

*Piper Cubeba*, canadisches Schlangenzwurzöl, Campheröl, Pichurimbohnenöl, Réunion-Geraniumöl, Guajakharzöl, Cedrelaholzöl, Damianablätteröl, Öl von *Aralia nudicaulis*, Bärwurzöl, Öl der schwarzen Pimpinellwurzel, japanisches Angelicawurzöl, Asa foetidaöl, Galbanumharzöl, Sumbulwurzöl, Opopanaxharzöl, Patchouliöl, Dilemblätteröl, Baldrianöl, Kessowurzöl, Kamillenöl, Wermutöl, Schafgarbenöl, Poleiöl, Römisch Kamillenöl, Öl von *Achillea coronopifolia*, *A. moschata* und Alantöl.

---

## Aldehyde.

### Aliphatische Aldehyde.

Wenn man von den in diesem Abschnitt an späterer Stelle aufgeführten aliphatischen Aldehyden Citral und Citronellal absieht, die in ätherischen Ölen ziemlich häufig vorkommen, so bildet diese Klasse von Aldehyden nur einen untergeordneten Bestandteil der ätherischen Öle. Trotzdem sind sie aber oft von großer Bedeutung, da der für einige Öle charakteristische Geruch durch die Gegenwart sehr geringer Mengen dieser Aldehyde verursacht wird. Infolge dieser Eigenschaft spielen sie auch, wie z. B. Nonyl- und Decylaldehyd, bei der Herstellung synthetischer Öle eine wichtige Rolle.

Die niederen Glieder, die sich jedenfalls erst während der Wasserdampfdestillation bilden, findet man, wie wir es auch schon bei den Alkoholen sahen, besonders in den Destillationswässern oder in den bei der Fraktionierung der Öle zuerst übergehenden Anteilen gelöst. Ihre Gegenwart verrät sich häufig schon durch einen stechenden Geruch. Isoliert werden sie am besten mit Hilfe von Bisulfit. Niedere Aldehyde sind z. B. enthalten im Ingweröl, Kessowurzöl, Sabadillsamenöl, Bärlauchöl, Schafgarbenöl, Öl von *Eucalyptus Globulus*. Im folgenden sind die einzelnen, bis jetzt in ätherischen Ölen nachgewiesenen Aldehyde kurz aufgeführt.

**Formaldehyd**, H·CHO, ist mit Sicherheit nur im Apopinöl nachgewiesen worden. Zum Nachweis dampft man die Flüssigkeit in der man Formaldehyd vermutet, mit Ammoniak auf dem



Wasserbade ein, wobei sich die charakteristischen Kristalle von Hexamethylentetramin bilden.

**Acetaldehyd**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ , ist ziemlich oft beobachtet worden, namentlich in Samenölen, besonders bei Verarbeitung größerer Ölmengen, so im Irisöl, Campheröl, Anisöl, Kümmelöl, Rosmarinöl (?) und Pfefferminzöl. Sein Nachweis kann durch die Farbreaktion<sup>1)</sup> mit Trimethylamin und Nitroprussidnatrium geschehen.

**Butyraldehyd**,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHO}$ , siedet bei  $75^\circ$  und kommt möglicherweise im Öl von *Eucalyptus Globulus* und im Cajeputöl vor. Zum Nachweis kann man das p-Nitrophenylhydrazon<sup>2)</sup> vom Smp.  $91$  bis  $92^\circ$  benutzen.

**Isovaleraldehyd**,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHO}$ , kann oft schon an seinem unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch erkannt werden und dürfte im Cajeputöl, Niaouliöl, im Öl von *Eucalyptus rostrata*, *E. Globulus* sowie im Nelkenöl enthalten sein. Außerdem hat man Isovaleraldehyd gefunden im amerikanischen und französischen Pfefferminzöl, Kessoöl (?) und Lavendelöl (?). Charakterisiert werden kann er durch Oxydation zu Isovaleriansäure. Isovaleraldehyd siedet bei  $92^\circ$ . Das Thiosemicarbazon schmilzt bei  $52$  bis  $53^\circ$ <sup>3)</sup>.

**Capronaldehyd**,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CHO}$ , siedet bei  $128^\circ$  und ist jedenfalls im Öl von *Eucalyptus Globulus* enthalten, auch bedingt er wahrscheinlich in Gemeinschaft mit Butyr- und Valeraldehyd den unangenehmen, kratzenden Geruch mancher Eucalyptusöle<sup>4)</sup>.

**n-Octylaldehyd**,  $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{CHO}$ , ist vielleicht im Citronenöl enthalten. Er besitzt einen kräftigen, an Önanthol erinnernden Geruch. Schimmel & Co.<sup>5)</sup> stellten an einem aus Octylalkohol dargestellten, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Präparat folgende Eigenschaften fest:

Sdp.  $60$  bis  $63^\circ$  (10 mm),  $d_{15^\circ}$  0,827.

<sup>1)</sup> Rimini, Annali Farmacoterapia e Ch. 1898, 249; Chem. Zentralbl. 1898, II. 277.

<sup>2)</sup> Dakin, Journ. of Biol. Chem. 4 (1908), 235; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1259.

<sup>3)</sup> Neuberg u. Neimann, Berl. Berichte 35 (1902), 2052.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 18.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 25.



Die Octyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure bildet feine, weiße, bei 234° schmelzende Kristalle. Mit Jodphosphonium verbindet sich Octylaldehyd zu einer bei 115,5° schmelzenden Verbindung.

Semmler<sup>1)</sup> macht über den Aldehyd folgende Angaben:

Sdp. 60 bis 61° (9 mm),  $d_{20}$  0,8211,  $n_D$  1,41955, Smp. des Oxims 60°, Smp. des Semicarbazons 101°.

**n-Nonylaldehyd**,  $C_9H_{17}\cdot CHO$ , ist ein Bestandteil des Iriswurzöl, Ceylon-Zimtöls, des deutschen Rosenöls, Mandarinenöls und wahrscheinlich auch des Citronenöls. Die Konstanten eines aus Rosenöl abgeschiedenen Aldehyds sind:

Sdp. 80 bis 82° (13 mm),  $d_{15}$  0,8277,  $n_{D16}$  1,42452<sup>2)</sup>.

Bei der Oxydation liefert er Pelargonsäure vom Sdp. 252 bis 253°. Charakterisiert ist der Aldehyd durch sein bei 69° schmelzendes Oxim und das Semicarbazon vom Smp. 100°.

**n-Decylaldehyd**,  $C_{10}H_{19}\cdot CHO$ , kommt im Lemongrasöl, Iriswurzöl, süßen Pomeranzenöl, Mandarinenöl, Neroliöl, Cassieblütenöl und Corianderöl vor. Außerdem ist seine Anwesenheit im Edeltannennadelöl wahrscheinlich gemacht. Als Konstanten eines aus süßem Pomeranzenöl isolierten Decylaldehyds werden von Stephan<sup>3)</sup> angegeben:

Sdp. 207 bis 209° (755 mm) unter geringer Zersetzung, 93 bis 94° (12 mm),  $d_{15}$  0,828,  $n_{D15}$  1,42977.

Decylaldehyd aus Lemongrasöl zeigte:

Sdp. 80 bis 81° (6,5 mm),  $d_{15}$  0,8361<sup>4)</sup>.

Charakteristische Derivate sind die durch Kondensation mit  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure entstehende Naphthocinchoninsäure vom Smp. 237°, das Oxim, Smp. 69°, das Semicarbazon, Smp. 102°, und die sich durch Oxydation bildende n-Caprinsäure, Smp. 30 bis 31°, Sdp. 267 bis 269° (753 mm).

**Laurinaldehyd**,  $C_{11}H_{23}\cdot CHO$ , ist im Edeltannennadelöl und vielleicht im Rautenöl enthalten. Bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 1161.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 56.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 525.

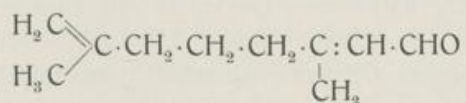
<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 43.



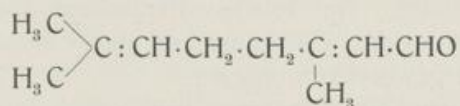
ist er fest; er oxydiert sich schon an der Luft zu der bei 43° schmelzenden Laurinsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 101,5 bis 102,5°.

Ungleich wichtiger als die erwähnten Aldehyde sind die aliphatischen Terpenaldehyde Citral,  $C_{10}H_{16}O$ , und Citronellal,  $C_{10}H_{18}O$ , die auch wegen ihrer Beziehungen zu anderen, namentlich alkoholischen Bestandteilen der ätherischen Öle bemerkenswert sind, sowie eine Anzahl aromatischer Aldehyde, von denen namentlich Benzaldehyd und Zimtaldehyd zum Teil in recht beträchtlichen Mengen vorkommen.

#### Citral.



oder



Citral<sup>1)</sup> ist der einzige der Formel  $C_{10}H_{16}O$  entsprechende aliphatische Aldehyd, der bisher aus ätherischen Ölen isoliert worden ist; wegen seiner nahen Beziehungen zum Geraniol, dessen erstes Oxydationsprodukt er bildet, wird er auch wohl Geranial genannt. Er kommt ziemlich häufig in der Natur vor. Er ist zuerst von J. Bertram<sup>2)</sup> im Öle der *Backhousia citriodora* aufgefunden, und da er sich mit dem citronenartig riechenden Bestandteile des Citronenöles als identisch erwies, Citral genannt worden. In größerer Menge ist er, außer in dem eben genannten Backhousiaöl, im Lemongrasöl enthalten und kommt ferner vor im Java-Citronellöl, Ingweröl, Kobuschiöl, Sassafrasblätteröl, japanischen Zimtöl, Frucht-, Rinden- und Blätteröl von *Tetranthera citrata*, deutschen Rosenöl, Öl aus den Blättern und Zweigen des süßen Orangen- und Citronenbaumes, Cedroöl, westindischen Limettöl, Mandarinenöl, Pomeranzenöl (?), japanischen Pfefferöl,

<sup>1)</sup> Über die Geschichte des Citrals siehe Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3278.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1888, 17.



Mayöl, Bayöl, Pimentöl, Öl von *Eucalyptus patentinervis*, *E. Stai-geriana*, *E. vitrea* (?), *Leptospermum Liversidgei*, Verbenaöl, Öl von *Monarda citriodora* und Melissenöl. In diesen Ölen kommt Citral in zwei voneinander verschiedenen Formen vor, die als Citral a und Citral b unterschieden werden und jedenfalls stereoisomer sind<sup>1)</sup>. Das Citral a bildet fast immer die überwiegende Menge, so daß es hauptsächlich in Frage kommt.

Aus allen genannten Ölen läßt es sich mit Hilfe der kristallisierten Bisulfitdoppelverbindung (s. später) isolieren, die, nach vorangegangener Reinigung durch Waschen mit Alkohol und Äther, beim Zersetzen mit Alkalicarbonat Citral in reinem Zustande liefert.

Künstlich wird Citral, in einer Ausbeute von 30 bis 40 Prozent, bei der Oxydation des Geraniols mit Chromsäuregemisch erhalten<sup>2)</sup>; auch der tertiäre Alkohol Linalool liefert (ebenso wie Nerol) das gleiche Oxydationsprodukt, da durch das saure Oxydationsmittel zunächst eine Umlagerung des Linalools in Geraniol stattfindet. Auf rein synthetischem Wege ist Citral durch Destillation des Calciumsalzes der Geraniumsäure mit Calciumformiat gewonnen worden<sup>3)</sup>.

Citral ist ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, optisch inaktives Öl von durchdringendem Citronengeruch, das unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei 228 bis 229° siedet. Seine Eigenschaften werden von Tiemann und Semmler<sup>4)</sup> wie folgt angegeben:

Sdp. 110 bis 112° (12 mm), 117 bis 119° (20 mm), 120 bis 122° (23 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0,8972,  $n_D$  1,4931,  $d_{20}^{\circ}$  0,8844,  $n_D$  1,48611.

Außerdem wurde von Tiemann<sup>5)</sup> bestimmt:

Für Citral a: Sdp. 118 bis 119° (20 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,8898,  $n_D$  1,4891,

Für Citral b: Sdp. 117 bis 118° (20 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,8888,  $n_D$  1,49001.

Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. haben für den durch die Bisulfitverbindung oder die Hydrosulfonsäureverbindung sorgfältigst gereinigten Aldehyd die folgenden Werte ergeben:

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 33 (1900), 877.

<sup>2)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3311.

<sup>3)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 827.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 2709.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 117, 120; 33 (1900), 880.



Für Citral aus Lemongrasöl:

Sdp. 110 bis 111° (12 mm),  $d_{15^\circ}$  0,893,  $n_{D17^\circ}$  1,49015<sup>1)</sup>.

Für Citral aus Citronenöl:

Sdp. 92 bis 93° (5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8926,  $n_{D20^\circ}$  1,48853.

Für Citral aus dem Öl der Früchte von *Tetranthera citrata*:

$d_{15^\circ}$  0,8941,  $n_{D20^\circ}$  1,48767.

An Handelspräparaten eigener Fabrikation stellten Schimmel & Co. fest:

$d_{15^\circ}$  0,892 bis 0,895,  $n_{D20^\circ}$  1,488 bis 1,489, löslich in etwa 7 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Als diolefinischer Aldehyd nimmt Citral 2 Moleküle Brom auf, liefert damit aber keine feste Verbindung. Gegen Säuren und saure Agentien ist es sehr empfindlich und wird dadurch weitgehend verändert; es läßt sich z. B., ebenso wie viele seiner Derivate, leicht in cyclische Verbindungen überführen. Verdünnte Schwefelsäure und Kaliumbisulfat wirken sehr energisch unter Wasserabspaltung und Bildung von Cymol ein<sup>2)</sup>. Auch Alkalien greifen das Citral an; beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung wird es in Acetaldehyd und Methylheptenon,  $C_8H_{14}O$ , gespalten<sup>3)</sup>. Dasselbe Keton (s. auch unter „Ketone“) tritt als Begleiter des Citrals, z. B. im Lemongrasöl, auf und bildet sich auch aus ihm bei der Oxydation.

Citral zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds; so geht es durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in Geraniol über<sup>4)</sup> und liefert Reaktionsprodukte mit den bekannten Aldehydreagentien. Ein eigenartiges Verhalten zeigt es gegen Natriumbisulfatlösung<sup>5)</sup>. Enthält die Lösung nicht zu große Mengen freier schwefliger Säure, so scheidet sich beim Schütteln mit ihr bei niedriger Temperatur die schwer lösliche, normale kristallisierte Doppelverbindung  $C_9H_{15} \cdot CH(OH)SO_3Na$  ab, die durch Natriumcarbonat oder Natronlauge nicht quantitativ gespalten werden kann. Läßt man die kristallisierte Verbindung in

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 72.

<sup>2)</sup> Semmler, Berl. Berichte 24 (1891), 204.

<sup>3)</sup> Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 175; Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 107.

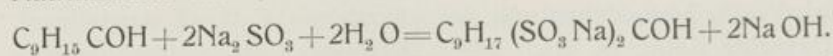
<sup>4)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 828.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2708; Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3310.



gelinder Wärme mit überschüssiger Bisulfitlösung stehen, so löst sie sich unter Bildung eines „labilen“ Dihydrodisulfonsäurederivats des Citrals,  $C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CHO$ , das nicht mehr durch Alkalicarbonat, wohl aber durch kaustisches Alkali, Citral regeneriert. Steigt die Temperatur bei der Lösung der kristallisierten Verbindung zu hoch, so läßt sich auch durch kaustisches Alkali kein Citral mehr aus der Flüssigkeit abscheiden, es hat sich dann das Natriumsalz eines „stabilen“ nicht spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivats gebildet; dieses entsteht unter Abspaltung von Citral ebenfalls, wenn die normale Bisulfitverbindung in Wasser verteilt und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt wird, bis sie in Lösung gegangen ist. Wird die Lösung des spaltbaren citraldihydrodisulfonsauren Natriums mit Citral geschüttelt, so nimmt sie dieses auf und geht in das durch Alkalien leicht zerlegbare citralhydromonosulfonsaure Natrium,  $C_9H_{16} (SO_3Na) \cdot CHO$ , über.

Das erwähnte „labile“ dihydrodisulfonsaure Natriumsalz des Citrals entsteht auch, wenn man eine wäßrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral schüttelt:



Da das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd das Citral aus der eben gebildeten Verbindung wieder abscheiden würde, so muß man das entstandene Alkalihydrat durch verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure oder ein saures Salz, wie Natriumbisulfit oder Natriumbicarbonat binden. Man verfährt nach Tiemann<sup>2)</sup> zweckmäßig folgendermaßen: Eine durch wenig Phenolphthalein rot gefärbte Auflösung von 350 g Natriumsulfit,  $Na_2SO_3 + 7H_2O$ , in 1 l Wasser wird mit 100 g reinem Citral geschüttelt, indem man die eintretende stark alkalische Reaktion immer von neuem durch allmählich hinzugefügte, titrierte, etwa 20-prozentige Schwefelsäure aufhebt. Man beobachtet die Vorsicht, die Lösung immer hellrot färbt, d. h. schwach alkalisch zu lassen, da sich sonst die in saurer Lösung ausschließlich entstehende, schwer lösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals vorübergehend abscheidet.

<sup>1)</sup> Wallach, Berl. Berichte 28 (1895), 1957; Tiemann u. Semmler, ibidem 2133; Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 821, 2315

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 3317.



Die Verbindungen des Citrals mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Ammoniak sind sämtlich flüssig und daher zur Charakterisierung des Citrals nicht zu verwenden; das Oxim geht durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid in das Nitril der Geraniumsäure über. Durch Einwirkung von Semicarbazid entstehen mehrere gut kristallisierende Semicarbazone<sup>1)</sup>, die sich unter bestimmten Bedingungen<sup>1)</sup> in Verbindungen von gleichbleibendem Schmelzpunkt, 164° und 171°, zerlegen lassen und daher zur Identifizierung des Citrals zu benutzen sind (s. später).

Durch Oxydation mit gelinden Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung, bildet sich die ähnlich wie höhere Fettsäuren riechende, flüssige Geraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_2$ <sup>2)</sup>. Bei energischer Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Methylheptenon, das bei weitergehender Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulinsäure zerfällt<sup>3)</sup>. Auf Grund dieses Ergebnisses hat man dem Citral die dem Geraniol entsprechende, obenstehende Formel gegeben, die mit seinen Reaktionen gut im Einklange steht.

Erwähnenswert ist, daß Citral durch Kondensation mit Aceton ein Keton  $C_{13}H_{20}O$ , Pseudojonon, liefert, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in eine dem Ion des Irisöles isomere Verbindung, Jonon, übergeht (s. unter Jonon).

Da Citral einen durchdringenden Geruch besitzt, so wird man meist schon durch diesen auf seine Anwesenheit in ätherischen Ölen hingewiesen werden; zum genauen Nachweis sucht man den Aldehyd durch seine feste Bisulfitverbindung abzuscheiden und das aus dieser regenerierte Citral durch Kondensation mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin in die von Doebner<sup>4)</sup> entdeckte  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure zu verwandeln. Zur Überführung in diese Verbindung hat der Genannte folgende Vorschrift gegeben: 20 g Brenztraubensäure und 20 g Citral (oder des betreffenden Öles) werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Lösung 20 g  $\beta$ -Naphthylamin, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3331.

<sup>2)</sup> Semmler, Berl. Berichte 23 (1890), 3556; 24 (1891), 203.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2718.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 354, 2026.



wird die in kristallinischem Zustande abgeschiedene Citrylnaphthocinchoninsäure abfiltriert und durch Waschen mit Äther gereinigt; ist die Säure zu stark verunreinigt, so löst man sie in Ammoniak und scheidet sie aus der filtrierten Lösung durch Neutralisieren mit Essigsäure ab. Der so erhaltene reine Körper kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen; sein Schmelzpunkt ist von Doebner<sup>1)</sup> zu 197° angegeben worden, er liegt jedoch etwas höher und wird leicht bei 200° oder wenig darüber gefunden.

Zu beachten ist bei der Darstellung der Naphthocinchoninsäure, daß bei geringem Gehalte an Aldehyd, also Citral, die durch Zersetzung eines Teiles der angewandten Brenztraubensäure verursachte Bildung von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure stattfindet; diese schmilzt erst bei 310° und ist in Alkohol schwerer löslich als die Citrylnaphthocinchoninsäure, sie bleibt also beim Auskochen der rohen Naphthocinchoninsäure im Rückstande.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß, wenn neben Citral andere Aldehyde zugegen sind, sich gleichzeitig auch die von diesen abstammenden Naphthocinchoninsäuren bilden; so hat Doebner in Fraktionen des Citronenöles neben der Citryl- auch die Citronellyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure (Smp. 225°) gefunden.

Wie schon oben erwähnt, setzt sich das in der Natur vorkommende Citral aus zwei, jedenfalls stereoisomeren Formen zusammen, die von Tiemann Citral a und Citral b genannt wurden. Ersterem entspricht das bei 164° schmelzende Semicarbazon, zu dessen Darstellung man folgendermaßen verfährt:

Zu einer Auflösung von 5 Teilen Citral (oder der zu prüfenden Fraktion) in 30 Teilen Eisessig setzt man eine Lösung von 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser; nach kurzer Zeit scheiden sich erhebliche Mengen eines Semicarbazons in Nadeln aus, das nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 164° schmilzt. Aus der von diesem Semicarbazon abfiltrierten Mutterlauge läßt sich die bei 171° schmelzende Verbindung des Citrals b gewinnen<sup>2)</sup>. Gemische der beiden Semicarbazone zeigen Schmelzpunkte, die zwischen 130 bis 171° liegen. Als weitere Derivate sind zu nennen das

<sup>1)</sup> Loc. cit.; Berl. Berichte 31 (1898), 1891; vgl. ibidem 3197, 3327.

<sup>2)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3331; 32 (1899), 115; 33 (1900), 877.



bei 107 bis 108° schmelzende Thiosemicarbazon und das bei 190 bis 191° schmelzende Semioxamazon.

Ein gut kristallisierendes, zum Nachweis geeignetes Derivat des Citrals ist die durch Kondensation mit Cyanessigsäure entstehende Citrylidencyanessigsäure,  $C_9H_{15} \cdot CH : C(CN) \cdot COOH$  vom Smp. 122°. Um sie darzustellen, setzt man einer Auflösung von einem Molekül Cyanessigsäure in etwa dem dreifachen Gewicht Wasser zwei Moleküle Natriumhydroxyd (als 30-prozentige Natronlauge) und ein Molekül Citral zu; beim Schütteln löst sich dieses, wenn es rein ist, völlig auf. Aus der klaren oder durch Ausschütteln mit Äther gereinigten Lösung scheiden Säuren die Citrylidencyanessigsäure kristallinisch oder als bald erstarrendes Öl aus; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin ist sie in derben, gelben Kristallen zu erhalten<sup>1)</sup>.

Da sich das Citral b mit Cyanessigsäure langsamer kondensiert als Citral a, so kann dies Verhalten zu einer Trennung der beiden Modifikationen benutzt werden. Die Citrylidencyanessigsäure a schmilzt bei 122°, die b-Form bei 94 bis 95°<sup>2)</sup>.

Ein gleichfalls festes Kondensationsprodukt bildet Citral mit Acetylaceton; man erhält es, wenn man 15,2 g Citral mit 20 g Acetylaceton bei Zimmertemperatur durch 10 Tropfen Piperidin kondensiert. Nach dreitägigem Stehen erstarrt das Ganze zu einem festen Kristallbrei, aus dem durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol, Äther und Ligroin das Citrylidenbisacetylaceton in hellgelben Warzen vom Smp. 46 bis 48° erhalten wird<sup>3)</sup>.

Tiemann<sup>4)</sup> hat empfohlen, den Nachweis des Citrals in der Weise zu führen, daß man es durch Kondensation mit Aceton in Pseudojonon überführt und dieses durch sein Semicarbazon identifiziert; dies Verfahren ist jedoch umständlicher als die Darstellung der Citrylnaphthocinchoninsäure, so daß man dieser Methode des Nachweises wohl stets den Vorzug geben wird.

Eine Trennungsmethode für Citral, Citronellal und Methylheptenon ist unter letzteren beiden Verbindungen erwähnt.

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3329.

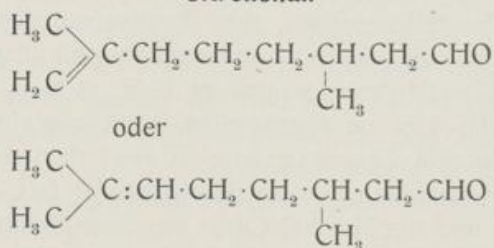
<sup>2)</sup> Tiemann, ibidem 33 (1900), 880.

<sup>3)</sup> K. Wedemeyer, Über Kondensationen mittelst aromatischer Basen usw. Inaug. Dissert., Heidelberg 1897, S. 24.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 822.



## Citronellal.



Der zweite sich in ätherischen Ölen findende aliphatische Terpenaldehyd mit zehn Kohlenstoffatomen ist das Citronellal,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , das gelegentlich als Begleiter des Citrals auftritt und dessen Dihydroderivat ist. Zum Unterschiede von Citral ist Citronellal optisch aktiv, aber mit einer einzigen Ausnahme nur in der rechtsdrehenden Modifikation gefunden worden; es ist wahrscheinlich, daß Citronellal mit geringem Drehungsvermögen ein Gemisch beider optisch aktiven Modifikationen ist.

d-Citronellal ist gefunden worden im Citronellöl, Öl von *Barosma pulchellum*, *Eucalyptus maculata* var. *citriodora*, *E. dealbata* und Melissenöl; l-Citronellal im „Java lemon olie“. Außerdem ist Citronellal noch mit Sicherheit im Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* nachgewiesen worden, doch fehlen hier Beobachtungen über die Drehungsrichtung. Ob es im Citronenöl und im Mandarinenöl enthalten ist, ist noch zweifelhaft.

Die Isolierung dieses Aldehyds aus den citronellalreichen Ölen (Citronellöl, Öl von *Eucalyptus maculata*) bietet keine Schwierigkeiten, da Citronellal leicht in Form seiner kristallisierten Bisulfitverbindung abzuscheiden ist. Da Citronellal sowohl gegen Säuren, als auch gegen Alkalien sehr empfindlich ist, so wendet man zur Zersetzung der Bisulfitverbindung Alkali-carbonat an. Künstlich ist Citronellal durch Oxydation des primären Alkohols Citronellol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  zu erhalten, doch ist die Ausbeute in diesem Falle noch geringer als bei der Überführung des Geraniols in Citral; auf diese Weise wird aus l-Citronellol des Rosenöles die von Bouveault Rhodinal genannte, linksdrehende Modifikation des Aldehyds gewonnen.

Bei der Aufspaltung des Menthonoxims zu aliphatischen Verbindungen ist Wallach auch zu einem, von ihm als „Mentho-



citronellal“ bezeichneten Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  gelangt, der große Ähnlichkeit mit dem natürlich vorkommenden Citronellal besitzt, aber nicht mit ihm identisch ist<sup>1)</sup>.

Citronellal siedet nach Tiemann und Schmidt<sup>2)</sup> unter Atmosphärendruck bei 205 bis 208°, unter 25 mm Druck bei 103 bis 105°;  $d_{17,5^\circ}$  0,8538;  $n_D$  1,4481; Mol.-Refr. 48,29, ber. für  $C_{10}H_{18}O$   $\bar{r}$  47,92.

Für ein aus der umkristallisierten Natriumbisulfitdoppelverbindung regeneriertes Citronellal gibt Tiemann<sup>3)</sup> folgende Werte an:

Sdp. 203 bis 204°, 89 bis 91° (14 mm),  $d_{17,5^\circ}$  0,8554,  $n_D$  1,4461, Mol.-Refr. 48,00.

Das optische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  wurde von Kremers<sup>4)</sup> zu +8,18° gefunden, doch ist später für ein durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Präparat  $[\alpha]_D + 12^\circ 30'$  bestimmt worden<sup>5)</sup>.

An technischen Präparaten eigener Darstellung wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. beobachtet:

Sdp. 205 bis 208° (gew. Druck), 72 bis 73° (4,5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,855 bis 0,860,  $\alpha_D + 10$  bis +11°,  $n_{D20^\circ}$  1,444 bis 1,449, löslich in 5 bis 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Ein aus „Java lemon olie“ abgeschiedenes Citronellal hatte folgende Eigenschaften:

Sdp. 205 bis 208°,  $d_{15^\circ}$  0,8567,  $\alpha_D - 3^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,44791<sup>6)</sup>.

Citronellal ist ein einfach ungesättigter Aldehyd, der bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer zu erhaltender Lösung wieder in den primären Alkohol Citronellol,  $C_{10}H_{20}O$ , übergeht<sup>7)</sup>. Wie Citral, so ist auch Citronellal sehr empfindlich gegen Alkalien und auch Säuren; während aber Citral bei der Behandlung mit Alkali in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten wird, ver-

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 278 (1894), 317; 296 (1897), 131.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 905.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 818.

<sup>4)</sup> Americ. chem. Journ. 14 (1892), 203.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Schmidt, loc. cit.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 21.

<sup>7)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 906.



harzt Citronellal. In Berührung mit Säuren bildet sich aus Citral unter Wasserabspaltung der Kohlenwasserstoff Cymol; Citronellal geht dagegen in eine sauerstoffhaltige Verbindung der gleichen Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$ , Isopulegol<sup>1)</sup> (vgl. S. 403), über, die mit dem durch Reduktion aus Pulegon entstehenden Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Pulegol, isomer ist und durch Oxydation ein in natürliches Pulegon umwandelbares Keton  $C_{10}H_{16}O$ , Isopulegon, liefert, dessen Semicarbazone nach Harries und Roeder<sup>2)</sup> bei 173 ( $\alpha$ -Modifikation) und 183° ( $\beta$ -Modifikation) schmelzen. Dieser Ringschluß des Citronellals zu Isopulegol erfolgt überaus leicht, so daß das käufliche Citronellal, wenigstens wenn es durch die Bisulfitverbindung gereinigt wurde, stets Isopulegol enthält<sup>3)</sup>. Die Überführung in Isopulegol kann auch zur quantitativen Bestimmung von Citronellal benutzt werden. Vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Gegen Natriumbisulfit verhält sich Citronellal ähnlich wie Citral; außer der kristallisierten normalen Doppelverbindung mit einem Molekül  $NaHSO_3$ , in der das Bisulfit sich an die Aldehydgruppe angelagert hat, liefert es auch Hydrosulfonsäurederivate mit einem oder zwei Molekülen  $NaHSO_3$ , in denen eine Anlagerung an die Doppelbindung, im letzten Falle auch an die Aldehydgruppe stattgefunden hat<sup>4)</sup>. Nur aus der erstgenannten Verbindung läßt sich Citronellal wiedergewinnen, während es aus den Hydrosulfonsäurederivaten weder durch Soda noch durch Alkalihydrat regeneriert werden kann. Mit neutralem Sulfit reagiert Citronellal ebenfalls unter Bildung eines nicht zerlegbaren Hydrosulfonsäurederivats, die Reaktion tritt aber nur ein, wenn man von Anfang an einen starken Kohlensäurestrom in das Gemisch einleitet oder allmählich eine andere Säure in genügender Menge hinzufügt. Dieses Verhalten des Citronellals kann zu seiner Trennung von Citral benutzt werden, das auch mit neutralem Sulfit ohne weiteres in Reaktion tritt; nur muß man Sorge tragen, daß das bei der Umsetzung frei werdende Natriumhydrat in dem Maße, wie es sich bildet, neutralisiert wird.

<sup>1)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 913; 30 (1897), 22.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 3367.

<sup>3)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 825; Labbé, Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 1023.

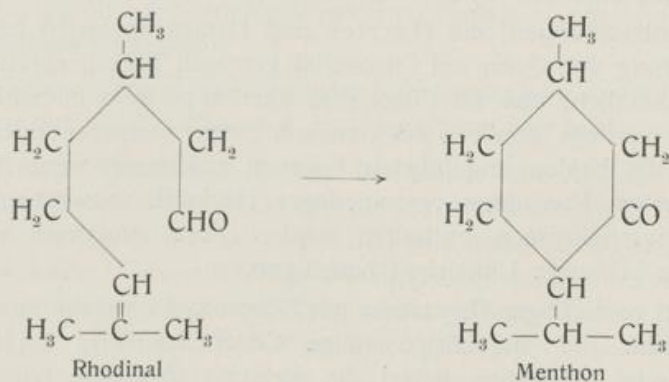
<sup>4)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3305.



Eine weitere Trennungsmethode gründet sich darauf, daß Citronellal nur mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während Citral dies auch mit einer verdünnten Lösung tut<sup>1)</sup>.

Da Methylheptenon auch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat nicht reagiert, so ist damit gleichzeitig ein Weg zur Befreiung des Citronellals von etwa beigemengtem Methylheptenon gegeben<sup>2)</sup>.

Ebenso wie beim Citronellol sind auch beim Citronellal die Meinungen darüber geteilt, ob in den Citronellalen verschiedener Herkunft völlig identische oder aber nur isomere Produkte vorliegen. Während u. a. Tiemann und Schmidt sowie Schimmel & Co. ersteres annehmen, treten Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> für letztere Auffassung ein. Sie behaupten, daß das Citronellal aus Citronellöl eine andere Konstitution (die erste Formel, S. 432) hat als das durch Oxydation von Rosenöl-Citronellol dargestellte (die zweite Formel), und geben letzterer Verbindung den besonderen Namen „Rhodinal“. Sie begründen ihre Auffassung damit, daß Rhodinal durch Umlagerung in Menthon übergeht,



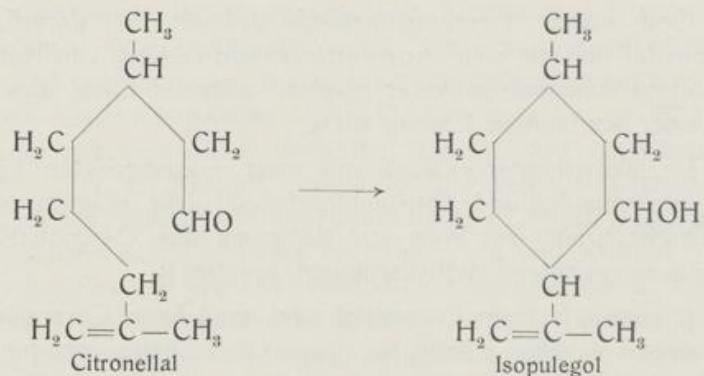
während sich Citronellal in Isopulegol umlagert.

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 815.

<sup>2)</sup> Ibidem 834.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 122 (1896), 737; Bouveault u. Gourmand, ibidem 138 (1904), 1699; Bouveault, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 458.





Den Übergang des Rhodinals in Menthon halten Tiemann und Schmidt<sup>1)</sup> für nicht erwiesen. Nach ihren Untersuchungen ist das von Barbier und Bouveault beschriebene Rhodinalsemicarbazon ein Gemenge von racemischem Citronellal- mit wenig Isopulegonsemicarbazon, während das vermeintliche Menthonsemicarbazon die racemische Isopulegonverbindung ist; bei der Spaltung mit Salzsäure wird das dem Menthon ähnlich riechende Isopulegon in Freiheit gesetzt, worauf nach den genannten Autoren die irrtümliche Auffassung der französischen Gelehrten zurückzuführen sein soll.

Beobachtungen, die Harries und Himmelmann<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Ozon auf Citronellal gemacht haben, machen es wahrscheinlich, daß im Citronellal überhaupt kein einheitlicher Körper vorliegt, sondern ein Gemisch zweier isomerer Aldehyde, denen die beiden angeführten Formeln zukommen und die in technischen Produkten verschiedener Herkunft in wechselnden Mengenverhältnissen enthalten sind. Diese Annahme würde manche bisherige Unklarheit beseitigen.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Silberoxyd entsteht aus dem Citronellal die zugehörige, ölige Citronellsäure<sup>3)</sup>,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Energische Oxydation liefert die gleichen Produkte wie beim Citronellol, also Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure<sup>4)</sup>. Mit Hydroxylamin bildet Citronellal ein flüssiges Oxim, das durch Wasser-

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 30 (1897), 38.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 2187.

<sup>3)</sup> Semmler, Berl. Berichte 24 (1891), 208; 26 (1893), 2256.

<sup>4)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 908.



entziehung in das Nitril der Citronellsäure übergeht<sup>1)</sup>; auch das Phenylhydrazon ist ölig. Das mit Semicarbazid entstehende Semicarbazon ist, soweit die bisherigen Beobachtungen zeigen, einheitlich und eignet sich gut zur Identifizierung des Citronellals; es scheidet sich quantitativ ab, wenn eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat geschüttelt wird. Die rohe Verbindung wird durch Umkristallisieren aus Chloroform und Ligroin in weißen, bei 82,5° schmelzenden Blättchen erhalten<sup>2)</sup>. Die racemische Form schmilzt bei 96°, das Thiosemicarbazon bei 54 bis 55°.

Wie Citral, so liefert auch Citronellal mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure<sup>3)</sup>, die zum Nachweis zu benutzen ist; dargestellt wird sie in gleicher Weise, wie für die Verbindung des Citrals angegeben ist. Die rohe  $\alpha$ -Citronellyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure wird aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert, das erhaltene Chlorhydrat in Ammoniak gelöst und das Ammonsalz durch Essigsäure zerlegt; die so gereinigte Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 225°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das Citronellyl- $\beta$ -naphthochinolin über, eine aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in seideglänzenden Nadeln vom Smp. 53° kristallisierende Base.

Schneller als durch die Naphthocinchoninsäure kann Citronellal durch das Semicarbazon (s. o.) identifiziert werden.

Durch Kondensation von Citronellal mit Aceton entsteht Citronellylidenaceton, das ein bei 167° schmelzendes Semicarbazid-Semicarbazon liefert<sup>4)</sup>. Die wie unter Citral angegeben dargestellte Citronellylidencyanessigsäure<sup>5)</sup> schmilzt bei 137 bis 138° und liefert ein charakteristisches, schwer lösliches Natriumsalz, das auch zur Trennung von Citral benutzt werden kann.

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2255.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 30 (1897), 34; Tiemann, *ibid.* 31 (1898), 3307.

<sup>3)</sup> Doebner, Berl. Berichte 27 (1894), 2025.

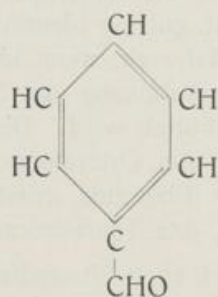
<sup>4)</sup> Rupe u. Lotz, Berl. Berichte 36 (1903), 2796; Rupe u. Schlochoff, *ibidem* 4377.

<sup>5)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 824.



## Cyclische (aromatische) Aldehyde.

## Benzaldehyd.



Benzaldehyd ist ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle. Er verdankt seine Existenz der Spaltung gewisser in den betreffenden Pflanzenteilen enthaltener Glucoside, die in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerfallen. Solche Glucoside sind Amygdalin, Laurocerasin, Prulaurasin und Sambunigrin.

Das Bittermandelöl besteht fast ganz, Wildkirschenrindenöl und Kirschlorbeeröl größtenteils aus Benzaldehyd; außerdem ist dessen Vorkommen festgestellt worden im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Indigoferaöl, römischen und französischen Cassieblütenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Patchouliöl u. a. Fast immer ist neben Benzaldehyd auch Blausäure vorhanden (vgl. bei Blausäure, wo sich eine Zusammenstellung aller bei der Destillation Benzaldehyd und Blausäure liefernden Pflanzen befindet).

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Benzaldehyds dient das im Steinkohlenteer enthaltene Toluol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . Man führt es entweder in Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , oder in Benzalchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , und diese Verbindungen dann weiter in Benzaldehyd über.

Benzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit und hat den charakteristischen Geruch von zerkleinerten, angefeuchteten bittern Mandeln. Im Gegensatz zu dem blausäurehaltigen Bittermandelöl ist er verhältnismäßig unschädlich<sup>1)</sup>. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich und wird sogar

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 27.



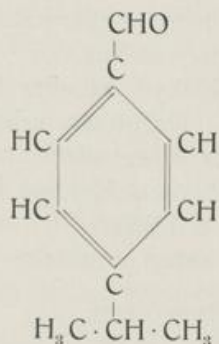
von Wasser im Verhältnis von etwa 1:200 aufgenommen. Sein Siedepunkt wird zu 179° angegeben. Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. sind seine Konstanten:

Sdp. 177,3° (733 mm), 45° (5 mm),  $d_{15}^{\circ}$  1,050 bis 1,055,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,544 bis 1,546, löslich in 8 Vol. 50-, 2,5 bis 3 Vol. 60- und 1 bis 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Von den zahlreichen Derivaten, die besonders durch Ausführung von Aldehyd- und Kondensationsreaktionen dargestellt worden sind, kommen für die Identifizierung hauptsächlich in Betracht: die Bisulfitverbindung, das bei 214° schmelzende Semicarbazon und das bei 156° schmelzende Phenylhydrazon. Schon durch den Sauerstoff der Luft wird Benzaldehyd rasch zu Benzoesäure oxydiert, die, z. B. beim Aufbewahren des Aldehyds in nicht gänzlich gefüllten Flaschen, oft auskristallisiert. Ein Zusatz von 10% Spiritus wirkt konservierend, ein geringerer beschleunigt die Oxydation<sup>1)</sup>.

Der künstliche Benzaldehyd enthält von seiner Darstellung her meist mehr oder minder große Mengen gechlorter Produkte, die seinen Geruch und Geschmack beeinträchtigen und ihn für feinere Parfümerien und zur Likörfabrikation ungeeignet machen. Durch sorgfältige Reinigung gelingt es den Aldehyd vollständig chlorfrei zu machen. Von einem guten Präparat ist unbedingt zu fordern, daß es chlorfrei ist. Hierauf ist bei der Prüfung zu achten (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“).

#### Cuminaldehyd.



<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 47.



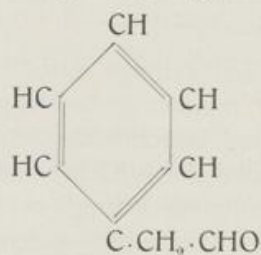
Cuminaldehyd (Isopropylbenzaldehyd, Cuminol) ist in ätherischen Ölen wiederholt beobachtet worden. Er bildet den Hauptbestandteil des Cuminöls und ist außerdem noch gefunden worden im Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Myrrhenöl, Cassieblütenöl, den Ölen von *Eucalyptus haemastoma*, *E. hemiphloia*, *E. odorata*, *E. oleosa*, *E. populifera* und im Wasserschieferlingöl.

Der durch die Bisulfitverbindung gereinigte Aldehyd hat folgende Eigenschaften:

Sdp. 235,5°,  $d_{15}^0$  0,9818,  $\alpha_D \pm 0^0$  1). Sdp. 232° (760 mm), 109,5° (13,5 mm)<sup>2)</sup>;  $d_{13}^0$  0,972<sup>3)</sup>.

Das Semicarbazon des Cuminaldehyds schmilzt bei 210 bis 211°, das Phenylhydrazon bei 126 bis 127°, das Oxim bei 58–59°; bei der Oxydation entsteht Cuminsäure vom Smp. 115°.

#### Phenylacetaldehyd.



Obwohl dieser Aldehyd als Bestandteil ätherischer Öle nicht nachgewiesen ist, sei er hier erwähnt, da er infolge seines hyazinthenartigen Geruchs in der Parfümerie Anwendung findet. Seine Darstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen, meist geht man dabei von Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure, Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäure oder  $\alpha$ -Bromstyrol aus.

Reiner Phenylacetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von äußerst intensivem, an Hyazinthen erinnerndem Geruch. Auf die Haut gebracht, färbt er diese nach kurzer Zeit gelb. Radziszewski<sup>4)</sup> gibt für den Aldehyd folgende Konstanten an:

Sdp. 205 bis 207°,  $d$  1,085.

Schimmel & Co. haben ermittelt:

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1199.

<sup>2)</sup> Anschütz u. Richter, Die Destill. unter vermindertem Druck. S. 73.

<sup>3)</sup> Kopp, Liebigs Annalen 94 (1855), 319.

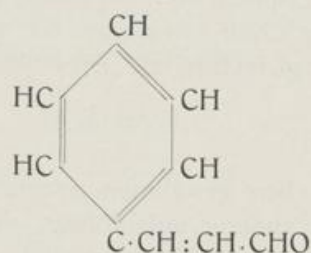
<sup>4)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 372.



Sdp. um  $75^{\circ}$  (5 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,0315 bis 1,0521,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,52536 bis 1,53370, löslich in etwa 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Phenylacetaldehyd oxydiert sich leicht zu Phenylessigsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure geht er in Benzoesäure über. Er neigt außerdem sehr dazu, sich zu polymerisieren und läßt sich daher nur schwierig unverändert aufbewahren. Bei seiner Untersuchung ist auf etwaigen Halogengehalt zu prüfen, der von den Ausgangsmaterialien herrühren und ein Zeichen ungenügender Reinheit sein würde (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Benzaldehyd).

#### Zimtaldehyd.



Zimtaldehyd kommt vor im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, japanischen Zimtöl, Myrrhenöl, Cassiaöl und Patchouliöl.

Auf künstlichem Wege erhält man ihn durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd.

Er bildet eine gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Zimtölgeruch, die sich nach den von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten gemachten Feststellungen folgendermaßen verhält:

Sdp. bei Atmosphärendruck ca.  $252^{\circ}$  unter teilweiser Zersetzung, 128 bis  $130^{\circ}$  (20 mm), 118 bis  $120^{\circ}$  (10 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,054 bis 1,058,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ; sein Brechungsindex,  $n_{D20^{\circ}}$  1,61949<sup>1)</sup>, ist der höchste bei ätherischen Ölen beobachtete. Bei starker Abkühlung erstarrt er zu einer festen hellgelben Masse, die bei  $-7,5^{\circ}$  wieder schmilzt. Er löst sich in etwa 25 Vol. 50-prozentigen Alkohols u. m., ferner in etwa 7 Vol. 60- und in 2 bis 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols; in Petroläther ist er so gut wie unlöslich.

<sup>1)</sup> Brühl, Liebigs Annalen 235 (1886), 18, 31.

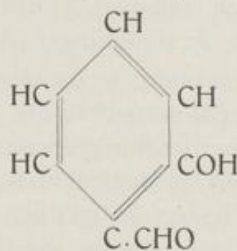


Zimtaldehyd reagiert sowohl mit saurem, als auch mit neutralem Sulfid. Bei der Abscheidung durch die Bisulfidverbindung ist ein Überschuß an Bisulfidlauge zu vermeiden, da sich bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Bisulfid die wasserlösliche Verbindung  $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3Na) \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$  bildet. Sonstige, für die Identifizierung geeignete Derivate sind das Semicarbazon, Smp.  $208^\circ$ , das Phenylhydrazon, Smp.  $168^\circ$ , und die schon durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstehende Zimtsäure, die bei weiterer Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergehen kann.

Bei künstlich dargestelltem Zimtaldehyd ist darauf zu achten, daß die Präparate vollkommen chlorfrei sind, da ein Chlorgehalt ein Zeichen von ungenügender Reinheit ist. Über den Nachweis von Chlor sowie über die quantitative Bestimmung von Zimtaldehyd vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Außer den eben erwähnten aromatischen Aldehyden sind noch eine Reihe anderer aufzuführen, die im Benzolkern durch Hydroxyl oder Alkoxyl substituiert sind. Obwohl sehr verbreitet, kommen sie doch meist nur in geringer Menge in Pflanzen vor. Infolge ihrer wertvollen Eigenschaften als Riechstoffe werden die meisten von ihnen auch synthetisch dargestellt, worüber eine reichhaltige Patentliteratur existiert.

#### Salicylaldehyd.



Salicylaldehyd (o-Oxybenzaldehyd) findet sich im Öl von *Spiraea*-Arten, (*S. Ulmaria*, *S. Filipendula*, *S. digitata*, *S. lobata*), in den Blättern von *Homalium tomentosum*, in *Cordia asperrima* (?) und im Öl von *Crepis foetida*.



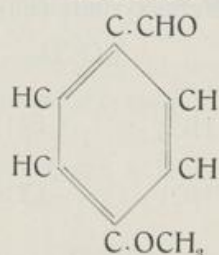
Seine Darstellung geschah früher durch Oxydation des aus den Weidenrinden enthaltenen Saligenins, jetzt gewinnt man ihn nach der bekannten Synthese von Reimer und Tiemann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol.

Salicylaldehyd siedet nach Perkin<sup>2)</sup> bei 197°; er hat das spezifische Gewicht  $d_{15}^{20}$  1,1698, und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in geringer Menge auch in Wasser; letztere Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

Sowohl die Phenolnatur (Löslichkeit in Alkali) als auch der Aldehydcharakter (Bisulfitverbindung) können zur Isolierung benutzt werden. Bei der Reduktion entsteht Saligenin, Smp. 86°, bei der Oxydation Salicylsäure, Smp. 155 bis 156°. Das Oxim schmilzt bei 57°, das Phenylhydrazon bei 96°.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Salicylaldehyd dadurch, daß er als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Cumarin dient.

#### Anisaldehyd.



Der auch unter dem Namen Aubépine bekannte Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd) entsteht durch Oxydation von Anethol und wird daher besonders in alten anetholhaltigen Ölen, wie Anis-, Sternanis- und Fenchelöl aufgefunden. Nachgewiesen ist er ferner im Extrakt der Tahiti-Vanille und im römischen und französischen Cassieblütenöl. Der Geruch der Blüten von *Crataegus Oxyacantha*, *Pirus communis*, *Sorbus Aucuparia*, *Viburnum Tinus* und *Erica arborea* läßt vermuten<sup>3)</sup>, daß auch in diesen Anisaldehyd vorkommt, doch ist der chemische Beweis hierfür noch nicht erbracht.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 824.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

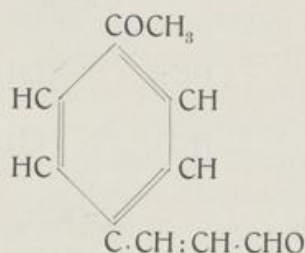
<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 16; Verschaffelt, Chem. Weekblad 1908, No. 25, 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 167.



Die künstliche Darstellung erfolgt durch Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung, oder durch Methylierung von p-Oxybenzaldehyd. Das durch die Bisulfitverbindung gereinigte Produkt ist eine farblose, bei 248° (korr.)<sup>1)</sup> siedende Flüssigkeit, die im Geruch dem blühenden Weißdorn (*Crataegus Oxyacantha*) ähnelt. An im Großbetrieb hergestellten Produkten haben Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 91° (4 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,126 bis 1,129,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,572 bis 1,574, löslich in 7 bis 8 Vol. 50-prozentigen Alkohols. Der Aldehyd kann charakterisiert werden durch Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°), in die er bei unzureichender Aufbewahrung schon leicht von selbst übergeht; ferner durch Überführung in das Semicarbazon vom Smp. 203 bis 204° oder in die Oxime, von denen die eine Modifikation bei 63°, die andere bei 132° schmilzt.

p-Methoxyzimtaldehyd.



p-Methoxyzimtaldehyd (p-Cumaraldehydmethyläther) ist von Daufresne<sup>2)</sup> im Esdragonöl gefunden worden. Die Konstanten sind folgende:

Sdp. 170° (14 mm),  $d_{20^{\circ}}$  1,137. Das Semicarbazon schmilzt bei 222°, das Oxim bei 154°.

Die Bisulfitverbindung ist ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (in saurer Lösung) entsteht Anissäure, während die Oxydation mit Silberoxyd zu der Bildung von p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führt.

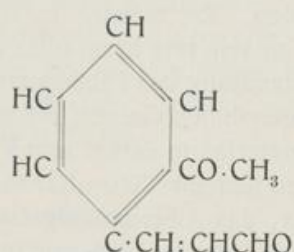
<sup>1)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

<sup>2)</sup> Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1909; Compt. rend. 145 (1907), 875; Bull. des Sciences pharmacologiques, Januar 1908, 11; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 31.



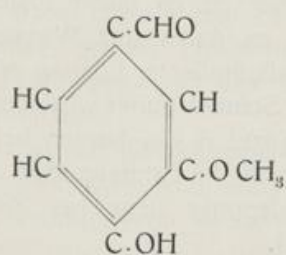
Der Aldehyd ist identisch mit dem nach Scholtz und Wiedemann<sup>1)</sup> auf synthetischem Wege dargestellten Produkte.

**o-Methoxyzimtaldehyd.**



o-Methoxyzimtaldehyd (o-Cumaraldehydmethyläther) kommt bisweilen im chinesischen Zimtcassienöl<sup>2)</sup> als Stearopten vor und scheidet sich in fester Form aus den Nachläufen von Cassiaöl aus. Smp. 45 bis 46°; Sdp. ca. 295° unter teilweiser Zersetzung, 160 bis 161° bei 12mm. Er färbt die Haut intensiv gelb und ist sehr zersetzlich, selbst bei Ausschluß von Luft und Licht. Oxydation mit Permanganat führt zu Methylsalicylsäure, Smp. 99°, die durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Salicylsäure übergeht. Mit Silberoxyd bildet sich  $\beta$ -Methylcumarsäure vom Smp. 182 bis 183°. Das Oxim schmilzt bei 125 bis 126°, das Phenylhydrazon bei 116 bis 117°.

**Vanillin.**



Das Vanillin, der Methyläther des Protocatechualdehyds, ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wird aber meist nur in sehr geringen Mengen angetroffen. In freiem Zustande scheint es nicht von Anfang an in den Pflanzen enthalten zu

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 36 (1903), 853.

<sup>2)</sup> Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 316.



sein, sondern bildet sich wahrscheinlich erst durch Fermentierung aus einem Glucosid. Es ist der charakteristische Bestandteil der Vanilleschoten. Außerdem wurde es in den Blüten von *Nigritella suaveolens*, im Öl von *Spiraea Ulmaria*, im Perubalsamöl und Nelkenöl aufgefunden. Es scheint in der Holzsubstanz vieler Pflanzen enthalten zu sein und kann oft, eventuell nach vorheriger entsprechender Behandlung des Pflanzenmaterials, durch den charakteristischen, angenehmen Geruch erkannt werden. Von Pflanzen resp. Pflanzenmaterial, in denen sein Vorkommen anzunehmen ist, sind weiterhin zu nennen: Siam-Benzoeharz, Asa foetida, Umbelliferen-Opopanax, das Überwallungsharz von Lärchen, Maté-Tee, Kartoffelschalen, frische Lindenrinde, Kork, Dahlienknollen, Spargelsprossen, roher Rübenzucker und Wasserextrakt des Samens von *Lupinus albus*. Auch in den bei der Cellulosefabrikation abfallenden Sulfitlaugen, sowie durch Erhitzen von Holzmehl mit Wasser unter Druck auf 180° kann Vanillin in kleinen Mengen erhalten werden.

Künstlich ist es zuerst aus dem im Cambialsaft der Coniferen enthaltenen Glucosid Coniferin dargestellt worden<sup>1)</sup>. Es sind dann noch weitere Methoden gefunden worden und gegenwärtig wird es hauptsächlich durch Oxydation von Isoeugenol gewonnen.

Vanillin bildet farblose prismatische Nadeln, die sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Auch in siedendem Wasser ist es leicht löslich, schwer dagegen in kaltem, man kann es daher aus Wasser gut umkristallisieren. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Sein Schmelzpunkt wird gewöhnlich zu 80 bis 81° angegeben, Schimmel & Co. fanden bei reinen Präparaten 82 bis 84°. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich unzersetzt sublimieren. Der Siedepunkt liegt bei 285° (Kohlensäurestrom) resp. 170° (15 mm).

Von kristallisierten Derivaten sind zu nennen: Der Methyläther, Smp. 42 bis 43°, der Äthyläther, Smp. 64 bis 65°, die Acetylverbindung, Smp. 77°, das Benzoat, Smp. 75° und das Oxim, Smp. 121 bis 122°. Durch Oxydation erhält man Vanillinsäure, Smp. 207°. Die Isolierung kann mit Hilfe von

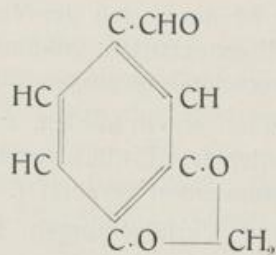
<sup>1)</sup> Tiemann u. Haarmann, Berl. Berichte 7 (1874), 613.



Alkali, Bisulfit, p-Bromphenylhydrazin oder m-Nitrobenzylhydrazid erfolgen. Über die quantitative Bestimmung von Vanillin vgl. das Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Vanillin kommt häufig verfälscht in den Handel; als Fälschungsmittel sind bisher darin nachgewiesen worden: Acetisoeugenol, Antifebrin, Benzoessäure, Cumarin, Terpinhydrat und Zucker. Für die Prüfung kommen in erster Linie sein Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und sein Verhalten gegen Bisulfit in Frage.

#### Heliotropin.



Diese auch unter dem Namen Piperonal bekannte Verbindung, ist der Methylenäther des Protocatechualdehyds. Sie ist nur ein einziges Mal in ätherischen Ölen beobachtet worden und zwar in ganz geringen Mengen im Blütenöl von *Spiraea Ulmaria*. Das von Busse<sup>1)</sup> vermutete Vorkommen in den Früchten einiger Vanillearten ist noch sehr zweifelhaft<sup>2)</sup>. Ebenso ist nichts darüber bekannt, ob der Heliotropingeruch mancher Blüten, z. B. der des Heliotrops, auf das Vorhandensein von Heliotropin zurückzuführen ist.

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Piperonals diente früher Piperin, jetzt wird es auf wesentlich billigere Weise durch Oxydation von Isosafrol erhalten.

Heliotropin bildet farblose, glänzende, heliotropartig riechende Kristalle, die bei 35 bis 36° schmelzen und bei 236° sieden. In Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem; aus heißem

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 15 (1898 bis 1899), 108.

<sup>2)</sup> Walbaum, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 649; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 141.



Wasser kann es in zollangen Kristallen erhalten werden. In Glycerin ist es sehr wenig löslich, etwas besser in Paraffinöl, verhältnismäßig leicht (ca. 6%) dagegen in Olivenöl; in 70-prozentigem Alkohol löst es sich bei einer Temperatur von +10° zu etwa 5%.

Als Aldehyd vereinigt sich Heliotropin mit Bisulfit. Durch Reduktion entsteht Piperonylalkohol, Smp. 51°, durch Oxydation Piperonylsäure, Smp. 227,5 bis 228°. Andere Derivate sind die Monobromverbindung, Smp. 129°, die Mononitroverbindung, Smp. 94,5°, das Anilid, Smp. 65°, das Thiosemicarbazon, Smp. 185°, und das Semicarbazon, Smp. 224 bis 225°.

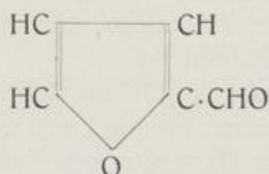
Erwähnenswert ist auch, daß der Verbindung antipyretische und antiseptische Eigenschaften zukommen, und daß sie als Gegenmittel bei Strychninvergiftungen dienen kann.

Heliotropin muß an einem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt werden, da es sich unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich unter Gelb- bis Braunwerden zersetzt<sup>1)</sup>.

Zur Prüfung auf Verfälschungen kann man, außer dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit, auch das Verhalten des Piperonals gegen Bisulfit heranziehen, mit dem es leicht in Reaktion tritt.

An dieser Stelle sei auch noch ein heterocyclischer Aldehyd erwähnt, das

#### Furfurol.



Sein Vorkommen in ätherischen Ölen dürfte der vereinten Wirkung von Wärme und Säure auf die Zellsubstanz oder andere Kohlenhydrate des verarbeiteten Rohmaterials bei Gegenwart von Wasser zuzuschreiben sein<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 132.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 36.



Da der Aldehyd in Wasser ziemlich löslich ist (bei 13° in 11 Teilen Wasser), so ist er meistens in den Destillationswässern oder Vorläufen enthalten.

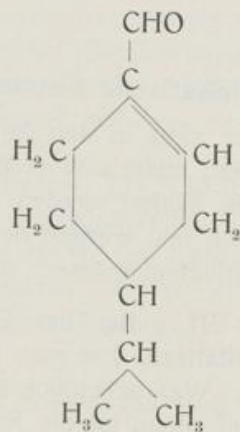
Man hat Furfurol nachgewiesen im Kienöl, Kadeöl, Irisöl-vorlauf, Nelkenöl<sup>1)</sup>, Ceylon-Zimtöl, Petitgrainöl, im Öl von *Apocynum androsaemifolium*, in den Destillationswässern von Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischem Sandelholzöl, Moschuskörneröl, Nelkenöl, Nelkenstielöl, Kümmelöl und im Vorlauf des Bayöls und Lavendelöls. Des Interesses wegen erwähnen wir auch das von E. Erdmann<sup>2)</sup> beobachtete Vorkommen von Furfurol neben Furfuralkohol im ätherischen Öl der gerösteten Kaffeebohnen.

Der Siedepunkt der reinen Verbindung ist 160,5° (742 mm), die Dichte  $d_{4}^{20}$  1,1594. Bei der Oxydation entsteht Brenzschleimsäure vom Smp. 132 bis 133°. Von Derivaten sind zu nennen das Phenylhydrazon, Smp. 97 bis 98°, das Semicarbazon, Smp. 197°, und das Semioxamazon, Smp. 264°. Der Nachweis erfolgt am bequemsten durch die bekannten Farbreaktionen mit p-Toluidin oder salzsaurem Anilin.

#### Alicyclische (hydroaromatische) Aldehyde.

Das Vorkommen dieser Klasse von Aldehyden in ätherischen Ölen tritt gegenüber dem anderer Bestandteile sehr zurück.

##### Phellandral.



<sup>1)</sup> Im Nelkenöl kommt auch  $\alpha$ -Methyl- und ein Dimethylfurfurol vor.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 35 (1902), 1851.