

stattfinden. Der Vorstand delegiert als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft für diese Zusammenkunft die HHrn. W. Ostwald, H. Wichelhaus und den Generalsekretär, Hrn. P. Jacobson.

Auszug aus 30. Der Vorstand beschließt, daß von der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine Trauerfeier für ihr am 1. März verstorbenes Ehrenmitglied Jakob Heinrich van 't Hoff veranstaltet werden soll.

Für die Maßnahmen zur Veranstaltung dieser Trauerfeier wird ein Komitee, bestehend aus den HHrn. B. Lepsius, C. Liebermann, W. Nernst, F. Oppenheim, W. Will, eingesetzt.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
A. Bannow.

## Mitteilungen.

106. F. W. Semmler und B. Zaar:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

Über „falsches Campherholzöl“ (faux camphrier); über das Vorkommen von Myrtenal und *d*-Perilla-Aldehyd in der Natur.

(Eingegangen am 13. März 1911.)

In einem früheren Berichte<sup>1)</sup> konnten wir das Vorkommen von einem Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$ , der in naher Beziehung zum *l*-Limonen steht und der der Einfachheit halber als »Perilla-Aldehyd« bezeichnet wurde, feststellen und die Konstitution dieses Aldehyds aufklären.

Der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co., Leipzig, verdanken wir eine Probe des ätherischen Öles aus falschem Campherholz, über das folgende Angaben gemacht wurden<sup>2)</sup>: Das falsche Campherholz — über die botanische Herkunft ließ sich nichts ermitteln — lieferte 2.06% eines hellgelben Öles mit den Eigenschaften:  $d_{15} = 0.958$ ,  $n_D^{20} = 1.49695$ ,  $[\alpha]_D = +98^\circ 10'$ ; löslich in 2.5 Vol. u. m. 70-prozentigen Alkohols. Aus diesem Öl wurde mittels neutralem oder saurem Natriumsulfit bis zu 75% ein Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$  isoliert mit den Konstanten:

$Sdp_{743} = 234-236^\circ$ ,  $Sdp_7 = 98-100^\circ$ ,  $d_{15} = 0.973$ ,  $n_D^{20} = 1.50802$ ,  $[\alpha]_D = +137^\circ 40'$ .

<sup>1)</sup> Semmler und Zaar, B. 44, 52 [1911].

<sup>2)</sup> Ber. v. Schimmel & Co. Oktober 1910, S. 136.

In seinen physikalischen Konstanten und in seinen Derivaten (Oxim, Phenylhydrazon) zeigte er eine auffallende Übereinstimmung mit dem oben bereits erwähnten Perilla-Aldehyd, nur daß er fast ebensoviel nach rechts drehte, als der Perilla-Aldehyd nach links. Der Perilla-Aldehyd hatte:

$Sd_{p_{10}} = 104-105^\circ$ ,  $d_{18} = 0.9617$ ,  $n_D = 1.50746$ ,  $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -146^\circ$ .

Der geringe Unterschied in den Konstanten wurde mit der Vermutung erklärt, daß offenbar der aus dem Campherholzöl gewonnene Aldehyd noch nicht ganz rein sei; immerhin machte uns der Unterschied etwas stutzig.

Es gelang uns nun, nachzuweisen, daß neben diesem Aldehyd noch ein bicyclischer Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$  in einer Menge von ca. 6% im Öle vorhanden war, dessen Identität, wie wir vorweg bemerken wollen, mit dem bisher nur synthetisch erhaltenen Myrtenal<sup>1)</sup> wir beweisen konnten. Im übrigen fanden wir die Identität des monocyclischen Aldehydes  $C_{10}H_{14}O$  mit dem Perilla-Aldehyd bestätigt. Ebenso konnten auch wir im Vorlauf des Öles Cineol in beträchtlicher Menge nachweisen.

#### *d*-Perilla-Aldehyd.

50 g Öl wurden mit 300 g frisch dargestellter 40-prozentiger Lösung von Natriumbisulfid ca. 1½ Stunden geschüttelt, der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Alkohol und absolutem Äther gewaschen, getrocknet und mit überschüssiger Natronlauge im Wasserdampfstrom zersetzt. Das Destillat wurde ausgesalzen, ausgeäthert und der nach dem Absieden des Äthers verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Der Aldehyd zeigte:

$Sd_{p_9} = 99-104^\circ$ ,  $d_{18} = 0.965$ ,  $n_D = 1.50803$ ,  $[\alpha]_D (100\text{mm}) = +135.6^\circ$ .

Ausbeute ca. 25%.

Der Aldehyd gab ein Oxim vom Schmp.  $102^\circ$  und ließ sich über das Nitril zur Perilla-Säure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , vom Schmp.  $130^\circ$  überführen; andererseits konnte der Aldehyd in *d*-Limonen umgewandelt werden, dessen Tetrabromid bei  $104-105^\circ$  schmolz. Es war somit die Identität des Aldehyds mit dem *d*-Perilla-Aldehyd erwiesen.

Bei der Abtrennung der aldehydischen Bestandteile mittels neutralem Natriumsulfid kann unter Einhaltung gewisser Bedingungen die Reaktion so geleitet werden, daß bei der Regenerierung nur das Myrtenal gewonnen wird. Der *d*-Perilla-Aldehyd läßt sich dann auf keine Weise wiedergewinnen; er bleibt bei der alkalischen Wasser-

<sup>1)</sup> Semmler und Bartelt, B. 40, 1363 [1907].

dampf-Destillation wahrscheinlich als nicht flüchtiges Hydrosulfonsäurederivat in Lösung.

#### *d*-Myrtenal.

50 g Öl wurden mit 300 g 40-prozentiger Natriumsulfitlösung so lange unter Zusatz von Essigsäure geschüttelt, bis keine alkalische Reaktion mehr auftrat. Das Reaktionsgemisch blieb ca. 48 Stunden stehen, wurde dann mehrere Male ausgeäthert, worauf der Aldehyd aus der stark alkalisch gemachten wäßrigen Sulfitlösung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das Destillat wurde ausgesalzen und ausgeäthert; nach dem Absieden des Äthers verblieb ein Öl, das, im Vakuum destilliert, folgende Eigenschaften zeigte:

$Sdp_{11} = 89 - 92^\circ$ ,  $d_{20} = 0.9859$ ,  $n_D = 1.50618$ ,  $[\alpha]_D (100 \text{ mm}) = +13.6^\circ$ .

In den physikalischen Konstanten ergab sich also eine große Übereinstimmung mit dem seinerzeit von Semmler und Bartelt<sup>1)</sup> synthetisch gewonnenen Myrtenal. Das Semicarbazon des Aldehyds schmolz scharf bei  $230^\circ$ . Zur weiteren Charakterisierung führten wir den Aldehyd über das Oxim und Nitril in die Säure  $C_{10}H_{14}O_2$  über.

Myrtenal-Oxim  $C_{10}H_{14}:N.OH$ , Myrtenal-nitril  $C_{10}H_{13}N$ ,  
Myrtensäure  $C_{10}H_{14}O_2$ .

6.6 g Myrtenal wurden in Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 3.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4.2 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Oxim zeigte:

$Sdp_s = 125 - 128^\circ$ ,  $d_{21} = 1.0292$ ,  $n_D = 1.53803$ ,  $[\alpha]_D (100 \text{ mm}) = +42^\circ$ .

5 g Oxim wurden mit  $7\frac{1}{2}$  g Essigsäureanhydrid und ca. 1 g Natriumacetat  $\frac{3}{4}$  Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Es resultierte das Nitril:

$Sdp_{s.s.} = 95 - 98^\circ$ ,  $d_{22} = 0.9598$ ,  $n_D = 1.49251$ ,  $[\alpha]_D (100 \text{ mm}) = +55^\circ$ .

Das Nitril ließ sich mittels alkoholischen Kalis leicht zur Säure verseifen; diese zeigte:

$Sdp_s = 149 - 152^\circ$ ,  $d_{22} = 1.0712$ ,  $n_D = 1.50618$ .

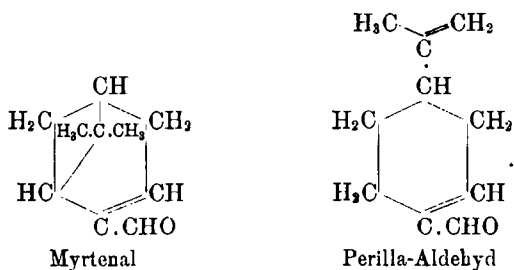
Durch Impfen der Säure mit einem Krystall der Myrtensäure gelang es, die Säure in fester Form zu erhalten; aus Wasser umkrystallisiert zeigte sie den Schmp.  $54^\circ$ .

Durch sorgfältige Fraktionierung des falschen Campherholzöls versuchten wir dann das Myrtenal aus dem Öl auf rein physikalischem Wege abzutrennen. Durch Behandlung mit Hydroxylamin wurde aus

<sup>1)</sup> l. c.

der erhaltenen Fraktion das Oxim, weiter das Nitril und endlich die Säure dargestellt, die bei 9 mm von 150—153° überdestillierte und sehr bald fest wurde:  $d_{20} = 1.0696$ . Aus Wasser umkrystallisiert, wurden Krystalle vom Schmp. 54° erhalten, die mit Myrtensäure keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

Dieses gemeinschaftliche Vorkommen von *d*-Perilla-Aldehyd und Myrtenal in ein und demselben ätherischen Öle ist außerordentlich interessant, da, wie aus folgenden Formeln hervorgeht, das Myrtenal zum Perilla-Aldehyd in demselben Verhältnis steht, wie Pinen zum Limonen.



Wie aus den oben angegebenen Arbeiten zu ersehen ist, wurde ja auch die Überführung der beiden Aldehyde in die beiden Terpene ausgeführt und ihre Konstitution dadurch bewiesen. Zweifellos haben wir einen genetischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Aldehyden genau so, wie wenn Pinen und Limonen in einem und demselben Öle vorkommen.

#### *d*-Limonen.

Der Vorlauf mußte seiner optischen Aktivität wegen außer dem inaktiven Cineol noch einen aktiven Bestandteil enthalten. Der Siedepunkt 54—57° unter 10 mm Druck war für Pinen zu hoch, deshalb und aus anderen Gründen vermuteten wir *d*-Limonen. Durch mehrfaches Ausschütteln des stark cineolhaltigen Vorlaufs mit 50-prozentiger Resorcinlösung und Ausziehen des übrig bleibenden Öles mit Petroläther gelang es uns, diesen Kohlenwasserstoff zu isolieren und ihn durch das Tetrabromid vom Schmp. 103—104° als *d*-Limonen zu charakterisieren.

#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Öl aus falschem Campherholz enthält in der Hauptsache neben *d*-Limonen und Cineol einen monocyclischen Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$ , der chemisch identisch ist mit dem *d*-Perilla-Aldehyd.

2. Neben diesem Aldehyd ließ sich noch ein bicyclischer Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$  nachweisen, der als Myrtenal identifiziert werden konnte, das damit zum ersten Male als Bestandteil eines ätherischen Öles festgestellt wurde.

Breslau, Technische Hochschule, im März 1911.

### 107. Emil Votoček: Über Isorhodeose<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 3. März 1911.)

Die aus Purginsäure durch Hydrolyse erhaltene Isorhodeose charakterisierte ich in meiner vorigen Arbeit<sup>2)</sup> als einen mäßig rechtsdrehenden Sirup ( $[\alpha]_D = \text{etwa} + 25^\circ$ ), der ein Phenylsazon vom Schmp. 183–184° und ein *p*-Bromphenylsazon, Schmp. 218°, lieferte. Seither beschäftigte ich mich weiter mit dem eingehenden Studium dieser Methylpentose, einerseits, um sie in reiner, krystallisierter Form zu erhalten, andererseits um deren Konfigurationsformel festzustellen. Unter anderem bemühte ich mich, die Isorhodeose in krystallinische Form auch dadurch überzuführen, daß ich den Zucker nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoilierte und das erhaltene Benzoylderivat durch Natriumalkoholat zerlegte. Jedoch blieb auch der auf diese Weise erhaltene Zucker hartnäckig sirupös. Aus diesem Grunde verarbeitete ich den betreffenden Sirup auf *p*-Bromphenylsazon. Ich erhielt so ein Osazon, welches bei 222°, also um einige Grade höher schmolz, als das seinerzeit aus einer Isorhodeose erhaltene Präparat, das nicht über das Benzoylderivat gereinigt war. Die Vergleichung dieses Schmelzpunktes mit jenem des Rhamnose-*p*-bromphenylsazons brachte mich auf den Gedanken, daß die Isorhodeose der optische Antipode von E. Fischers Isorhamnose (Epirhamnose) sein könnte, denn abgesehen von dem Drehungsvermögen müßten in dem Falle die Osazone der Rhamnose, Epirhamnose und Isorhodeose gleiche physikalische Eigenschaften aufweisen. In dieser Richtung fing ich nun an, die Isorhodeose zu untersuchen. Zuerst oxydierte ich den Zucker mit Salpetersäure, um zu entscheiden, welche von den vier Trioxyglutarsäuren sich bildet, was für die Konfigurationsbestimmung der Isorhodeose von Bedeutung war. Ist

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 13. Januar d. J. in der Sitzung der Česká akademie cis. Františka Josefa (böhmischen Kaiser-Franz-Josephs-Akademie für Wissenschaften) zu Prag.

<sup>2)</sup> B. 43, 481 [1910].