschriebenen Weise, so findet man bei der Analyse Werte, welche darauf hinweisen, daß noch ein weiteres Sauerstoffatom ein-

¹⁾ loc. cit.

getreten ist. Das Produkt unterscheidet sich in seinen Eigenschaften sonst nicht besonders von dem Citronellasäure-ozonidperoxyd.

0.1318 g Sbst.: 0.2336 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₇. Ber. C 48.0, H 7.2.

Gef. » 48.3, » 7.4

Ob hier wirklich eine neue Verbindung vorliegt oder nicht, müssen weitere Untersuchungen an einfacheren Körpern zeigen; zu bemerken ist nur, daß auch die Ölsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung bei sehr lang andauernder Behandlung mit Ozon noch ein fünftes Sauerstoffatom aufzunehmen und dabei in eine Ozonidverbindung C₁₈H₃₄O₂.O₅ überzugehen scheint.

Spaltung der Citronellasäure-ozonide mit Wasser.

Die Ozonide der Citronellasäure verhalten sich beim Erwärmen mit Wasser ganz ähnlich wie diejenigen des Citronellals. Nach einhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gehen sie bis auf einen kleinen öligen Rückstand in Lösung. Dieselbe gibt die Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd und reduziert in der Wärme Fehlingsche Flüssigkeit.

Die Verarbeitung und Isolierung der Spaltprodukte wurde genau nach der beim Citronellal beschriebenen Methode ausgeführt.

So erhielten wir aus 20 g Ozonid 2.6 g Aceton und 12 g eines Öles, welches beim Abdampfen des Wassers im Vakuum zurückblieb. Dasselbe wurde durch Destillation im Vakuum unter 12 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt.

1 g Vorlauf von 100—180°,

1 » Öl von 180—190°, aus demselben konnte kein festes Semicarbazon isoliert werden,

S » β-Methyladipinsäure, Sdp. ca. 200°,

2 » harziger Rückstand.

Da wir vermuteten, daß die β-Methyladipinsäure eventl. die gesuchte Ketonsäure C₉H₁₆O₃ beigemischt enthielt, führten wir die um 200° siedende Fraktion nach der E. Fischerschen Methode in den Diäthylester über, um ev. die verschiedenen Ester durch Destillation trennen zu können. Wir erhielten aber ein ganz einheitlich siedendes Produkt, welches bei 10 mm Druck von 123—126° übergang. Die Hauptmenge sott bei 124° und wurde analysiert.

0.1079 g Sbst.: 0.2432 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.1, H 9.2.

Gef. » 61.4, » 9.6.

Es lag daher ganz reine β -Methyl-adipinsäure vor. Die Spaltung hatte also folgendes Resultat:

Aceton 2.6 g, β -Methyladipinsäure 8 g oder 52% bzw. 58% der berechneten Werte.

Bei der Spaltung der Citronellasäure-ozonide gehen regelmäßig etwa 3.4 g verloren, denn aus 20 g Ozonid sollte man statt 14.6 g ungefähr 18 g Spaltungsprodukte gewinnen.

Citronellol¹⁾.

Das Citronellol verhält sich beim Ozonisieren sehr merkwürdig. Wir erwarteten, daß es als ein ungesättigter Alkohol nur 1 Molekül Ozon aufnehmen würde. Das beim Behandeln einer Citronellol-Tetrachlorkohlenstofflösung ausfallende, dicke, farblose Öl ergab aber bei den Analysen Werte, welche zeigten, daß hier ein anormal zusammengesetztes Produkt entsteht. Dieselben differieren auch untereinander erheblich. Zur Analyse wurde das Ozonid, wie früher beschrieben, durch Umlösen aus Essigester-Petroläther gereinigt und im Vakuum getrocknet. Es ist nicht explosiv und besitzt die Eigenschaften der Ozonide.

0.1939 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.1308 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 0.2388 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C ₁₀ H ₂₀ O ₄ .	Ber. C 58.8,	H 9.8.
	Gef. » 50.3, 52.9,	» 7.5, 8.0.
C ₁₀ H ₂₀ O ₆ .	Ber. » 50.8,	» 8.5.

Die Spaltung des Citronellol-ozonids

mit Wasser verläuft genau wie beim Citronellal-ozonid, auch die Verarbeitung wurde in der gleichen Weise vorgenommen. Aus 15 g Ozonid gewannen wir 0.8 g Aceton oder 21% von der berechneten Menge. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung erhielten wir ein Öl, welches bei der Destillation im Vakuum in eine große Anzahl Fraktionen 60—120°, 120—140°, 140—170°, 170—200°, 200—230° zerlegt werden konnte. Alle diese Fraktionen besitzen aldehydischen Charakter und reduzieren Fehlingsche Flüssigkeit; es gelang uns nicht,

¹⁾ Bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, wurde vor der Behandlung mit Ozon sorgfältig fraktioniert und nur die Fraktion 117—118° (17 mm) benutzt. Es scheint aber, daß diese Reinigung nicht genügt, und daß das Citronellol noch andere Stoffe beigemischt enthält, welche ebenfalls mit Ozon reagieren.

einheitliche Körper, insbesondere β -Methyladipinsäure, daraus abzuscheiden.

Man müßte, um hier Erfolg zu haben, bedeutend größere Quantitäten Citronellol-ozonid zur Spaltung verwenden, als uns zurzeit zur Verfügung standen.

**375. Richard Willstätter und Erwin W. Mayer:
Reduktion mit Platin und Wasserstoff. II. Über Dihydro-
cholesterin.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. Juni 1908.)

Die Äthylenbindung läßt sich mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin bei gewöhnlicher Temperatur reduzieren¹⁾. Die Nützlichkeit dieses Verfahrens soll am Beispiel des Cholesterins gezeigt werden, dessen Hydrierung oft vergeblich versucht worden ist. A. Windaus²⁾ sagt darüber: »Selbst energische Reduktionsmittel wie Natrium und Äthylalkohol, Zinkstaub und Eisessig, Natrium-amalgam und andere bleiben innerhalb mehrerer Stunden ohne Einwirkung auf Cholesterin«. Die Methode von Sabatier und Senderens läßt sich hier (wie bei Phytol) nicht anwenden, weil die Substanz nicht flüchtig ist.

Cholesterin wird quantitativ hydriert, wenn man in seine ätherische Lösung bei Gegenwart von Platinmohr Wasserstoff einleitet.

Es ist bezweifelt worden, daß die Elementaranalyse einer so hochmolekularen Substanz die Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff anzeige; wir finden aber unsere Analysen des Reduktionsproduktes unvereinbar mit der Formel $C_{27}H_{46}O$ (des Cholesterins) und in Übereinstimmung mit der Formel $C_{27}H_{48}O$.

Die Hydroverbindung krystallisiert ähnlich wie Cholesterin und wie dieses mit Krystallwasser; sie ist optisch aktiv, aber im entgegen-

¹⁾ Erste Mitteilung: Diese Berichte **41**, 1475 [1908]. Zur Geschichte dieser Methode sei erwähnt, daß die Äthylenbindung sich auch mit Hilfe des nach C. Paal und R. Amberger unter Zusatz von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium gewonnenen kolloidalen Palladiums, schwerer mit dem kolloidalen Platin, reduzieren läßt. Dies ist in einer bei Hr. C. Paal ausgeführten Dissertation von J. Gerum (Erlangen, 1908) am Beispiel der Zimtsäure, Fumarsäure und Maleinsäure beschrieben worden. Hr. Paal war so freundlich, uns durch Übersendung dieser Dissertation seine noch nicht veröffentlichten Resultate zugänglich zu machen.

²⁾ Diese Berichte **40**, 2637 [1907].