

Il y a cependant une réserve à faire aux données de *Treadwell* et *Mayr*. Comme ils n'ont pas envisagé la possibilité d'une destruction par oxydation des substances auxquelles est dû le pouvoir réducteur résiduel, il se pourrait que leur chiffre fût trop faible.

En tout cas, il nous semble indiqué de tenir compte, à l'avenir, dans l'analyse des eaux sulfureuses, de la nature et de la quantité des combinaisons soufrées instables qui accompagnent l'hydrogène sulfuré. L'étude de ces substances mettrait peut-être un peu de lumière dans cette question si discutée de la diversité de l'action des différentes eaux sulfureuses.

Pistany, Laboratoire de la Direction des Bains.

---

#### 184. Veilchenriechstoffe IV<sup>1)</sup>.

#### Über das Veilchenblätteröl. Zur Konstitution des Veilchenblätteraldehyds, Nonadien-(2,6)-al-(1)

von L. Ruzicka und H. Schinz.

(30. X. 34.)

Die ersten eingehenderen Angaben über das Veilchenblätteröl in der Literatur stammen von *v. Soden*<sup>2)</sup>, der durch Destillation von 1000 kg Veilchenblättern mit Wasserdampf 20 g ätherisches Öl erhielt, dessen  $d_4^{15} = 0,909$  und  $\alpha_D = +2^{\circ}20'$  war. *Treff*, *Ritter* und *Wittrisch*<sup>3)</sup> extrahierten 1400 kg Veilchenblätter und erhielten dabei 2,2 kg Extrakt, dessen Destillation mit Wasserdampf 23 g Öl mit  $d_4^{15} = 0,912$  und  $\alpha_D = 0$  lieferte. Letztere Autoren machen darauf aufmerksam, dass sie von Blüten vollständig freie Blätter benützten und dass daher die schwach positive Drehung des Öls von *v. Soden* auf geringe Beimengung des stark positiv drehenden Veilchenblütenöls zurückzuführen sei. *Walbaum* und *Rosenthal*<sup>4)</sup> erhielten aus 1 kg französischem im Handel erhältlichem Veilchenblätterextrakt 31 g Wasserdampf-Destillat von  $d_4^{15} = 0,927$ , wovon 12 g bei 82—86° (6 mm) siedeten und reichliche Mengen des bei 158—159° schmelzenden Semicarbazons eines n-Nonadienals (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O) lieferten. Die normale Struktur der Kette wurde durch Überführung in n-Nonansäure bewiesen.

---

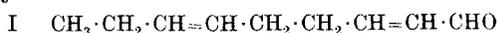
<sup>1)</sup> III. Mitt. Helv. **16**, 1143 (1933).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **110**, 273 (1925).

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **113**, 357 (1926).

<sup>4)</sup> J. pr. [2] **124**, 55 (1930); Ber. *Schimmel*, 1929, Jubil.-Ausgabe, 211.

Neuerdings erhielten *Späth* und *Keszler*<sup>1)</sup> aus 9,7 g Veilchenblätteröl<sup>2)</sup> 5,1 g Semicarbazon vom Smp. 158—159° (entsprechend 3,6 g Aldehyd). Die normale Struktur wurde nochmals bestätigt durch Hydrierung des Semicarbazons in Gegenwart von Palladium-Kohle zu Pelargonaldehyd-semicarbazon. *Späth* und *Keszler* ermittelten auch die Lage der beiden Doppelbindungen, indem sie bei der Oxydation des Semicarbazons mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure und Oxalsäure<sup>3)</sup> erhielten. Da ferner die Oxydation des mit 1 Mol Wasserstoff hydrierten Semicarbazons Heptylsäure lieferte, und schliesslich die Ozonisation des Aldehydsemicarbazons zu Propionaldehyd führte (isoliert als Dimedon-Verbindung), war damit die Formel I des Nonadien-(2,6)-al-(1) für den Veilchenblätter-aldehyd bewiesen.



Wir haben eine genauere Untersuchung des Veilchenblätteröls ausgeführt. Zur Verarbeitung gelangten Veilchenblätter-Extrakte zweier Firmen aus Grasse, die das Öl aus dort kultivierten Veilchenpflanzen gewannen. Die Ausbeuten an ätherischem Öl (Destillat mit Wasserdampf), der Hauptfraktion des Öls (Sdp. bis 105°, 12 mm) und an Aldehyd stellen wir hier tabellarisch zusammen.

Erhalten aus 1 Kilo Extrakt	Bezogen bei der Firma	
	<i>Sozio</i>	<i>Camilli, Albert und Laloue</i>
Mit Wasserdampf flüchtiges Öl . . .	46 g	nicht bestimmt
Destillierbar bis 105° (12 mm) . . .	22 g	22 g
Erhalten Semicarbazon (Smp. 158°) . .	9,5 g	15,6 g
Entsprechende Menge Aldehyd . . .	6,7 g	11,0 g
% Aldehyd im Öl vom Sdp. bis 105° (12 mm) . . . . .	30 %	50 %
% Aldehyd im ganzen Extrakt . . .	0,67%	1,1%

Den Grund, warum bei gleicher Ausbeute an Öl vom Sdp. bis 105° (12 mm) der Aldehydgehalt der beiden Öle verschieden ist, können wir nicht angeben. Es handelte sich um Handelsprodukte verschiedener Jahrgänge, so dass vielleicht in dieser Beziehung die Ursache gesucht werden muss. In diesem Zusammenhange ist auch von Interesse, dass die in der Tabelle erwähnten 46 g Wasserdampf-Destillat  $d_4^{15} = 0,909$  und  $\alpha_D = -2^\circ$  zeigten, also von den von

<sup>1)</sup> B. 67, 1496 (1934).

<sup>2)</sup> Diese Autoren schreiben einmal „Veilchenblätteröl“ und ein anderes Mal „Veilchenblätter-Extrakt“. Nach der Ausbeute an unter 100° (12 mm) siedendem Öl sowie an Semicarbazon folgt, dass es sich um mit Wasserdampf flüchtiges Öl handelte und nicht um Extrakt.

<sup>3)</sup> Oxalsäure wurde auch schon von *Walbaum* und *Rosenthal* erhalten als Oxydationsprodukt der aus dem Aldehyd mittels Silberoxyd hergestellten Nonadiensäure.

v. Soden, sowie Treff, Ritter und Wittrisch untersuchten Produkten abwichen. Abweichend ist auch der Befund von Walbaum und Rosenthal, die aus 1 kg Extrakt 31 g Wasserdampf-Destillat von  $d_4^{15} = 0,927$  erhielten. Da wegen der dunkeln Farbe des Destillats Walbaum und Rosenthal die optische Drehung nicht bestimmen konnten, ist die Tatsache erwähnenswert, dass sie für die Hauptfraktion des Öls vom Sdp. 82—86° (6 mm) ein  $\alpha_D = -1,3^\circ$  fanden, also ebenso wie wir negativ, im Gegensatze zur positiven Drehung bei v. Soden.

Unsere Resultate der Untersuchung des Aldehyds decken sich mit denen von Späth und Keszler und seien hier nur soweit besprochen, als sie eine Ergänzung oder Erweiterung derselben darstellen.

Späth und Keszler haben schon festgestellt, dass sich das Aldehydsemicarbazon nur schlecht mit Säuren spalten lässt. Sie erhielten aus dem Spaltprodukt, das nicht näher untersucht wurde, ein Semicarbazon vom Smp. 153—155°, das mit dem ursprünglichen Semicarbazon vom Smp. 158—159° keine Schmelzpunktsdepression gab. Wir konnten beim Erhitzen des Semicarbazons mit 15-proz. Schwefelsäure und Durchleiten von Wasserdampf in nur 18-proz. Ausbeute<sup>1)</sup> den reinen Aldehyd erhalten, der bei 89—90° (12 mm) siedet und dessen Molekularrefraktion eine Exaltation von + 1,66 aufweist, bedingt durch die Anwesenheit einer zur Aldehydgruppe  $\alpha, \beta$ -ständigen Kohlenstoffdoppelbindung<sup>2)</sup>. Dieser Aldehyd besitzt den durchdringenden charakteristischen Geruch des Veilchenblättersöls in hohem Masse.

Wir haben die Hydrierung des Nonadial-semicarbazons eingehender untersucht und dabei festgestellt, dass in Gegenwart von Platinschwarz nur 2 Mol Wasserstoff aufgenommen werden unter Entstehung von Pelargonaldehyd-semicarbazon, während bei Verwendung von Platinoxid 3 Mol Wasserstoff verbraucht werden unter Bildung von Nonyl-semicarbazid (Smp. 104—106°), das zum Vergleich noch durch analoge Hydrierung des Pelargonaldehydsemicarbazons bereitet wurde.

Bei der Ozonisation des Semicarbazons des Veilchenblättersaldehyds haben wir ebenso wie Späth und Keszler Propionaldehyd nachgewiesen (als p-Nitrophenylhydrazon). Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteilen wurde als in Wasser unlösliches Produkt das Disemicarbazon des Glyoxals isoliert, das anscheinend durch Umsetzung von Glyoxal-monosemicarbazon mit bei der Spaltung des Ozonids teilweise in Freiheit gesetztem Semicarbazid entstanden ist. Der in Wasser lösliche Anteil der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Spaltprodukte des Ozonids lieferte bei der Umsetzung

<sup>1)</sup> Gelindere Spaltungsmethoden lieferten noch wesentlich ungünstigere Ergebnisse.

<sup>2)</sup> Vergleichsweise sei angeführt, dass die Exaltation bei Citral a + 1,9 beträgt.

mit salzsaurem p-Nitrophenyl-hydrazin das p-Nitrophenylhydrazon der Bernstein-aldehydsäure. Die Bernsteinsäure selbst wurde gefasst bei der nachträglichen Oxydation der wasserlöslichen Spaltprodukte des Ozonids mit Kaliumpermanganat.

Der Firma *M. Naef & Co. A. G.* in Genf danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil.

*Aufarbeitung von Veilchenblätteröl durch Destillation mit Wasserdampf.*

1 kg einer im April 1927 von der Firma *Sozio* in Grasse bezogenen „Essence absolue violette feuilles“ wurde in 5 Portionen mit Wasserdampf destilliert, wobei zusammen 50 Liter Wasser mit Öl übergingen. Das Destillat wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Extrakt war ein grüngelbes stechend und grasartig riechendes Öl (= 46 g),  $d_4^{21} = 0,904$ ,  $n_D^{20} = 1,471$ . Das optische Drehungsvermögen konnte wegen der schwachen Lichtdurchlässigkeit nur annähernd bestimmt werden. Unter Verwendung einer elektr. Metalldrahtlampe (ohne Lichtfilter) war  $\alpha_D =$  ungefähr  $-2,0^\circ$ .

Dieses Öl wurde zur Gewinnung der neutralen Anteile mit Äther verdünnt und nacheinander mit 10-proz. Weinsäurelösung (darin waren Spuren basischer Anteile gelöst), mit 1-proz. Salzsäure (nimmt nichts auf), 2-proz. Sodalösung (nach Ansäuern und Extrahieren mit Äther werden daraus 3 g Säuren gewonnen) und schliesslich 1-proz. Natronlauge (die braune alkalische Lösung enthielt 1,5 g Phenole, die teilweise krystallisieren) ausgezogen.

19 g des Öls (entsprechend etwa 450 g Handelsprodukt) wurden bei 12 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt:

1) 65—90°, 3,3 g, 2) 90—100°, 4,4 g, 3) 100—110°, 2,5 g, 4) 110—130°, 0,9 g, 5) 130—155°, 1,2 g, 6) 155—170°, 0,75 g, 7) 170—200°, 1,5 g (zusammen 14,5 g Destillat).

Der Geruch der bis etwa 100° siedenden Anteile war angenehm und mild, und der der höheren zunehmend schärfer.

Die Fraktionen 1—3 wurden nochmals destilliert (12 mm):

a) 62—70°, 0,7 g, b) 70—80°, 1,5 g, c) 80—90°, 2,1 g, d) 90—95°, 3,5 g, e) 95—105°, 2,0 g.

Alle diese Fraktionen (a—e) setzte man mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung um. Aus a und b konnten keine Krystalle erhalten werden, c liefert wenig und d viel eines blättchenartigen Produkts, während sich aus e ein feinpulveriger Niederschlag abscheidet, der auch aus den Mutterlaugen von c und d nach dem Abfiltrieren der Blättchen und Verdunstenlassen der Mutterlauge erhalten wurde. Beim Ansetzen der obigen Fraktionen 4—7 mit Semicarbazid-acetat konnte aus den Fraktionen 4—6 noch etwas Semicarbazon gewonnen werden.

Nach dem Abfiltrieren der Semicarbazone wurden die Mutterlaugen im Vakuum bei 30° verdunstet, die Rückstände verdünnte man mit Wasser, zog sie mit Äther aus und schüttelte die ätherischen Lösungen mit Lauge. Die Rückstände nach dem Verdampfen des Äthers nahm man in Petroläther auf, woraus sich beim Stehen in manchen Fällen noch geringe Mengen von Semicarbazon abschieden. Die Petrolätherlösung aus den Fraktionen 5—7 lieferte so schmierige Abscheidungen. Über die weitere Verarbeitung der in Petroläther gelösten Substanz wird später berichtet werden.

Das reinste Rohsemicarbazon (aus Fraktion d) schmolz bei 155° (= 0,7 g) und die übrigen bei 140—145° (= 3,5 g). Einmaliges Umkrystallisieren der letzteren aus Methylalkohol steigerte den Smp. auf 155—156°.

*Aufarbeitung des Veilchenblättersöls durch direkte Destillation im Vakuum.*

1 kg des gleichen Öls der Firma *Sozio*, von dem oben die Destillation mit Wasserdampf beschrieben wurde, destillierte man in 5 Portionen direkt im Hochvakuum. Bei einer Ölbadtemperatur von 150° beginnt die Destillation. Bei der Ölbadtemperatur von 150—200° gingen 40 g Destillat vom Sdp. etwa 55—100° über und bei einer solchen von 200—250° 50 g vom Sdp. 100—140°. Die beiden Fraktionen wurden in der oben beschriebenen Weise mit Säuren und Alkalien ausgezogen. Die so gereinigte tiefere Fraktion zeigte nach dem vollständigen Befreien vom Lösungsmittel  $d_4^{20} = 0,929$ ,  $n_D^{20} = 1,471$ ,  $\alpha_D = -2,1^\circ$ . Dieses Öl war besser durchsichtig als das mit Wasserdampf gewonnene Gesamtprodukt. Die weitere Fraktionierung und Untersuchung der einzelnen Fraktionen ist hier tabellarisch zusammengestellt:

Frakt.	Sdp.	g	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$	% C	% H	% OH 1)	Äquiv.-Gew. 2) (Verseif.)
1	60—80° (12)	6,9	0,908	1,448	- 8,3°	73,0	11,2	12,3	1000
2	80—100° (12)	15,0	—	1,471	- 3,0°	73,2	10,0	8,6	740
3	100—120° (12)	2,8	0,939	1,476	- 0,3°	71,4	10,0	—	580
4	80—100° (0,3)	2,4	—	1,474	- 0,15°	73,9	10,5	6,8	410
5	100—120° (0,3)	1,7	0,928	1,469	0°	74,2	11,0	8,0	370
6	120—150° (0,3)	3,8	—	1,472	+ 0,2°	76,0	11,3	—	480

1) Mikro-Zerewitinoff-Bestimmungen.

2) Bestimmt durch 1-stünd. Kochen mit 0,1-n. alkohol. Natronlauge.

Im ganzen wurden 32,6 g Destillat erhalten.

Zur Semicarbazonbereitung wurde Fraktion 1 für sich verarbeitet, 2 und 3, sowie 4, 5 und 6 dagegen vereinigt. Man schüttelte diese drei Portionen 24 Stunden unter Luftausschluss mit 25, bzw. 45, bzw. 25 cm<sup>3</sup> wässriger Semicarbazid-acetat-Lösung (enthaltend 1 g Semicarbazid in 5 cm<sup>3</sup>). Aus 1 fällt dabei wenig festes Produkt aus, aus 2 + 3 wesentlich mehr und aus dem dritten Anteil gar nichts. Man filtrierte und wusch mit Petroläther und Wasser nach. Die Petrolätherlösungen wurden mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Die letzteren beiden Waschflüssigkeiten vereinigte man mit den wässrigen Mutterlaugen der Semicarbazonansätze (getrennt für die drei Ansätze), wobei in allen Fällen noch Semicarbazon ausfällt (diesmal auch aus 4 + 5 + 6), das aber von feinkörniger Beschaffenheit ist, im Gegensatz zu den Blättchen, die aus den tieferen Fraktionen erhalten wurden. Auch aus den Petrolätherlösungen fällt beim Einstellen in Kältemischung noch Semicarbazon aus. Aus 1 + 2 + 3 wurden so im ganzen 8,3 g Semicarbazon vom Smp. 156 bis 158° erhalten, das also schon vor dem Umkrystallisieren fast rein war. Die Fraktionen 4 + 5 + 6 lieferten nur 0,3 g Semicarbazon vom Smp. 140—145° (Blättchen).

Die Rückstände nach dem Verdunsten des Petroläthers wurden mit Wasserdampf destilliert und die Destillate zusammen im Vakuum destilliert, wobei folgende Anteile abgetrennt wurden:

a) 60—80° (12 mm), 5,9 g, b) 80—110° (12 mm), 7,4 g, c) 80—110° (0,2 mm), 1,3 g.

Über die weitere Verarbeitung dieser Öle wird später berichtet.

In analoger Weise wurden noch 2 kg eines Veilchenblätters (,Maximarome“) von 1932 der Firma *Camilli, Albert und Laloue* in Grasse verarbeitet. Das vom Handelsprodukt erhaltene Vakuumdestillat wurde mit Säure und Alkali ausgezogen und dann zweimal im Vakuum destilliert. Man erhielt so 45 g Öl vom Sdp. 60—103° (12 mm) und 12 g eines bei 65—105° (0,3 mm) siedenden Nachlaufs. Die Hauptfraktion zeigte folgende Daten:

$$d_4^{20} = 0,880, n_D^{20} 1,461, \alpha_D = -1,8^\circ$$

Die Fraktion vom Sdp. 60—103° (12 mm) wurde mit 140 cm<sup>3</sup> Petroläther und 140 cm<sup>3</sup> wässriger Semicarbazid-acetat-Lösung (wie oben) geschüttelt. Man erhielt in der oben beschriebenen Weise 27,6 Semicarbazon von Smp. 155—157° (zusammen mit dem Produkt, das beim Zusatz der alkalischen Waschwasser zur Semicarbazonmutterlauge ausfällt). Nach dem Verdampfen der Petrolätherlösung und Destillation des darin gelösten Gemisches mit Wasserdampf wird ein Rückstand erhalten, aus dem sich leicht noch 4 g Semicarbazon vom Smp. 155—157° erhalten liessen (zusammen also 31,6 g aus 2 kg Öl).

Über das mit Wasserdampf übergehende aldehydfreie Öl wird später berichtet.

Pulveriges Semicarbazon aus Veilchenblätteröl.

Die bei den obigen Verarbeitungen gewonnenen Semicarbazone aus den höher siedenden Anteilen, die in feinpulveriger Form abgeschieden wurden, sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Es ist daher anzunehmen, dass man beträchtliche Verluste an diesem Produkt hatte. Beim Eindunsten der mit Alkali genau neutralisierten Mutterlaugen der Semicarbazone konnte jedoch aus dem Rückstand durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln kein brauchbares Produkt mehr erhalten werden. Zur Analyse wurde das pulverige Semicarbazon mit Wasser digeriert und von ungelösten Anteilen filtriert. Die wässrige Lösung wurde im Hochvakuum verdunstet und der Rückstand aus wässrigem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Man erhielt sternchenförmig gruppierte kurze Prismen, die bei 115—120° unscharf und trübe schmolzen:

Gef. (Durchschnittswert) C 25,6 H 5,8 N 28,0%

Aus der Mutterlauge dieses Semicarbazons erhielt man noch ein leichter lösliches Produkt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 158—163° unscharf schmolz und mit dem Blättchen-Semicarbazon vom Smp. 157—158° gemischt eine starke Schmelzpunktsdepression zeigte.

Gef. (Durchschnittswert) C 31,0 H 6,1 N 31,0%

Die beiden Semicarbazone lieferten beim Erhitzen mit wässriger Oxalsäure kein Öl. Es gelang auch nicht, durch weiteres Umkrystallisieren einheitliche, scharf schmelzende Präparate zu gewinnen.

*Regenerierung des Nonadien-(2,6)-al-(1) aus dem Semicarbazon.*

Die aus dem Veilchenblätteröl erhaltenen in Blättchenform krystallisierenden Semicarbazon-Präparate vom Smp. etwa 155° lieferten beim Umkrystallisieren aus Benzol, worin das Produkt schwerer löslich ist als in Methylalkohol, ein konstant bei 157—158° schmelzendes, in grossen glänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt. Unsere Analysenwerte stimmen besser mit der Theorie überein als die bisher in der Literatur angegebenen<sup>1)</sup>.

C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 61,49	H 8,78	N 21,53%
	Gef. „ 61,54; 61,49	„ 8,62; 8,56	„ 21,70; 21,43; 21,68%

Das Semicarbazon wird beim Kochen mit wässrigen Säuren (Oxalsäure oder Schwefelsäure) und ebenso mit einer wässrigen Suspension von Phtalsäure-anhydrid unter Braunfärbung zersetzt. Nach folgendem Verfahren konnte, wenn auch in schlechter Ausbeute, der Aldehyd regeneriert werden. 2 g Semicarbazon wurden in 6 Portionen mit je 10 cm<sup>3</sup> 15-proz. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom behandelt, wobei etwas Öl übergeht. Durch Ausziehen der vereinigten wässrigen Destillate mit Äther und Destillieren im Vakuum werden 0,25 g des Aldehyds vom Sdp. 89—90° (12 mm) erhalten. Im Rückstand der Destillation mit Wasserdampf bleibt ein braunes Harz zurück.

3,239 mg Subst. gaben 9,29 mg CO<sub>2</sub> und 3,00 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Ber. C 78,2	H 10,1%
	Gef. „ 78,23	„ 10,36%

$d_4^{24} = 0,8658$ ,  $n_D^{24} = 1,4700$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O  $\sqrt{2} = 42,84$ , Gef. = 44,50,  $EM_D = \div 1,66$

<sup>1)</sup> Bei Walbaum und Rosenthal ist der C-Gehalt um 0,3—0,4% zu hoch. Spith und Kestler geben nur eine CH-Bestimmung mit über 0,3% zu hohem H-Gehalt.

Dieser Aldehyd zeigt einen durchdringenden, charakteristischen Geruch, der deutlich als eine Komponente des typischen Geruchs des Veilchenblätteröls erkennbar ist.

*Hydrierung der Semicarbazone des Nonadien-(2,6)-al-(1) und des Pelargonaldehyds.*

Pelargonaldehyd-semicarbazon. Das benutzte Präparat zeigte nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol den Smp. von 97—98° und war analysenrein (Gef. C 60,03, H 10,78%). Beim Schütteln mit Platinschwarz in Essigester wird kein Wasserstoff aufgenommen, wohl dagegen im gleichen Lösungsmittel in Gegenwart von 20% Platinoxid. Wiederholtes Umkrystallisieren des Hydrierungsproduktes aus einem Gemisch von Benzol und wenig Petroläther führte zu einem bei 96—99° ziemlich konstant schmelzenden Produkt. Mit dem Ausgangsemicarbazon tritt eine Schmelzpunktsdepression von fast 10° ein. Der Analyse nach ist das Nonyl-semicarbazid entstanden.

$C_{10}H_{23}ON_3$	Ber. C 59,67	H 11,51%
	Gef. „ 59,40	„ 11,60%

Bei einem anderen Hydrierungsversuch, wobei zum Unterschied bei etwa 50° gearbeitet wurde, erhielt man beim Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther ein Analysenpräparat vom Smp. 104—105,5°.

*Nonadienal-semicarbazon.* Mit 10% Platinschwarz in Essigester werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther lieferte geringe Mengen eines bei 140—145° schmelzenden Produkts, das in der Hauptsache Nonenal-semicarbazon enthielt.

$C_{10}H_{19}ON_3$	Ber. C 60,9	H 9,6%
	Gef. „ 60,5	„ 9,8%

Das Hauptprodukt dieser Hydrierung war leichter lösliches Semicarbazon, das bei 97—98° schmolz und aus Pelargonaldehyd-semicarbazon bestand (Mischprobe).

$C_{10}H_{21}ON_3$	Ber. C 60,26	H 10,62%
	Gef. „ 60,00	„ 10,83%

Eine Hydrierung des Nonadienal-semicarbazons in Essigester in Gegenwart von Platinoxid (einmal auch mit einem sehr aktiven Platinschwarz) lieferte ein Produkt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 104—106° schmolz.

$C_{10}H_{23}ON_3$	Ber. C 59,67	H 11,51%
	Gef. „ 59,76	„ 11,77%

Mit dem aus Pelargonaldehyd-semicarbazon oben erhaltenem Nonyl-semicarbazid vom gleichen Schmelzpunkt gemischt tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

*Ozonisation des Nonadienal-semicarbazons*

1 g reines Semicarbazon wurde in 50 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chloroform gelöst und durch die Lösung bis zur Beständigkeit gegen Brom Ozon durchgeleitet. Wir überzeugten uns bei Semicarbazonen gesättigter Ketoverbindungen, dass die Semicarbazonbindung kein Brom in Chloroform entfärbt. Aus der Chloroformlösung waren nach dem Sättigen mit Ozon z. T. Krystalle ausgefallen. Zur Aufarbeitung wurde bei 12 mm und 20° zur Trockne verdampft, den Rückstand erhitzte man mit Wasser allmählich auf 100°, wobei man für das vollständige Kondensieren der flüchtigen Produkte sorgte. Man dampfte unter wiederholtem Zusatz von Wasser zur Trockne, wobei man zuerst bei 12 mm und schliesslich im Hochvakuum arbeitete.

Die mit Wasserdampf sehr leicht flüchtigen Anteile wurden (getrennt von den schwerer flüchtigen) mit salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin versetzt. Umkrystallisieren des ausgefallenen Produkts aus wässrigem Methylalkohol führte zu einem bei 120° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon, das sich nach der Mischprobe wie Analyse als Propionaldehyd-p-nitrophenyl-hydrazon erwies.

$C_9H_{11}O_2N_3$	Ber. C 56,0	H 5,7%
	Gef. .. 56,0	.. 5,9%

Der mit Wasserdämpfen schwerer flüchtige Anteil wurde ebenfalls mit p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat versetzt. Es schieden sich nebeneinander rote Nadelchen und hellgelbe Aggregate von Kügelchen ab, die beide bei 175—177° schmolzen und gemischt keine Schmelzpunktsdepression gaben. Die beiden Krystallarten wurden für die Mikroanalyse aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert und gaben dieselben Werte.

Präparat vom Smp. 177—179° (rote Nadeln):			
$C_{11}H_{11}O_6N_6$	Ber. C 46,39	H 3,87	N 23,21%
	Gef. .. 46,26; 46,42	.. 3,81; 3,87	.. 22,86; 22,91%

Präparat vom Smp. 178—179° (gelbe Würzchen):			
	Gef. C 46,69; 46,69	H 3,73; 3,87	N 22,80%

Der Zusammensetzung nach könnte hier eine Doppelverbindung zwischen p-Nitro-phenylhydrazin und dem p-Nitro-phenylhydrazon der Glyoxylsäure vorliegen.

Der Rückstand der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Zersetzungsprodukte wurde mit Wasser digeriert und so in einen wasserlöslichen und einen schwerlöslichen Anteil getrennt. Der wässrige Auszug wurde mit p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat versetzt. Zuerst fällt etwas Schmiere aus, von der abgegossen wurde. Später scheidet sich ein rotes Pulver ab, das in den meisten Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist. Durch Lösen in Pyridin und Ver-

setzen mit Methylalkohol wird ein rotes Pulver erhalten, das sich bei etwa 300° zu zersetzen beginnt, ohne dabei zu schmelzen.

$C_{10}H_{11}O_4N_3$	Ber. C 50,6	H 4,6%
	Gef. „ 50,0	„ 4,8%

Der Analyse nach könnte das p-Nitro-phenylhydrazon des Halbaldehyds der Bernsteinsäure vorliegen.

Der in Wasser unlösliche Teil der Spaltprodukte des Ozonids war in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln kaum löslich, liess sich dagegen aus viel Wasser umlösen, wobei das Produkt allerdings (auch nach nachfolgendem Auskochen mit Alkohol) immer noch etwas gefärbt bleibt. Dieses Pulver zersetzt sich bei etwa 277° unter Dunkelfärbung, ohne jedoch bis 320° zu schmelzen.

$C_4H_3O_6N_2$	Ber. C 27,9	H 4,6	N 48,9%
	Gef. „ 23,7; 23,5	„ 4,5; 4,6	„ 46,0%

Noch besser ist dieses Produkt aus 30-proz. Ameisensäure umzukrystallisieren, worin es etwa 10 mal leichter löslich ist als in Wasser. Schmelzpunkt und Analysenwerte wurden nicht geändert. Auch das so gereinigte Produkt war nicht farblos. Der Analyse nach dürfte hier das nicht ganz reine Glyoxal-disemicarbazon vorliegen<sup>1)</sup>.

Bei einem Versuch wurden die in Wasser löslichen nicht flüchtigen Spaltprodukte des Ozonids mit Kaliumpermanganat bis zum Bestehenbleiben der Violettfärbung bei 0° oxydiert und dann extrahierte man die sauren Produkte mit Äther. Nach Umkrystallisieren des krystallisierten Extraktes aus Aceton-Benzol wird Bernsteinsäure erhalten (Schmelzpunkt und Mischprobe 182°).

Die Mikroanalysen wurden z. T. im Institut des Herrn Dr. W. Schöller, Berlin, und z. T. von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht  
und der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich.

---

<sup>1)</sup> Nach *Harries*, B. 40, 171 (1907) schmilzt Glyoxal-disemicarbazon bei 270° noch nicht.