

Auch die Totalsynthese dieser drei Alkohole ist in dieser Zeit gelungen. Aus dem synthetisch zu erhaltenden Methylheptenon wurde die Geraniumsäure gewonnen, aus welcher einerseits das Citral hergestellt, dieses in das Geraniol, letzteres in das Linalool übergeführt werden kann, andererseits durch Reduktion die Dihydrogeraniumsäure = Citronellasäure synthetisiert wird, aus welcher sich das Citronellal und aus diesem durch Reduktion das Citronellol ergibt. Für die Praxis ist es von der größten Wichtigkeit, diese Synthese zu vereinfachen.

Auch pflanzenphysiologisch ist die Ähnlichkeit dieser drei wichtigsten Alkohole der olefinischen Reihe von Interesse, indem aus ihr hervorgeht, daß der Ursprung der ätherischen Öle in allen Fällen wahrscheinlich sich als ein sehr eng zusammenhängender erweisen wird. Es ist wohl nicht zu viel gesagt, wenn wir in diesen Alkoholen das Ausgangsmaterial zur cyclisch-hydrierten Reihe, sowohl der Alkohole, als auch Ketone, sowie der Terpene sehen. Hinzukommt, daß es bisher auf keine Weise geglückt ist, durch Ringsprengung von der cyclischen Reihe aus, so mannigfaltig diese Verbindungen in den ätherischen Ölen auch vorkommen, zu den olefinischen Alkoholen zurückzugelangen; allerdings ließe sich dagegen einwenden, daß, wenn dies auch bisher auf künstlichem Wege nicht gelungen ist, es doch die Pflanze durch chemische Umsetzungen bewirken könne; allerdings scheint mir diese Annahme wenig wahrscheinlich, da ausnahmslos bei diesen Ringschlüssen bedeutende Wärmemengen frei werden, also die Bindung zwischen den Ringkohlenstoffatomen eine verhältnismäßig feste ist. Übergangen soll nicht werden, daß daher durch Zufuhr von viel Energie Ringsprengungen vorgenommen werden können und man so zu aliphatischen Molekülen gelangt; ich erinnere nur an den Übergang des Menthonoxims durch mehrere Operationen hindurch zu dem Menthocitronellol, aber dies sind dann immer gewaltsamere chemische Reaktionen, wohingegen es bisher unmöglich war z. B. vom Terpeneol aus durch Wasserzufuhr den Ring aufzusprengen und rückwärts zum Geraniol oder Linalool zu kommen. Vielleicht ist folgende Beobachtung von Interesse: Die Überführung des Geraniols in Linalool vollzieht sich weit schwieriger als die umgekehrte Reaktion. Wenn beide Alkohole gleichzeitig in einem ätherischen Öle vorkommen, so findet sich das Linalool trotz seiner relativen Unbeständigkeit doch immer in vorherrschender Menge. Geraniol scheint also in der Pflanze durch einfache Isomerisation von Linalool zu entstehen.

c) Aldehyde der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Die Kohlenwasserstoffe und Alkohole der aliphatischen Reihe verteilen sich in ihrem Vorkommen auf Pflanzen der verschiedensten Familien; wir müssen hierbei jedoch im Auge behalten, daß die Kohlenwasserstoffe mit wenigen Ausnahmen nur geringe Bruchteile eines ätherischen Öles ausmachen. Anders verhält es sich schon mit den Alkoholen. Hier gibt es Öle, z. B. das Palmarosa- und Rosenöl, die fast ganz aus Geraniol

bzw.
kom
logis
diese
Wie
Aldel
leich
wart
hervo
den
zahl
famil
die
Die
der
Desti
der
trenn
zunä
alde
wurd
cykli
selte
hyde

durc
bring
Krist
So g
trock
Von
xylan
Thi

berei
in d
lasse
den
Aldo
Auch
Abtr
Alde
Thio
als f
tisch
äther

se

bzw. Geraniol und Citronellol bestehen, ebenso ist der fast allein in Betracht kommende Bestandteil der Linaloöle das Linalool. In pflanzenphysiologischer Hinsicht werden wir deshalb von dem Studium des Vorkommens dieser Alkohole voraussichtlich weitgehende Aufklärung erwarten können. Wie verhält es sich nun nach allen diesen Richtungen hin mit den Aldehyden? Da die Aldehyde mit Wasserdämpfen mehr oder weniger leicht flüchtige Verbindungen sind, so ist von vornherein auf ihre Gegenwart in ätherischen Ölen zu rechnen, sofern die Pflanze überhaupt Aldehyde hervorzubringen imstande ist. Es hat sich herausgestellt, daß sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle mit den Jahren eine große Anzahl Aldehyde hat konstatieren lassen. Es sind nicht einzelne Pflanzenfamilien, auf die dies Vorkommen beschränkt ist, sondern in Pflanzen, die den verschiedensten Familien angehören, finden sich Aldehyde. Die Gewinnung und Abscheidung aus den Rohölen war bis zu Anfang der fünfziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts nur durch fraktionierte Destillation möglich. Erst damals gelang es BERTAGNINI durch Entdeckung der kristallisierten Bisulfitverbindungen Aldehyde aus Gemengen abzutrennen. Aber auch dann geschah die Reindarstellung auf diese Weise zunächst nur für Verbindungen, welche der Benzolreihe angehören (Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd usw.). Erst allmählich wurde diese Reaktion auch auf die Aldehyde der Methanreihe übertragen; cyclisch-hydrierte Aldehyde finden sich in den ätherischen Ölen nur äußerst selten und sind erst in allerletzter Zeit aufgefunden worden. Über Aldehyde vgl. KREMERS, Pharm. Rev. 20, 6, 15 ff.

Außer der Abscheidung durch Bisulfit können wir die Aldehyde dadurch, daß wir sie mit Ammoniak oder dessen Derivaten in Reaktion bringen, vielfach in Verbindungen überführen, welche sich durch ihre Kristallisationsfähigkeit oder sonstige Eigenschaften zur Abtrennung eignen. So gewinnt man die Aldehydammoniake, indem man den Aldehyd in trockenem Äther löst und in die Lösung trocknes Ammoniakgas einleitet. Von den substituierten Ammoniakern kommen hier in Frage das Hydroxylamin, Phenylhydrazin, p-Brom- und p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Oxamazid.

Die Darstellungsverfahren für diese Verbindungen sind teilweise bereits im allgemeinen Teil angegeben, teilweise werden sie ausführlich in den speziellen Fällen Erwähnung finden. Die entstandenen Aldoxime lassen sich durch Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Wasser zwar von den übrigen Bestandteilen abtrennen, aber die Aldehyde können aus den Aldoximen nicht regeneriert werden, sondern es entstehen besonders Nitrile. Auch die Verbindungen mit Phenylhydrazin eignen sich nicht gut. Zur Abtrennung sowohl, als auch Wiedergewinnung und Reindarstellung der Aldehyde führt der Weg am bequemsten über die Semicarbazone bzw. Thiosemicarbazone; auch die Verbindungen mit Oxamazid dürften sich als für diese Zwecke verwendbar zeigen. So lassen sich auch die aliphatischen gesättigten und ungesättigten aldehydischen Bestandteile der ätherischen Öle isolieren.

Das Vorkommen dieser Aldehyde in den Ölen ist in den meisten Fällen prozentualiter ein geringes; am meisten verbreitet sind noch in dieser Beziehung die ungesättigten Aldehyde, das Citronellal und besonders das Citral, denn es gibt Öle, welche 80% und darüber von letzterem Aldehyd enthalten.

Die physikalischen Eigenschaften der Aldehyde der Methanreihe sind sehr verschieden, je nach der Größe und dem Sättigungszustande des Moleküls. Die niedrigen Glieder dieser Reihe, wie Formaldehyd, Acetaldehyd usw. sind in Wasser löslich und aus diesem Grunde lange in ätherischen Ölen übersehen worden, da sie sich hauptsächlich in den Destillationswässern befinden; die Moleküle mit höherem Kohlenstoffgehalt sind natürlich weniger wasserlöslich. Die gesättigten Aldehyde sind spez. leichter als die zugehörigen ungesättigten, der Decylaldehyd hat ein niedrigeres spez. Gewicht als das Citronellal und dieses ist hinwiederum leichter als das Citral; analoge Verhältnisse finden wir mut. mut. bei den Brechungs-exponenten.

Die physiologische Einwirkung einzelner Aldehyde der Methanreihe auf den tierischen Organismus ist vereinzelt studiert worden, so von HILDEBRANDT das Verhalten des Citrals. Alle hier in Frage kommenden Aldehyde zeichnen sich durch intensiven Geruch, teils durch großen Wohlgeruch aus; wenn sie auch vielfach nur in geringen Mengen in einem Öl vorkommen, so verleihen sie diesem doch ihren charakteristischen Geruch. So bestehen Citrusöle häufig aus Limonen mit nur wenigen Prozenten aldehydischer Bestandteile; dennoch sind diese imstande dem Öle einen nur diesem eigentümlichen Geruch mitzuteilen.

Die chemischen Eigenschaften der Aldehyde der Methanreihe stimmen mit jenen der Aldehyde im allgemeinen überein. Am besten lassen sich diese Aldehyde, wie erwähnt, durch die Semicarbazone abscheiden und auch aus ihnen isolieren (vgl. Citronellal, Citral). Sie sind sehr reaktionsfähig, kondensieren sich mit Ketonen (vgl. Pseudojonon) usw.

Identifizierung der Aldehyde der Methanreihe. Der Nachweis der Aldehyde geschieht nach den allgemeinen Aldehydreaktionen, wie mit Silberoxyd usw., oder aber man stellt gut kristallisierende Derivate her (Semicarbazone, Naphtocinchoninsäuren usw.), welche für die betreffenden Moleküle charakteristisch sind. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Identitätsreaktionen der Aldehyde zahlreicher sind als jene der Kohlenwasserstoffe und auch Alkohole, so daß es stets gelingt, den einen oder andern vorliegenden Aldehyd alsbald nachzuweisen.

Konstitution der Aldehyde der Methanreihe. Die Analyse entscheidet zunächst die Bruttoformel, aus der wir alsdann bereits in den meisten Fällen ersehen können, ob wir es mit einem gesättigten oder ungesättigten Aldehyd zu tun haben. Die Molekularrefraktion sowie die mit dieser übereinstimmenden chemischen Reaktionen zeigen uns, ob im speziellen Falle ein olefinischer Aldehyd vorliegt. Über die weitere Natur desselben erhalten wir am besten durch seine Überführung in Derivate, bei denen eine Umlagerung ausgeschlossen ist, Aufklärung; so z. B. gelingt es häufig

durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat zu bekannten Säuren oder Ketonen zu gelangen, aus deren Konstitution rückwärts auf jene des Aldehyds geschlossen werden kann. Auch ist in vielen Fällen die Oxydation des Aldehyds zu einer bekannten Säure ohne Abspaltung von Kohlenstoff von Erfolg gewesen, indem man bei dieser Reaktion ammoniakalisches Silberoxyd verwendete; so konnte der n-Decylaldehyd zur n-Caprylsäure oxydiert werden. Auch durch die Reduktion zu dem zugehörigen Alkohol läßt sich die Konstitution häufig nachweisen.

Geschichte der Aldehyde der Methanreihe. Wenn auch einzelne Aldehyde, von denen wir heute wissen, daß sie in den ätherischen Ölen vorkommen, bereits lange synthetisch auf anderem Wege erhalten waren — so der Acetaldehyd, Isovaleraldehyd usw. —, so geschah ihr Nachweis in den ätherischen Ölen selbst erst bedeutend später. Ja man kann sagen, daß die olefinischen Aldehyde eigentlich erst in den letzten 20 Jahren in ätherischen Ölen konstatiert wurden. Aldehyde der Benzolreihe dagegen, wie Benzaldehyd oder Zimtaldehyd, sind seit fast 100 Jahren bekannt und bereits in den dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts ausführlich studiert worden. Dies hat einmal darin seinen Grund, daß die niedrigen Glieder der Aldehyde in Wasser löslich sind, daß die meisten der hier in Betracht kommenden ätherischen Öle erst verhältnismäßig spät bekannter wurden, und daß andererseits gerade die Abscheidung der olefinischen Aldehyde sich zu einer schwierigen Operation gestaltet, weil die besonders in Frage kommenden Bisulfitverbindungen sich nicht, wie bei den Aldehyden der Benzolreihe, sofort kristallinisch abscheiden, sondern meistens gelatinös und schleimig sind, eine Erscheinung, die besonders durch die ebenfalls vielfach olefinischen Beimengungen verursacht wird. Alle diese Umstände haben es bewirkt, daß das Studium der verbreitetsten dieser Aldehyde, nämlich der ungesättigten, erst in den letzten 15 Jahren mit Erfolg in Angriff genommen wurde. Trotzdem sehen wir heute bezüglich der Konstitution dieser olefinischen Aldehyde in den allermeisten Fällen klar. Auch ist es gelungen, ihre Beziehungen zur cyclisch-hydrierten Reihe, namentlich auch zu den Terpenen, in den letzten zehn Jahren klarzustellen. Die der Zeit nach spät liegenden Aufklärungen haben auch bewirkt, daß das Vorkommen dieser Aldehyde ebenfalls in den meisten Fällen erst in den letzten 20 Jahren konstatiert wurde; zweifellos sind alle diese Aldehyde nicht nur, soweit sie bekannt sind, weiter verbreitet, sondern wir werden in Zukunft gerade diese Körperklasse noch häufiger und besonders auch in bisher unbekanntem ätherischen Ölen auffinden können.

Verwendung der Aldehyde der Methanreihe. Aus dem späten Bekanntwerden mit diesen Aldehyden folgt nicht, daß auch ihre Anwendung im praktischen Leben eine der Zeit nach späte ist; vielmehr hat man sie, natürlich nur im Verein mit anderen Bestandteilen, als ätherische Öle seit sehr langer Zeit in der Parfümerie zur Herstellung von aromatischen Wässern usw. gebraucht. Als Ausgangsmaterial für andere wohlriechende Substanzen ist das Citral erst in den neunziger Jahren des vergangenen

Jahrhunderts (z. B. zur Herstellung des Jonons) herangezogen worden. Wegen ihres ausgesprochenen Wohlgeruchs dürften viele dieser Aldehyde, namentlich wenn ihre Synthese vervollkommenet wird, noch ausgedehntere Verwendung finden.

a) Gesättigte Aldehyde der Methanreihe.

Es sind sowohl gesättigte Aldehyde mit niederem Kohlenstoffgehalt, als auch solche mit höherem in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Die Löslichkeit der ersteren in Wasser ist die Ursache, weshalb sie sich hauptsächlich in den Destillationswässern und nur teilweise in den Ölen selbst befinden.

57. Formaldehyd $\text{CH}_2\text{O} = \text{HCHO}$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Daß sich der Formaldehyd in ätherischen Ölen bzw. in dem Destillationswasser befindet, ist wahrscheinlich, einmal, da der Formaldehyd ein Reduktionsprodukt der Kohlensäure ist, andererseits aber auch, weil er durch Abspaltung aus komplizierteren Molekülen in der Pflanze entstehen kann. Wegen seines gasförmigen Zustandes bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur dürfte er meistens übersehen worden sein. KEIMAZU hat im Jahre 1904 gelegentlich seiner Untersuchung über das Apopinöl festgestellt, daß sich in diesem Formaldehyd findet (Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Nr. 253, März 1903; SCH. 1903, II, 9 und 1904, I, 9). Bei dem Waschen des Öles mit Wasser fiel KEIMAZU der stark stechende Geruch des wäßrigen Teiles auf, als dessen Ursache er das Vorhandensein von Formaldehyd durch die üblichen Reaktionen nachweisen konnte. Aus dem Eintreten der RIMINI-VITALISCHEN Reaktion glaubt er folgern zu müssen, daß gerade dieser Aldehyd anwesend ist.

Physik. und chem. Eig. des Formaldehyds. Synthetisch dargestellter Formaldehyd siedet bei -21° , Volumg. $d_{-20} = 0,8153$; er reduziert ammoniakalische Silberlösung usw. und neigt außerordentlich zu Polymerisationen.

Identifizierung und Konstitution des Formaldehyds. Zum Nachweis des Formaldehyds dürfte sich am besten die RIMINISCHE Reaktion (C. 1898, I, 1152) eignen, die darin besteht, daß man den Aldehyd mit Phenylhydrazinchlorhydrat, alsdann mit Eisenchlorid, endlich mit konzentrierter Salzsäure versetzt; es entsteht Rotfärbung, welche später in Orangerot übergeht.

Die Konstitution ergibt sich aus der Synthese.

Geschichte des Formaldehyds. Am Formaldehyd haben wir wiederum ein Beispiel dafür, daß seine Synthese aus Methylalkohol, Ameisensäurem Kalk usw. seit langer Zeit bekannt ist, daß er aber wegen seines gasförmigen Zustandes häufig übersehen wurde, und daß auch aus diesem

Grunde seine Anwesenheit in ätherischen Ölen äußerst schwierig nachzuweisen ist. Der stechende Geruch des Vorlaufs einer großen Anzahl ätherischer Öle dürfte in vielen Fällen auf Formaldehyd zurückzuführen sein. —

Auch in andern ätherischen Ölen ist vielfach die Anwesenheit eines Aldehyds in den zuerst übergehenden Anteilen konstatiert worden, ohne daß es bisher möglich gewesen wäre, seine chemische Natur genau festzustellen. So wurde im Vorlauf des Ingweröls (*Zingiber officinale* Roscoe) ein Aldehyd beobachtet (v. SODEN und ROJAHN, Pharm. Z. 45 [1900], 414), welcher mit Bisulfit eine Verbindung einging, jedoch war seine Menge zur Untersuchung zu gering.

Ferner erhielten BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. 228 [1890], 483) vom Kessowurzelöl (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) einen Vorlauf, der ebenfalls aldehydische Bestandteile enthielt; es ist nicht entschieden worden, ob Valeraldehyd und ev. noch niedrigere Aldehyde vorliegen.

58. Acetaldehyd $C_2H_4O = CH_3CHO$.

Bevor das Vorkommen des Acetaldehyds erörtert werden soll, möge als Übergang Erwähnung finden, daß noch in zwei Ölen ebenfalls niedere Aldehyde konstatiert wurden.

OPTZ untersuchte im Jahre 1891 (Ar. 229, 275) das ätherische Öl des Sabadillsamens; er trennte die Aldehyde durch Bisulfit ab, zersetzte die Doppelverbindungen und führte die freigemachten Aldehyde in die zugehörigen Säuren über. Durch die Analyse der Baryumsalze usw. glaubte er zu der Annahme berechtigt zu sein, daß hier ein Gemisch der Aldehyde der Fettreihe vom Formaldehyd bis zum Butyraldehyd vorliege. Dieses Vorkommen von Aldehyden habe auch sonst viel Wahrscheinlichkeit für sich, da sie als häufige Begleiter der ätherischen Öle und ihrer Destillationswässer aufgefunden seien.

Ferner konnte SEMMLER nachweisen, daß im Bärlauchöl (*Allium ursinum* L.) ein Aldehyd vorkommt, und zwar ein äußerst niedrig siedender; die weitere Natur desselben konnte jedoch nicht bestimmt werden (A. 241, 90).

Erkennen wir demnach, wie es in vielen Fällen nicht gelingen wollte, die Natur eines Aldehyds im Vorlauf der Öle festzustellen, so ist dies doch in anderen Fällen ohne Zweifel für den Acetaldehyd gelungen; aber auch das Vorkommen dieses Aldehyds in einigermaßen größerer Menge ist immerhin ein verhältnismäßig seltenes. Zur Isolierung fraktioniert man die Öle bei gewöhnlichem Druck, schüttelt die zuerst übergehenden Anteile mit Bisulfitlösung und macht aus der kristallinischen Doppelverbindung den Aldehyd frei.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im allgemeinen ist vorauszuschicken, daß bei der Destillation von Sämereien fast regelmäßig Acet-

aldehyd auftritt, so daß demnach diese Verbindung zu den häufigeren in den ätherischen Ölen gehört. Es soll hier ganz unerörtert bleiben, welchem Vorgange der Acetaldehyd seinen Ursprung verdankt, ob er bereits fertig gebildet in der Pflanze vorliegt, oder ob er erst während der Wasserdampfdestillation entsteht.

Der Nachweis des Acetaldehyds läßt sich nach RIMINI (C. 1898, II, 277) in der Weise führen, daß man verdünnte Aldehydlösung, $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{25000}$ mit einem Tropfen wäßriger Trimethylaminlösung und einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung versetzt; bei Gegenwart von Acetaldehyd entsteht eine blaue Färbung, welche nach $\frac{1}{4}$ Stunde verschwindet.

Lauraceae.

Im Kampferöl (*Laurus Camphora* L.), welches, wie SCH. u. Co. gezeigt haben, eine sehr komplizierte Zusammensetzung besitzt, findet sich in den zuerst übergehenden Anteilen, die bei der fraktionierten Destillation erhalten werden, Acetaldehyd. Gelegentlich dieses Vorkommens erwähnen BERTRAM und GILDEMEISTER (a. a. O. S. 485): „dieser Körper, der wohl in keinem Öle ganz fehlt, macht sich immer da, wo große Massen eines Öles destilliert werden, stark bemerkbar. Er geht zum Teil mit dem ersten Destillationswasser weg, findet sich aber auch in der ersten Terpenfraktion gelöst.“

Myrtaceae.

In verschiedenen Cajeputölen (*Melaleuca* spec.) ist der Acetaldehyd ebenfalls nachgewiesen worden.

Umbelliferae.

Das Anisöl (*Pimpinella Anisum* L.) besteht bis zu 90 % aus Anethol. Schon sehr früh hat man den Anissamen destilliert, um das Aniswasser zu gewinnen. Wegen des hohen Gehalts an Anethol erstarrt das Öl selbst sehr leicht. VALERIUS CORDUS hat die Fähigkeit des Öles fest zu werden bereits 1540 erkannt (VALERII CORDI de artificiosis extractionibus liber. Ed. GESSNER, Argentorati 1561, 226). Auch später finden wir verschiedene Andeutungen über die halbfeste Beschaffenheit des Anisöls. Infolge der Kristallisationsfähigkeit des Anisöls beschäftigte man sich auch früh mit seiner Untersuchung, so im Jahre 1820 TH. DE SAUSSURE (A. ch. II, 13 [1820], 280 und SCHWEIGG. J. f. Ch. u. Phys. 29 [1820], 165), DUMAS im Jahre 1833 (A. 6, 245), ebenso 1833 BLANCHET und SELL (A. 6, 287), CAHOURS im Jahre 1841 (A. 41, 56), LAURENT im Jahre 1842 (A. 44, 313), schließlich GERHARDT (A. 44, 318 und 48, 234) (vgl. Anethol). Methylchavicol wurde 1895 von SCH. u. Co. nachgewiesen (SCH. 1895, II, 6). Im Vorlauf des Anisöls wurde ebenfalls von ihnen Acetaldehyd aufgefunden; wir haben mit diesem Vorkommen im Anisöl wiederum die Bestätigung, daß sich dieser Körper in Ölen findet, die aus Samen destilliert werden.

Ebenfalls in einer Umbellifere, im Kümmel (*Carum Carvi* L.), ist ein Öl vorhanden, welches aus den Früchten dieser Pflanze gewonnen wird, und in welchem sich nach SCH. u. Co. (SCH. 1899, II, 32) Acetaldehyd findet, indem dieser schon bei der Destillation von Kümmel in großen Mengen auftritt.

Labiatae.

Das Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis* L.) enthält neben dem Pinen, Kampfen, Cineol, Kampfer und Borneol auch weniger wichtige Verbindungen, zu denen der Acetaldehyd gehört (vgl. GILDEMEISTER und STEPHAN, Ar. 235, 587).

Auch das Pfefferminzöl (*Mentha piperita* L.) ist eins derjenigen Öle, die eine große Anzahl qualitativ verschiedener Moleküle aufweisen. POWER und KLEBER (Ar. 232, 639) unterwarfen das amerikanische Pfefferminzöl einer sehr sorgfältigen Untersuchung. Durch fraktionierte Destillation stellten sie fest, daß ein kleiner Teil bei 30–110° übergeht. Diese Fraktion erstarrte fast vollständig beim Schütteln mit einer konz. Lösung von Natriumbisulfit. Die Bisulfitverbindung wurde genau mit Natronlauge neutralisiert, wobei sich ein Öl abschied. Alsdann ward mit Kaliumpermanganat oxydiert, die entstandenen Säuren wurden fraktioniert, darauf genau neutralisiert und mit Silberlösung gefällt. Es ließen sich zwei Silbersalze isolieren, von denen das eine essigsaures, das andere baldriansaures Silber waren. Hieraus schließen POWER und KLEBER, daß das Aldehydgemenge hauptsächlich Acetaldehyd und Valeraldehyd enthielt.

Compositae.

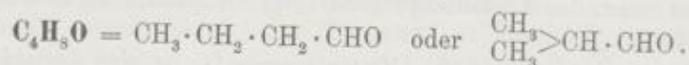
Im Schafgarbenöl (*Achillea Millefolium* L.) konstatierte AUBERT (Am. Soc. 24 [1902], 778 und C. 1902, II, 798) außer Cineol eine kleine Menge Aldehyd, welcher in den ersten bis 90° siedenden Ölteilen vorhanden war. Der Vollständigkeit halber wird dieses Vorkommen erwähnt, ohne daß damit über die Natur dieses Aldehyds entschieden werden soll, ob überhaupt Acetaldehyd vorliegt.

Physik. und chem. Eig. des Acetaldehyds. Sdp. = 21°, $d_0 = 0,80092$; M.R. = 18,83 (KANONNIKOW, J. pr. II, 31, 361). Die chemischen Eigenschaften dieses Aldehyds sind jene der Aldehyde im allgemeinen, so daß schon aus diesem Grunde auf die allgemeine organische Chemie verwiesen werden kann.

Geschichte des Acetaldehyds. Der Acetaldehyd wurde zuerst von DÖBEREINER (SCHWEIGG. J. f. Chem. u. Phys. 32, 269; 34, 124) in unreinem Zustande erhalten. LIEBIG beschäftigte sich alsdann mit dem Acetaldehyd und stellte seinen Zusammenhang mit dem Äthylalkohol und der Essigsäure fest. Nicht wenig hat der Acetaldehyd somit dazu beigetragen die Radikaltheorie aufbauen zu helfen. In einem ätherischen Öl gelang sein Nachweis jedoch erst in den letzten 20 Jahren, da einerseits sein Vorkommen wegen seiner Löslichkeit in Wasser leicht zu übersehen ist, andererseits sowohl seine große Flüchtigkeit, als auch seine geringe Wichtigkeit

für die Öle selbst dazu beigetragen haben, daß er so lange in ihnen unbeachtet blieb. Aus pflanzenphysiologischem Grunde gewinnt jedoch der Acetaldehyd Bedeutung, wenn es sich herausstellen sollte, daß derselbe bereits fertig gebildet in der Pflanze vorkommt.

59. Butyraldehyd

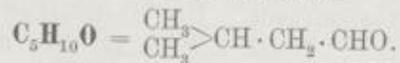


Vorkommen, Isolierung und Synthese. Ob der Propionaldehyd in einem ätherischen Öl vorkommt, muß dahingestellt bleiben (vgl. oben OPITZ unter Formaldehyd im Sabadillsamenöl). Auch das Vorkommen des Butyraldehyds ist wenig studiert. Über sein ev. Vorkommen im *Eucalyptus Globulus* schreiben SCH. u. Co. (SCH. 1888, I, 18): „Bei Destillation der Blätter von *Eucalyptus Globulus* machten wir eine sehr interessante Beobachtung, wir konnten dabei das Auftreten von Aldehyden der Fettsäuren konstatieren. Das Vorhandensein von Valeraldehyd konnten wir mit Sicherheit feststellen, auch Butyraldehyd und wahrscheinlich Capronaldehyd scheinen zugegen zu sein.“

Ebenfalls in Myrtaceen (*Melaleuca spec.*) findet sich, wie oben erwähnt, das Cajeputöl. VOMY fand bei der Untersuchung desselben (Bl. II, 50, 108) im Jahre 1888, daß es Butyraldehyd enthält; er sagt: „J'ai isolé au début de la distillation, à la pression normale, les aldéhydes butyrique et valérianique.“

Welche Konstitution diese Buttersäurealdehyde haben, ebenso wie sie in der Pflanze entstehen, läßt sich aus den mitgeteilten Angaben nicht entnehmen. Da sich aber sowohl freie Buttersäure, als auch deren Ester in ätherischen Ölen finden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß man auch noch verschiedentlich auf die Butyraldehyde in ihnen stoßen wird.

60. Isovaleraldehyd



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Isovaleraldehyd zeichnet sich durch seinen intensiven, wenig angenehmen Geruch aus; der Vorlauf mehrerer Öle, welcher einen unangenehmen Geruch besitzt, dürfte in vielen Fällen auf die Anwesenheit dieses Aldehyds zurückzuführen sein. Obwohl bereits seit langer Zeit bekannt (DUMAS, Stas. A. chim. [II], 73, 145) und durch Oxydation des Amylalkohols erhalten, hat man ihn ebenso wie die

bereits besprochenen Aldehyde aus ätherischen Ölen spät isoliert. Über das bisher festgestellte Vorkommen ist folgendes zu erwähnen:

Myrtaceae.

Wie bereits beim Butyraldehyd mitgeteilt, konnte VOIRY im Jahre 1888 nachweisen, daß sich im Cajeputöl (*Melaleuca spec.*) wahrscheinlich Butyraldehyd und Valeraldehyd finden.

Ebenso konnte VOIRY (Thèse de l'école de Pharm. de Paris 1888: Contribution à l'étude chimique des huiles essentielles de Myrtacées) in anderen Myrtaceen Valeraldehyd konstatieren. Ähnliche Resultate ergab eine Untersuchung von BERTRAND im Jahre 1893 (Bl. III, 9, 432 und C. r. 116, 1070), welche sich auf das Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris) erstreckte. Er fand zunächst Cineol und Terpeneol; ferner konnte er dem Öl durch Bisulfit zwei Aldehyde entziehen, von denen der niedriger siedende ev. Valeraldehyd war.

In dem ätherischen Öl von *Eucalyptus rostrata* Schlechtend. machen SCH. u. Co. (SCH. 1891, II, 40) ebenfalls die Anwesenheit von Valeraldehyd wahrscheinlich.

Von *Eucalyptus Globulus* Labill. haben wir bereits oben gesehen, daß das Öl dieser Pflanze einen Vorlauf liefert, in welchem hauptsächlich Valeraldehyd neben Butyr- und Capronsäurealdehyd vorhanden ist.

Das Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata*) enthält als Hauptbestandteil das Eugenol. SCH. u. Co. (SCH. 1902, I, 44) hatten außer anderen Verbindungen auch Methyl-n-Amylketon, Furfurol, Benzoesäuremethylester usw. konstatiert, sowie, daß die bis 159° siedenden Anteile des Vorlaufs mit Bisulfit behandelt eine kristallinische Verbindung ergaben, welche nach ihrer Zersetzung wenig Öl lieferte, das sich durch einen zum Husten reizenden Geruch auszeichnete, der wahrscheinlich von Valeraldehyd herrührte.

Labiatae.

Vom amerikanischen Pfefferminzöl (Ar. 232 [1894], 639) konnte bereits oben festgestellt werden, daß sich in dem bei 92° siedenden Vorlauf Acetaldehyd befindet; ferner wurde durch Oxydation des aus der Bisulfitverbindung abgeschiedenen Bestandteils Isovaleriansäure erhalten, so daß damit die Anwesenheit des Isovaleraldehyds im Pfefferminzöl dargetan ist.

Valerianaceae.

Auch das Kessoöl liefert einen Vorlauf, in welchem BERTRAM und GILDEMEISTER im Jahre 1890 (Ar. 228 [1890], 483), wie bereits oben erwähnt, neben Essigsäure und Valeriansäure ev. auch Valeraldehyd nachwiesen. — Auch im Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) scheint nach SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 41) Valeraldehyd vorhanden zu sein.

Identifizierung und Konstitution des Isovaleraldehyds. Der Nachweis des Isovaleraldehyds läßt sich durch seinen charakteristischen Geruch,

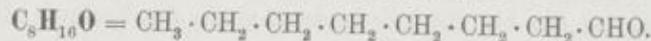
alsdann durch seine Oxydation zur Isovaleriansäure führen, die ihrerseits durch das Silbersalz charakterisiert werden kann. Wahrscheinlich liegt in obigen Ölen der Isovaleraldehyd vor.

Geschichtlich ist bereits bemerkt worden, daß der Isovaleraldehyd synthetisch seit langer Zeit bekannt ist, aber nichtsdestoweniger erst während der letzten 20 Jahre mit Bestimmtheit in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. — Wegen seines unangenehmen Geruches dürfte eine ausgedehnte Verwendung auch nicht zu erwarten sein.

61. Capronsäurealdehyd $C_6H_{12}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der nächst höhere Aldehyd mit 6 Kohlenstoffatomen ist mit einiger Gewißheit bisher nur im Öl von *Eucalyptus Globulus* Labill. konstatiert worden. SCH. u. CO. (SCH. 1888, I, 18) geben an, daß er wahrscheinlich mit dem Butyr- und Valeraldehyd zusammen den unangenehmen, kratzenden Geruch vieler Eucalyptusöle ausmache.

62. n-Oktylaldehyd



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die bisher besprochenen Aldehyde zeichnen sich durch mehr oder weniger scharfen, vielfach auch unangenehmen Geruch aus. Es ist nun eine auffallende Tatsache, daß sich mit steigendem Molekulargewicht der Geruch der Aldehyde ändert, daß die höhermolekularen angenehmeren Geruch zeigen; bei den höchstmolekularen (ungefähr von C_{12} ab) läßt der Geruch alsdann an Intensität nach und wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer schwächer. Während sich die gesättigten Aldehyde mit niedrigem Kohlenstoffgehalt bisher in der Praxis, namentlich für Parfümeriezwecke, nicht verwenden ließen, liegen die Verhältnisse vom Oktylaldehyd ab anders. Wenn auch der n-Oktylaldehyd selbst nur einen wenig blumenähnlichen Geruch zeigt, so ist nicht ausgeschlossen, daß die Isoaldehyde angenehmer riechen.

BURGESS (Proceed. 17 [1901], 171) gibt an, bei der Untersuchung des Citronenöls auf neue Verbindungen gestoßen zu sein. Er schüttelt 3—4 l der bei der Destillation des Citronenöls erhaltenen Terpene mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung; aus der kristallinischen Bisulfitverbindung scheidet er einen Aldehyd ab.

Eig. des n-Oktylaldehyds. Sdp.₁₅ = 80—85°, Pol. = + 0° 30', $n_{D_{20}}$ = 1,4314. Durch Schütteln mit Wasserstoffsperoxyd polymerisiert er sich

zu einem festen Körper, welcher aus Alkohol umkristallisiert werden kann; mit Hydroxylamin gibt der Aldehyd ein Oxim vom Smp. 35°. Bei der Oxydation mit KMnO_4 entsteht eine ölige Säure. Dieser Aldehyd soll auch im Orangenöl (vgl. dagegen STEPHAN, J. pr. II, 62, 523) vorhanden sein; er konnte aber nicht, wie beim Citronenöl, in den Terpenen desselben aufgefunden werden.

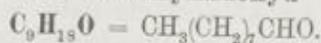
v. SODEN und ROJAHN (B. 34, 2809) bringen ebenfalls Mitteilungen über diese aldehydischen Bestandteile des Citronenöls. Sie entfernen nach TIEMANN hauptsächlich erst das Citral, schütteln alsdann mit Bisulfit. Schließlich erhalten sie eine Fraktion des isolierten Aldehyds vom Sdp. 185–190°, welche sie als ein Gemenge von Oktyl- und Nonylaldehyd ansehen. Sie erhalten in großer Menge ein Semicarbazon vom Smp. 89,5°, welches dem Nonylaldehyd (vgl. SCH. 1902, I, 67) zugehört, und in geringerer Menge ein Semicarbazon vom Smp. 72°, welches sich vom Oktylaldehyd ableitet. Die Aldehyde zeichnen sich durch intensiven, dem des Nonylaldehyds sehr ähnlichen Geruch aus; eine über 200° siedende Aldehydfraktion enthielt Citronellal. Die Forscher kommen zu dem Resultate, daß im Citronenöl aller Wahrscheinlichkeit nach Nonylaldehyd und vielleicht auch Oktylaldehyd vorkommen. Zweifellos sind diese Aldehyde für das Aroma des Citronenöls von Bedeutung. Daher finden wir auch in vielen künstlich hergestellten Citronenölen einen Zusatz von n-Oktylaldehyd (vgl. früheres D.R.P. 134788 HEINE u. Co.; C. 1902, II, 1486, welche künstliches Citronenöl herstellen aus Limonen, Phellandren, Citral, Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Linalool, Linalylacetat, n-Oktylaldehyd und n-Nonylaldehyd). Vgl. SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 25), welche im Citronenöl außerdem Kampfen, Methylheptenon, Terpeneol, ev. Pinen und ein leichtes Sesquiterpen auffanden.

Bezüglich der Isolierung des Oktylaldehyds ist es nach diesen Mitteilungen notwendig, daß durch Behandlung mit Bisulfit zunächst sämtliche Aldehyde durch die kristallinische Bisulfitverbindung abgeschieden werden, oder man kann das Citral auf Grund seiner wasserlöslichen Bisulfitverbindungen vorher abtrennen. Die weitere Isolierung geschieht durch fraktionierte Destillation.

Über **Eigenschaften, Identifizierung und Konstitution des n-Oktylaldehyds** ist das Wesentlichste bereits mitgeteilt worden; wahrscheinlich liegt n-Oktylaldehyd vor (vgl. diesen auch unter Oktylalkohol).

Geschichtlich ist zu bemerken, daß erst die Vervollkommnung der Trennungsmethoden innerhalb der letzten Jahre, sowie das Arbeiten mit größeren Quantitäten uns in den Stand gesetzt haben, derartige in geringen Mengen in den ätherischen Ölen vorhandene Bestandteile, wie den Oktylaldehyd, aufzufinden.

63. n-Nonylaldehyd



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auch der nächst höhere Aldehyd, der n-Nonylaldehyd, ist verschiedentlich in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Bezüglich seiner Gewinnung ist folgendes zu erwähnen. Aus dem deutschen Rosenöl konnten SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 56) außer Geraniol, l-Citronellol, n-Phenyläthylalkohol, l-Linalool und Citral auch n-Nonylaldehyd isolieren. 11 kg deutsches Rosenöl wurden fraktioniert destilliert; es ergab sich eine Fraktion von 300 g, die bei 13 mm Druck von 55–100° siedete. Durch Behandlung mit Natriumbisulfit konnte hieraus ein Aldehyd isoliert werden.

Physik. und chem. Eig. des n-Nonylaldehyds. Sdp.₁₃ = 80–82°, $d_{15} = 0,8277$, $n_{D_{15}} = 1,42452$, Pol. = ± 0. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entstand Pelargonsäure vom Sdp. 252–253° und $d_{15} = 0,9088$; ihr Zinksalz schmolz bei 132°.

A. a. O. S. 58 geben SCH. u. Co. an, daß zweifellos noch weitere Bestandteile in dem Rosenöl vorhanden sind; unter anderm sagen sie: „Auch die Gegenwart niederer und höherer Homologen des Nonylaldehyds ist in den Aldehydfractionen wahrscheinlich.“

Über das Vorkommen des Nonylaldehyds im Citronenöl wurde bereits bei der Besprechung des Oktylaldehyds berichtet (vgl. BURGESS, Proceed. 17, 171 und v. SODEN und ROJAHN, B. 34, 2809).

Über ein weiteres Vorkommen im Mandarinenöl ist zu erwähnen, daß nach SCH. u. Co. (SCH. 1901, II, 35) der charakteristische Geruch des Mandarinenöls durch den Methyl ester der Methylanthranilsäure bedingt wird, daß die Hauptmenge des Öles aus d-Limonen besteht, daß sich außerdem kleinere Mengen von Dipenten, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool und Terpeneol in demselben befinden.

Gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung des Ceylon-Zimtöls (*Cinnamomum ceylanicum*) haben SCH. u. Co. (SCH. 1902, I, 64) festgestellt, daß sich 14 Bestandteile in demselben finden, wie beim Linalool bereits angegeben wurde. Unter diesen befindet sich auch der Nonylaldehyd. Durch fraktionierte Destillation wurde eine Fraktion 6–7 mm Sdp. 62–92° erhalten; diese enthielt neben Benzaldehyd und Zimtaldehyd den Nonylaldehyd. Der Nachweis wurde durch Oxydation des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd geführt; es resultierte Pelargonsäure.

Aus den mitgeteilten Vorkommen sehen wir, daß sich der Nonylaldehyd in Citrusölen, im Rosen- und Zimtöl findet; es sind dies Öle, die aus verschiedenen Pflanzenfamilien gewonnen werden. Wir müssen bei diesem Vorkommen aber im Auge behalten, daß die bisher aufgefundenen Mengen des Nonylaldehyds recht geringe sind, wenn sich auch nicht leugnen läßt, daß der intensive Geruch dieses Aldehyds zweifellos zum Aroma der Öle, in denen er gefunden wurde, beiträgt.

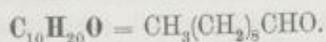
Identifiziert wird der Nonylaldehyd am besten durch die Überführung in Pelargonsäure. Für die Konstitution ist diese Gewinnung

der Pelargonsäure entscheidend; wir haben es also mit dem n-Nonylaldehyd zu tun. —

Auch hier setzte uns die entwickelte Technik erst in den letzten Jahren in den Stand derartige in so geringen Mengen sich vorfindende Bestandteile in den ätherischen Ölen festzustellen; erst das Verarbeiten von großen Mengen Rohöl ließ soviel Substanz gewinnen, daß sie zur Charakterisierung genügte.

Verwendet wird der Nonylaldehyd bei der künstlichen Darstellung derjenigen Öle, in denen er bisher nachgewiesen wurde.

64. n-Decylaldehyd



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im Jahre 1900 (J. pr. II, 62, 523) untersuchte STEPHAN das süße Pomeranzen- oder Apfelsinenschalenöl (*Oleum Aurantii dulcis*) (vgl. Linalool); er konnte unter anderen Verbindungen aldehydische Bestandteile isolieren, nachdem er das ganze Öl einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen hatte; hierzu wurden 42 kg verwendet. Nachdem nach wiederholter Fraktionierung die Terpene abdestilliert waren, wurden 530 g erhalten, die der Behandlung mit Natriumbisulfit unterworfen wurden. Durch Zersetzung dieser Doppelverbindung ergab sich ein Aldehyd von folgenden Eigenschaften:

Sdp.₁₂ = 93–94°, Sdp.₇₅₅ = 207–209°; $d_{15} = 0,828$; $n_{D_{20}} = 1,42977$; Pol. ± 0 ; M. R. = 48,70, ber. für $C_{10}H_{20}O = 48,34$. Mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure wurde eine

Naphtocinchoninsäure $C_{23}H_{27}O_2N$ erhalten, Smp. 237°. — Durch Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd resultierte

n-Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, Sdp.₇₅₃ = 267–269°, Sdp.₁₈ = 169–171°, Smp. = +30°, $d_{30} = 0,895$ und $d_{37} = 0,889$, $n_{D_{20}} = 1,43078$. Brom wurde nicht addiert.

Der Geruch des n-Decylaldehyds erinnert bei genügender Verdünnung deutlich an Apfelsinenschalen. Der prozentische Anteil des n-Decylaldehyds an den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Apfelsinenschalenöls beträgt 5,7%; da im ganzen nur ca. 1% sauerstoffhaltige Verbindungen in diesem Öl vorhanden sind, so kann man hieraus ermessen, wie geringe Mengen genügen, um einem stark terpenhaltigen Öl einen charakteristischen Geruch mitzuteilen. Schon früher ist das Apfelsinenschalenöl Gegenstand der Untersuchung gewesen. SEMMLER (B. 24 [1891], 202) konstatierte darin Citral, FLATAU und LABBÉ (Bl. III, 19 [1898], 361) Citronellal, WRIGHT (Chem. N. 27, 260) will das Myristicol des Muskatnußöls in ihm aufgefunden haben, PARRY (Chem. and Drugg. 56, 462 und 722) hat besonders Linalool festgestellt. Diese sämtlichen verschiedenen Befunde sind nur zu erklären, wenn man annimmt, daß dieses Öl, welches in reinem Zustande wohl

selten im Handel vorkommt, stark mit anderen citral- oder citronellalhaltigen Citrusölen verfälscht war. SEMMLER sagt S. 203: „Außer diesem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Citral) ist noch ein niedriger siedender Aldehyd im Apfelsinenschalenöl enthalten, jedoch in zu geringer Menge, als daß ich trotz der Analysen bestimmte Schlüsse auf seine Zusammensetzung machen könnte.“ Erst ein zweifellos unverfälschtes Öl, welches STEPHAN zu Gebote stand, bringt die Gewißheit, daß dieser angedeutete Aldehyd n-Decylaldehyd ist.

Im Mandarinenöl findet sich, wie SCH. u. Co. (SCH. 1901, II, 35) angeben, außer dem Nonylaldehyd (vgl. denselben) auch n-Decylaldehyd.

Ferner wurde der Decylaldehyd in einem dritten Citrusöl, und zwar im Neroliöl, nachgewiesen (SCH. 1902, II, 61). Auch hier wurde der Aldehyd durch fraktionierte Destillation abgeschieden. Die Anteile $Sdp_{7-8} = 70-82^\circ$ gaben mit fuchsinschweflicher Säure eine deutliche Aldehydreaktion. Beim Schütteln mit gesättigter Natriumbisulfitlösung wurde eine kristallisierte Bisulfitverbindung erhalten, jedoch war deren Menge sehr gering (aus 160 g der Fraktion wurde nur 1 g erhalten). Beim Zersetzen der Bisulfitlösung trat deutlich der Geruch nach Decylaldehyd auf.

Im Cassieöl (*Acacia Farnesiana* Willd.) konnten SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 16) diesen Aldehyd feststellen, indem sie eine Fraktion $Sdp_{11} = 95$ bis 105° mit Bisulfit schüttelten. Die durch Sodalösung zersetzte Bisulfitverbindung schied einen Aldehyd ab, der intensiv nach Decylaldehyd roch; beim Behandeln mit Semicarbazid usw. resultierte ein bei 97° schmelzendes Semicarbazon (Smp. des Decylaldehydsemicarbazons = 102°).

Von denselben Forschern (SCH. 1904, I, 49) konnte das Vorkommen dieses Aldehyds auch im Edeltannenöl (*Abies pectinata*), welches aus den Nadeln dieser Tanne gewonnen wird, wahrscheinlich gemacht werden. Die Aldehyde wurden durch Bisulfitlösung abgeschieden; aus der Doppelverbindung gewonnen, ergab sich ein Gemisch von Aldehyden, das hauptsächlich aus dem Laurinaldehyd bestand; dem charakteristischen Geruch nach ist aber auch der Decylaldehyd vorhanden.

Auch das Vorkommen des n-Decylaldehyds ist nach diesen Mitteilungen besonders auf Citrusöle beschränkt; alsdann findet er sich aber auch auffallenderweise in einem Coniferenöl, sowie schließlich in der Leguminose *Acacia*.

Identifizierung und Konstitution des n-Decylaldehyds. Die sorgfältig ausgeführte Fraktionierung liefert Anteile des Rohöls, welche man am besten entweder mit ammoniakalischem Silberoxyd oxydiert oder mit Semicarbazid usw. versetzt. Im ersteren Falle entsteht die Caprinsäure, charakterisiert durch den Smp. $+30^\circ$, im zweiten Falle bildet sich das Semicarbazon vom Smp. 102° . Aber auch die Decyl- β -Naphtocinchoninsäure vom Smp. 237° ist zur Identifizierung sehr geeignet. Die Konstitution dieses Aldehyds $C_{10}H_{20}O$ folgt aus dem Übergang in die n-Caprinsäure.

Auch der Decylaldehyd ist wie der Oktyl- und Nonylaldehyd erst in allerjüngster Zeit in mehreren Ölen aufgefunden worden; wenn er sich auch

zweifelloso noch häufiger in der Natur findet, so dürfte sein prozentuales Vorkommen in den einzelnen Ölen doch äußerst gering sein.

Anwendung findet der Decylaldehyd besonders zur künstlichen Herstellung jener Öle, aus denen er bisher isoliert wurde.

65. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Diesen Aldehyd will WILLIAMS (A. 107, 374) im Jahre 1858 im Rautenöl (*Ruta graveolens* L.) aufgefunden haben. Die Geschichte des Rautenöls ist eine sehr alte. Es wurde bereits im 16. Jahrhundert dargestellt und findet sich in der Taxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574. Ebenso wurde das Öl sehr frühzeitig chemisch untersucht; sein Hauptbestandteil ist das Methylnonylketon, daneben findet sich das Methylheptylketon. Der Laurinaldehyd, Sdp. 232° , soll sich nur in geringer Menge nach WILLIAMS (a. a. O.) in dem Öl finden. In der Tat scheint ein Aldehyd in diesem Öl vorhanden zu sein, da alle Forscher angeben, daß das Öl Silberlösung reduziere (vgl. GERHARDT, J. pr. I, 45 [1848], 329 und THOMS, B. der pharm. Ges. 11, 6). Ob dies nun wirklich der Laurinaldehyd ist, muß stark bezweifelt werden, da die Angaben hierüber wenig ausführlich sind.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse mit dem Edeltannenöl (*Abies pectinata*) (SCH. 1904, I, 48). Dieses Öl enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, und zwar Pinen und besonders l-Limonen. BERTRAM und WALBAUM (Ar. 231 [1893], 293) fanden, daß auch geringe Mengen eines Esters anwesend sind. Den Träger des charakteristischen Geruchs jedoch, wodurch sich das Edeltannenöl in angenehmer Weise auszeichnet, hatte man bis dahin nicht isolieren können. SCH. u. Co. destillierten die Kohlenwasserstoffe aus 3 kg Öl ab und schüttelten die bei 5 mm Druck über 82° übergelassenen Anteile mit Bisulfit durch. Die schleimig abgeschiedene Bisulfitverbindung wurde mit Alkohol und Äther gereinigt, alsdann der Aldehyd mit Sodalösung in Freiheit gesetzt. Es wurden nur 9 g erhalten, demnach ca. $0,3\%$ des Öles.

Eig. des Laurinaldehyds. Sdp.₅ = $108-120^{\circ}$, $d = 0,8388$; durch starke Abkühlung wurde eine weiße, strahlig kristallinische Masse erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur jedoch wieder flüssig wurde. Da der Laurinaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so mußte ein Gemenge vorliegen. Es stellte sich nun heraus, daß sich der Laurinaldehyd sehr leicht an der Luft zur Laurinsäure (Smp. 43°) oxydiert, welche in der Tat obigem Destillat durch Sodalösung entzogen werden konnte. Als man nun den von der Säure befreiten Aldehyd mit Semicarbazid behandelte, wurde ein Semicarbazon von Smp. $101,5-102,5^{\circ}$ erhalten, welches mit dem Semicarbazon eines synthetisch hergestellten Laurinaldehyds keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Identifizierung und Konstitution des Laurinaldehyds. Die in Frage kommende Fraktion eines ätherischen Öles wird mit Bisulfit durchgeschüttelt, die Bisulfitverbindung gereinigt und zersetzt. Der abgeschiedene Aldehyd wird am besten durch die Überführung in die bei 43° schmelzende Laurinsäure und gleichzeitig durch das bei 102° schmelzende Semicarbazon charakterisiert. Da die Laurinsäure normale Struktur hat, so muß diese auch dem aus dem Edeltannenöl isolierten Aldehyd zukommen.

Das seltene und prozentisch untergeordnete Vorkommen des Laurinaldehyds hat es bewirkt, daß dieser Aldehyd erst in jüngster Zeit in der Natur aufgefunden wurde. —

Mit dem Laurinaldehyd ist der letzte in den ätherischen Ölen sich findende, gesättigte aliphatische Aldehyd besprochen worden. Es hat sich ergeben, daß sämtliche gesättigten Aldehyde der Methanreihe in den ätherischen Ölen nur wenig verbreitet sind, und daß sie sich stets nur in untergeordneten Mengen finden. Die niedrigen Glieder, namentlich der Form- und Acetaldehyd, dürften in vielen Fällen erst während der Wasserdampfdestillation entstanden sein. — Trotz der sich nur in geringen Mengen findenden Aldehyde teilen namentlich die mit höherem Kohlenstoffgehalt dem Öl, in welchem sie vorkommen, ihren charakteristischen Geruch mit. Diese Aldehyde mit höherem Kohlenstoffgehalt finden sich vielfach in Citrusölen, sie lassen sich isolieren, indem man zuerst so weit wie möglich die Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation abtrennt, alsdann die in Frage kommenden Fraktionen am besten mit Bisulfit auf der Schüttelmaschine durchschüttelt. Die gewöhnlich sich im schleimigen Zustande abscheidenden Bisulfitverbindungen werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gereinigt; aus ihnen werden alsdann die Aldehyde wie gewöhnlich abgeschieden und wie oben angegeben identifiziert. Die chemische Struktur dieser Aldehyde mit höherem Kohlenstoffgehalt ist ausnahmslos die normale; es ist dies um so mehr zu betonen, als wir alsbald in den ungesättigten Aldehyden Moleküle mit verzweigten Kohlenstoffketten vor uns haben werden.

Das Vorkommen der gesättigten aliphatischen Aldehyde ist erst in den letzten 20 Jahren in den ätherischen Ölen konstatiert worden, obwohl die meisten von ihnen bereits vorher durch Synthese anderweitig erhalten waren. Vgl. Tabelle S. 577.

β) Ungesättigte Aldehyde der Methanreihe.

Wie sich die ungesättigten Alkohole der Methanreihe von den gesättigten unterscheiden, so haben wir analoge Unterschiede auch zwischen den ungesättigten und gesättigten Aldehyden. — Auch die ungesättigten Aldehyde geben vielfach dieselben Gruppenreaktionen mit Silberlösung, Bisulfitlösungen, Ammoniak, dessen Derivaten, Semicarbazid usw. wie die gesättigten. Aber schon bei den Reaktionen mit genannten Molekülen

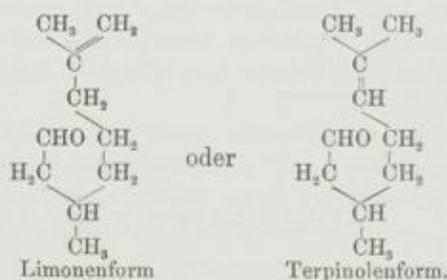
treten Unterschiede auf, welche besonders stark beim Bisulfit sind. Wir werden sehen, daß sich mit letzterem normale kristallinische Verbindungen bilden, welche allmählich in Lösung gehen, eine Erscheinung, die dadurch hervorgerufen wird, daß ein zweites Molekül Bisulfit mit der doppelten Bindung in Reaktion tritt, wodurch wasserlösliche Sulfonsäuren entstehen. Ferner neigen die hier in Frage kommenden Aldehyde im Gegensatz zu den gesättigten zur Ringbildung, die einerseits durch die doppelte Bindung, andererseits aber auch durch die verzweigte Kohlenstoffkette bedingt wird. Gegen naszierenden Wasserstoff, gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren usw. erweisen sich die ungesättigten Aldehyde als additionsfähig.

Die Abscheidung der ungesättigten Aldehyde erfolgt wie jene der gesättigten, nur muß man bei Benutzung von Bisulfit darauf achten, daß der angewandte Überschuß nicht zu groß ist; die weiteren Abweichungen ergeben sich bei der Besprechung der einzelnen Moleküle.

Auch für das Vorkommen der ungesättigten Aldehyde gilt ähnliches als für das der ungesättigten Alkohole; wie das Citronellol, Geraniol und Linalool weiter verbreitet sind und namentlich ihr prozentischer Anteil an der Zusammensetzung der ätherischen Öle ein größerer ist als jener der gesättigten Alkohole, so sind auch das Citronellal und Citral viel mehr an der Zusammensetzung der einzelnen Öle beteiligt, als die gesättigten Aldehyde. Auch die Anwendung in der Praxis ist für diese ungesättigten Aldehyde ausgedehnter als für die gesättigten.

β) Ungesättigte Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ der Methanreihe.

66. Citronellal $C_{10}H_{18}O$.



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das zuerst festgestellte Vorkommen des Citronellals ist jenes im Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.), gewonnen aus einem Gras, welches hauptsächlich in Vorderindien, auf Ceylon, Java, aber auch im tropischen Ostafrika vorkommt. Besonders wird das Öl in Indien an Ort und Stelle gewonnen. In Europa lernte man dies Öl erst im 19. Jahrhundert kennen; die erste wissenschaftliche Untersuchung dürfte von GLADSTONE (Soc. 25 [1872], 7; Pharm. Journ. [London] III, 2 [1872], 746 und J. 1872, 815) herrühren. Dieser Forscher

untersuchte zwei Öle, von denen das eine hauptsächlich zwischen 202—205° siedete, $d_{20} = 0,8749$, das zweite zwischen 199—202°, $d_{20} = 0,8741$. GLADSTONE stellt die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ auf; das eine der beiden Öle polarisierte 0°, das andere -13° . Er berechnete auch die Molekularrefraktion, die daraus gezogene Folgerung ist wegen der Formel $C_{10}H_{16}O$ natürlich hinfällig; GL. nennt den Hauptbestandteil Citronellol.

Mit dem Citronellal ebenfalls aus dem Citronellöl, beschäftigt sich alsdann WRIGHT (Pharm. Journ. [London] III, 5 [1874], 233 und J. 1875, 852). Dieser Forscher stellt den Siedepunkt zu 210° fest; seine Elementaranalysen führen zur Formel $C_{10}H_{18}O$. Sowohl GLADSTONE, als auch WRIGHT geben keine weiteren Daten über die Natur dieser von ihnen nur durch fraktionierte Destillation abgeschiedenen Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ bzw. $C_{10}H_{18}O$, weder ob sie Alkohole, Ketone, Aldehyde sind, noch ob sie olefinische oder cyclische Struktur besitzen.

Ebenfalls mit dem Citronellöl stellt alsdann KREMERS (Proceed. of the Amer. Pharm. Assoc. 35 [1887], 571 und C. 1888, 898) Versuche an. Dieser trennt den Hauptbestandteil mit Alkalibisulfit ab, isoliert durch Säuren aus dieser Doppelverbindung eine Verbindung von wenig gleichmäßigem Siedepunkt und spricht sie als Aldehyd, und zwar als Heptylaldehyd $C_7H_{14}O$, an.

Im Jahre 1888 konnten SCH. u. Co. (SCH. 1888, II, 17) aus einem anderen Öl eine Verbindung durch Natriumbisulfit abtrennen, welche von 205—210° siedete; es war dies ein Öl aus den Blättern von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora*. Es wurde unentschieden gelassen, ob ein Keton oder ein Aldehyd vorliegt, jedoch die Identität mit der aus dem Citronellöl hergestellten Verbindung ausgesprochen. Die Analyse gab bessere Resultate auf $C_7H_{12}O$, als auf $C_7H_{14}O$; sie nennen den Körper Citronellon.

Erst DODGE beschäftigte sich alsdann im Jahre 1889 wiederum mit dem Citronellöl (Am. 11 [1889], 456 und C. 1890, I, 127); er isolierte den Hauptbestandteil ebenfalls durch Bisulfit und gab ihm wiederum die richtige Formel $C_{10}H_{18}O$, so daß er ihn als isomer mit Borneol und Geraniol bezeichnen konnte; er nennt diesen Körper Citronellaldehyd, ohne weitere Beweise für die Aldehydnatur beizubringen.

Diese Lücke wird von SEMMLER (B. 24, 209) ausgefüllt, welcher im Jahre 1891 als drittes hier in Betracht kommendes Öl das deutsche Melissenöl untersuchte; es wurde durch die Bisulfitdoppelverbindung ein Körper $C_{10}H_{18}O$ abgeschieden, welcher durch die Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd in die zugehörige Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeführt werden konnte. Mit dem Jahre 1891 war somit die aldehydische Natur des Citronellals, welches sich als identisch mit jener Verbindung aus gewissen Eucalyptusölen zeigte, nachgewiesen. Gleichzeitig konnte SEMMLER die Zugehörigkeit dieses Aldehyds zu den olefinischen Kampferarten, also zur Methanreihe, dartun; der Beweis wurde durch die Molekularrefraktion erbracht, mit der auch das ganze chemische Verhalten übereinstimmte. Jedoch war noch nicht die Identität dieses Citronellals $C_{10}H_{18}O$ aus dem Melissen- und Eucalyptusöl mit jenem aus dem Citronellöl erwiesen worden.

KREMERS beschäftigte sich 1892 (Am. 14, 203; C. 1892, II, 49) ebenfalls mit der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ aus dem Eucalyptusöl, stellte neue Verbindungen dar und bestätigte die Resultate SEMMLERS.

Inzwischen hat DODGE (Am. 12, 553; C. 1891, I, 88) abermals im Jahre 1890 mit der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ aus dem Citronellöl Versuche angestellt, besonders sein Verhalten zu Phosphorsäureanhydrid und Natriumbisulfid studiert.

Da diese Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ sowohl aus dem Citronell-, als auch Eucalyptus- und Melissenöl dieselbe Säure $C_{10}H_{18}O_2$ ergeben hatten, trug man kein Bedenken mehr, dieses von SEMMLER (B. 26, 2254) mit Citronellal bezeichnete Molekül als identisch mit den ersteren zu erklären. Zur weiteren Stütze seiner Ansicht, daß der Körper ein Aldehyd sei, stellte S. das Oxim und durch das Nitril nochmals die Säure her und oxydierte die Citronellsäure ab. Als Endprodukt wurde eine Pimelinsäure vom Smp. 85° erhalten, welche zwar die größte Ähnlichkeit mit der aus dem Pulegon erhaltenen β -Methyladipinsäure zeigte, aber immerhin anderseits auch einige Unterschiede aufwies. Jedenfalls konnte gefolgert werden, daß die von DODGE für das Citronellal aufgestellte Formel den Ergebnissen nicht mehr entsprach. Als nächste Aufgabe bezeichnet SEMMLER, die Identität oder Nichtidentität der Citronellpimelinsäure mit der Pulegonpimelinsäure darzutun. —

Bis zum Jahre 1894 kannte man kein kristallinisches Derivat des Citronellals außer der Bisulfid Doppelverbindung und der von SEMMLER erhaltenen Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. DOEBNER gelang es in diesem Jahre (B. 27, 352) durch Einwirkung von β -Naphthylamin und Brenztraubensäure auf Citronellal die Citronellyl- β -Naphthocinchoninsäure vom Smp. 225° zu erhalten. Gleichzeitig konnte DOEBNER mit Hilfe dieses Kondensationsproduktes das Citronellal in einem weiteren Öle, und zwar im Citronenöle, nachweisen.

Im Jahre 1894 wurde auch der erste Ringschluß vom Citronellal bzw. von einem Derivat desselben aus durchgeführt. Durch Kondensation mit dem Aceton stellten HAARMAN und REIMER (B. 27, Ref. 768) das Pseudodihydrojonon her, aus welchem durch Behandlung mit Säuren das cyclische Dihydrojonon resultierte.

Im Jahre 1896 konnte alsdann von TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 904) die Konstitution der von SEMMLER zuerst erhaltenen Citronellpimelinsäure aufgeklärt werden; sie erwies sich als chemisch identisch mit der aus dem Pulegon erhaltenen β -Methyladipinsäure; außer diesem Oxydationsprodukt mit Kaliumpermanganat wurde noch Aceton nachgewiesen. Auf Grund dieser beiden Bruchstücke des Citronellalmoleküls konnte nunmehr die Formel (Terpinolenmodifikation) des Citronellals aufgestellt werden. Gleichzeitig gelang TIEMANN und SCHMIDT ein zweiter Ringschluß des Citronellals; indem sie letzteres mit Essigsäureanhydrid erhitzen, erhielten sie das Acetat des Isopulegols (siehe weiter unten).

Bis zum Jahre 1897 kannte man nur das in der Natur vorkommende

d-Citronellal. In diesem Jahre gewannen TIEMANN und SCHMIDT (B. 30, 33) die l-Konfiguration des Citronellals, indem sie l-Citronellol oxydierten.

Die synthetische Herstellung des Citronellals hatte bis dahin große Schwierigkeiten verursacht, zunächst schon die einfachste Synthese, die vom Citronellol ausgeht und diesen Alkohol durch Oxydation in den Aldehyd überführt. Die Ausbeuten hierbei sind mangelhaft, wie bei der Überführung des Geraniols in Citral. Hinzukommt, daß Bisulfit geringe Mengen entstandenen Citronellals häufig nicht gut abscheidet, da ein Überschuß von diesem Reagens, wie bereits angedeutet, lösliche Doppelverbindungen bildet. TIEMANN und SCHMIDT zeigten, daß auch geringe Mengen des Citronellals als Semicarbazon (Smp. 82,5°) abgeschieden werden können. Zunächst geben diese Forscher eine genaue Vorschrift für die Darstellung des d-Citronellals aus dem d-Citronellol. 50 g d-Citronellol werden mit einer Lösung von 60 g Kaliumbichromat und 50 ccm konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt; die Oxydation ist in 20—30 Minuten beendet; hierauf wird mehrmals ausgeäthert, der Äther mit verdünnter Natronlauge gewaschen, abgesiedet, der Ätherrückstand im Dampfströme abgetrieben. Es ergeben sich 30% flüchtige Produkte, 20% bleiben zurück, welche ihrerseits aus d-Citronellasäure und d-Citronellylester bestehen. Aus den mit Wasserdampf flüchtigen Produkten wird d-Citronellal durch Bisulfit abgeschieden und durch das Semicarbazon charakterisiert. Durch Invertierung entsteht bei dieser Oxydation auch noch Isopulegol, welches zu Isopulegon oxydiert wird. — Ferner wird das l-Citronellol aus Rosen- bzw. Geraniumöl nach dieser Methode in l-Citronellal übergeführt. Diese zunächst partielle Synthese des Citronellals konnte durch die im Jahre 1898 ausgeführte Totalsynthese des Citronellols aus der Geraniumsäure usw. ebenfalls in eine Totalsynthese verwandelt werden.

Das Vorkommen des Citronellals in der Natur war bis zum Jahre 1897 im Citronellöl, Eucalyptusöl (*E. mac. var. citriodora*), Melissen- und Citronenöl nachgewiesen worden. In der Folgezeit ist alsdann das Citronellal noch im ätherischen Öle einer anderen Andropogonart, in *A. citratus* D. C., welche das Lemongrasöl liefert, von TIEMANN (B. 32, 812 und 834; vgl. STIEHL, J. pr. II, 58, 62), wenn auch nur in geringer Menge, festgestellt worden. Nach einer Bemerkung im „Tropenpflanzer“ (Jahrg. 7 [1903], 37) wurde im botanischen Garten zu Viktoria in Kamerun eine Grasart unter dem Namen *Androp. citratus* kultiviert; STRONK destillierte davon 10 kg frisches Gras, welche 0,38% ätherisches Öl lieferten. Die 15% Aldehyd, welche er hieraus erhielt, sind wahrscheinlich identisch mit Citronellal; es ist demnach wohl anzunehmen, daß *Androp. Nardus* L. vorliegt (vgl. SCH. 1903, I, 22).

Ein ferneres Vorkommen, allerdings ebenfalls in einer Andropogonart, erwähnen SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 21); das Öl führt den Namen „Java lemon olie“. Die Untersuchung des Rohöls ergab eine Rechtsdrehung; durch Bisulfit wurde ein Aldehyd isoliert, der jedoch links drehte. Hiermit war zum erstenmal die linksdrehende Modifikation des

Citronellals in der Natur aufgefunden worden. Über den Gehalt eines Jamaika-Citronellöls an Citronellal (25,43 %) finden wir bei SCH. (1903, I, 22) eine Angabe. Wichtig ist die Abscheidung des Citronellals aus den Eucalyptusölen. Wie wiederholt erwähnt, können diese in 5 Gruppen eingeteilt werden: 1) cineolhaltige, 2) citronellalhaltige, 3) citralhaltige, 4) pfefferminzartig riechende und 5) weniger bestimmte Öle von verschiedenartigem Geruche. Das Vorkommen von Citronellal in *Eucalyptus maculata* Hook. var. *citriodora* lernten wir bereits kennen. Das citronellartig riechende Öl von *Eucalyptus maculata* ist nach SCH. u. Co. (SCH. 1888, I, 19) nicht von dem eben erwähnten zu unterscheiden. Das Öl von *Eucalyptus dealbata* A. Cunn. enthält ebenfalls Citronellal, ebenso dasjenige von *Eu. Planchoniana* F. v. Müll. Das Öl von *Eu. mac. var. citriod.* weist ca. 80–90 % Citronellal auf.

Über die Abscheidung des Citronellals aus allen diesen Ölen ist noch zu erwähnen, daß man sie auch nach dem allgemeinen Verfahren von v. HEYDEN (früheres D. R. P. 124229 und C. 1901, II, 903) vornehmen kann. Man versetzt das aldehydhaltige Gemenge mit einem Erdalkalisalz einer aromatischen Amidocarbon- oder -sulfonsäure und zerlegt die von den nicht aldehydartigen Produkten abgetrennten Anhydroverbindungen in ihre Komponenten. Aus dem Öl von *Eu. mac. var. citr.* gewinnt man mit Hilfe von 1,5-naphtylaminsulfosaurem Baryum das Kondensationsprodukt des Citronellals als grünlich gefärbte Kristallmasse. Die Reaktion beruht demnach im wesentlichen darauf, daß die Amidogruppe mit der Aldehydgruppe unter Wasserabspaltung in Reaktion tritt; durch die gleichzeitig anwesende Carboxylgruppe, welche an Erdalkalimetall gebunden ist, entstehen Salze, welche sich durch mehr oder weniger große Kristallisationsfähigkeit auszeichnen.

Eine weitere Isolierung und Abscheidung des Citronellals beruht auf der Fähigkeit dieses Moleküls, mit der Cyanessigsäure ebenfalls unter Wasserabspaltung eine Verbindung einzugehen. TIEMANN (B. 32 [1899], 824) gibt folgende Vorschrift: 5 g Citronellal werden mit der Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure und 2 g Natriumhydrat in 20 g Wasser unter guter Kühlung geschüttelt, die alkalische Lösung wird ausgeäthert, alsdann mit Säure gefällt. Aus der ausgefällten Citronellidencyanessigsäure kann das Citronellal regeneriert werden.

Aus demselben Jahre liegt eine Studie über die Einwirkung des Natriumbisulfits auf Citronellal durch TIEMANN (B. 31, 3305) vor. Freie schweflige Säure wirkt außerordentlich heftig auf Citronellal ein, indem wahrscheinlich Ringschluß unter Bildung von Isopulegol und cyclischem Terpen

stattfindet. Die normale Bisulfitverbindung $C_9H_{17} \cdot \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ entsteht,

wenn man die käufliche ca. 35 %ige Natriumbisulfitlösung durch einen Luftstrom von freier schwefliger Säure befreit, oder wenn man eine 25–30 %ige Lösung von Natriumsulfit in eine von überschüssiger schwefliger Säure freie Natriumbisulfitlösung verwandelt, alsdann eine dieser

Lösungen unter Hinzufügen von Eisstücken mit Citronellal schüttelt usw. Die abgeschiedene Natriumbisulfitdoppelverbindung wird wie üblich weiter verarbeitet. Fast mit derselben Leichtigkeit, mit welcher das Bisulfitmolekül mit der Aldehydgruppe des Citronellals reagiert, tritt es auch mit der doppelten Bindung des letzteren in Reaktion; die näheren Angaben hierüber erfolgen bei der Beschreibung der Derivate. Hier genügt es, zu betonen, daß man zur Herstellung der kristallinischen normalen Bisulfitverbindung genau nach obiger Vorschrift verfahren muß.

Außer den Semicarbazonen läßt sich zur Abscheidung auch das Thiosemicarbazon des Citronellals benutzen (NEUBERG, NEIMANN, B. 35, 2053). Die Herstellung des Thiosemicarbazons geschieht in ähnlicher Weise wie jene des Semicarbazons.

Schließlich kann auch das Citronellaldimethylacetal $C_9H_{17} \cdot CH \begin{matrix} O-CH_3 \\ O-CH_3 \end{matrix}$ (HARRIES, B. 33, 857 und 34, 2987) zur ev. Abscheidung benutzt werden.

Fassen wir diese soeben gemachten Angaben über die Isolierung und Abscheidung des Citronellals zusammen, so haben wir auch bei diesem Molekül zwei Wege zu seiner Darstellung. Entweder gehen wir von Rohölen aus und isolieren aus diesen das in ihnen frei vorkommende Citronellal, oder aber wir synthetisieren das Citronellal. Im ersteren Falle können wir die Rohöle entweder direkt zur Abscheidung des letzteren verwenden, oder wir fraktionieren und benutzen zur Abtrennung die zwischen 195 und 215° siedenden Anteile. Als Abscheidungsmittel verwenden wir unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln Bisulfitlösung, oder wir gewinnen das Citronellalsemicarbazon oder -thiosemicarbazon, aus welchen das Citronellal ebenfalls unter Vorsichtsmaßregeln regeneriert werden kann, oder wir bringen schließlich nach v. HEYDEN ein anderes Ammoniakderivat, nämlich aromatische Amidocarbon- oder Amidosulfonsäuren mit dem Citronellal in Reaktion, aus deren Doppelverbindungen es ebenfalls regeneriert werden kann. Ev. kann man auch eine der anderen oben angegebenen Doppelverbindungen zur Abtrennung benutzen.

Die zweite Darstellungsweise des Citronellals ist die synthetische; sie geht teilweise vom Citronellol aus, das man oxydiert. Das Citronellol selbst können wir aus ätherischen Ölen gewinnen, in denen es frei vorkommt, z. B. aus dem Rosen-, Pelargoniumöl usw., oder in denen es verestert auftritt. Teilweise geschieht die Synthese — diese ist alsdann eine Totalsynthese —, indem wir von der Geraniumsäure ausgehen, die ihrerseits aus den Elementen über das Methylheptenon aufgebaut werden kann. Die Geraniumsäure wird durch Amylalkohol und Natrium zur Citronellensäure reduziert, das Baryumsalz der letzteren mit Ameisensäurem Baryum im Vakuum destilliert, wobei sich Citronellal bildet. Selbstverständlich gewinnt man bei dieser Herstellung *i*-Citronellal.

Das Vorkommen des Citronellals in Ölen ist kein so weit verbreitetes wie jenes des Geraniols und Linalools, es ist vielmehr ähnlich eng begrenzt wie jenes seines Alkohols, des Citronellols. Fassen wir die

Pflanzenfamilien ins Auge, welche die citronellalhaltigen Rohöle liefern, so sind es, wie wir sehen werden, zum Teil verwandtschaftlich weit auseinanderstehende Familien; aber immerhin lassen sich einige wichtige pflanzenphysiologische Schlüsse aus dem Vorkommen ziehen. Nach den natürlichen Pflanzenfamilien geordnet, gestaltet sich das Vorkommen des Citronellals folgendermaßen.

Gramineae.

Andropogon Nardus L. ist diejenige Pflanze, aus welcher das Citronellöl gewonnen wird, und in dem das Citronellal zuerst von GLADSTONE aufgefunden wurde, wenn er auch seine richtige Bruttoformel nicht ermittelte. An Terpenen enthält dieses Öl ca. 10—15%, während das Geraniol ca. 50% des ganzen Öles ausmacht, an sonstigen Alkoholen sind ca. 1—2% vorhanden. Auch Methyleugenol (SCH. 1898, II, 17) findet sich zuweilen in Citronellölen, außerdem Methylheptenon, Acetate und Valerianate, ev. auch Citronellol (Literatur über diese Bestandteile siehe bei Citronellol). Alle diese letzteren Bestandteile kommen jedoch nur in untergeordneter Menge vor. Demnach dürften sich im Citronellöl bis zu ca. 30% Citronellal finden. Auch auf den westindischen Inseln hat man seit einiger Zeit das Citronellgras angebaut. Das Öl, welches aus dort kultivierten Gräsern gewonnen wurde, zeigte einen Aldehydgehalt von 15,5% (vgl. SCH. 1902, II, 52). Das Citronellöl ist sehr vielen Verfälschungen ausgesetzt, man hat deshalb versucht, an das reine Citronellöl bestimmte Anforderungen im Verhalten gewissen Reagentien gegenüber zu stellen, so auch SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 20). Wegen der vielfachen Verfälschungen ist es sehr schwer, für den Gehalt des Öles an Citronellal zuverlässige Zahlen anzugeben. Von PARRY und BENNET wird die Anforderung gestellt, daß ein reines Citronellöl mindestens 58% Geraniol + Citronellal enthalten solle, wovon alsdann natürlich der größte Teil auf das Geraniol entfällt. Der Gehalt eines Jamaika-Citronellöls an Citronellal war bereits zu 25,43% angegeben.

Aus dem Jahre 1899 (SCH. 1899, II, 12) liegt eine ausführliche Untersuchung des Java-Citronellöls vor; SCH. u. Co. fanden darin als neu das l-Limonen, Spuren von Linalool, Methyleugenol, ein leichtes Sesquiterpen und ein schwereres rechtsdrehendes Sesquiterpen neben den bereits bekannten Körpern Kampfen, Dipenten, Borneol, Geraniol und Citronellal. Quantitativ wurden in einem typischen Java-Citronellöl bestimmt: 28,2% Citronellal, 32,9% Geraniol und 8% Methyleugenol. A. a. O. S. 11 sagen SCH. u. Co, daß es anderseits Javaöle gibt, in welchen sie fanden: 50,45% bzw. 55,34% Citronellal, 38,15% bzw. 31,87% Geraniol, 0,78% bzw. 0,84% Methyleugenol. Diese Angaben mögen genügen, um zu zeigen, daß der Citronellalgehalt im Citronellöl schwankt, daß man ca. 15—30% im Durchschnitt annehmen kann, daß es aber anderseits Öle gibt, die auch bedeutend mehr, bis zu 50% und darüber, Citronellal enthalten. Die Bestimmung des Citronellals läßt sich nach obigen allgemeinen Abscheidungsverfahren quantitativ vornehmen; im Citronellöl kann diese

Bestimmung auch indirekt ausgeführt werden, indem man den Geraniol- und Citronellalgehalt nach der Acetylierungsmethode zusammen bestimmt. Hierbei geht das Geraniol in Geranylacetat und das Citronellal quantitativ in Isopulegolacetat über. Nunmehr wird das Geraniol in einem besonderen Teil bestimmt, indem man eine berechnete Menge Phtalsäureanhydrid nach dem STEPHANSCHEN Verfahren auf das in Benzol gelöste Gemenge einwirken läßt; das zur Bindung an Geraniol verbrauchte Anhydrid wird durch Titration bestimmt, so daß sich hiernach die vorhandene Geraniolmenge berechnen läßt; kennt man die Geraniolmenge, so weiß man auch den Gehalt an Citronellal. — Daß in einem Öl von SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 21) das l-Citronellal zum ersten Mal beobachtet wurde, ist bereits oben erwähnt; es wurde ein Gesamtgehalt an $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol + Citronellal) von ca. 50% im Durchschnitt ermittelt.

Im Lemongrasöl (*Andropogon citratus* D. C.) wurde im Jahre 1888 (SCH., 1888, II, 17) als Hauptbestandteil das Citral $C_{10}H_{16}O$ nachgewiesen. Die weiteren Arbeiten über diesen Aldehyd werden ausführlich beim Citral selbst Erörterung finden; es war lange Zeit hindurch zweifelhaft, ob sich neben diesem Aldehyd, welcher sich zu 70–80% im Rohöl findet, noch ein isomerer Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ nachweisen läßt. Außerdem war zweifelhaft, ob außer Aldehyden von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ solche von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ vorhanden sind. FLATAU und LABBÉ (Bl. III, 19 [1898], 1013) beschäftigen sich namentlich mit dieser Frage; sie wollen 5–6% Citronellal konstatiert haben, ferner LABBÉ (Bl. III, 21 [1899], 79) 7–8%, schließlich auch FLATAU (Bl. III, 21, 159), der einen Gehalt von 2–4% Citronellal angibt. Diese Forscher glauben eine Trennung von Citral und Citronellal dadurch bewirkt zu haben, daß sie aus einer wäßrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindungen des Citronellals und Citrals durch Baryumchlorid nur Citronellal als Citronellalbaryumbisulfit fällen. Nach TIEMANN (B. 32, 812) trifft diese Angabe jedoch nicht zu, da sich auch Citralbaryumbisulfit ebenso ausfällen läßt. Wenn man nämlich das normale Citralnatriumbisulfit mit Wasser behandelt, so löst es sich nur zum Teil als solches in Wasser, indem bei dieser Lösung die normale Bisulfitverbindung sich teilweise unter Abscheidung von Citral zersetzt, das freiwerdende Bisulfit sich aber an eine doppelte Bindung der normalen Citralbisulfitverbindung anlagert, wodurch eine citraldihydrodisulfonsaure Natriumverbindung entsteht, welche ebenso wie die normale Monoverbindung in Wasser löslich ist, aber mit Baryumchlorid keinen Niederschlag gibt. Würde nun diese Umsetzung der Monosulfitverbindung in die Disulfitverbindung eine quantitative sein, so würde die Abtrennung der Citronellalbisulfitverbindung zu erreichen sein, da letztere als solche in Lösung geht und durch Baryumchlorid sich abscheiden läßt; aber es löst sich ein Teil der normalen Citralbisulfitverbindung als solche und gibt mit Baryumchloridlösung ebenfalls einen Niederschlag. Aus diesem Grunde kommt es, daß die von den genannten Forschern beabsichtigte Trennung keine quantitative ist, und daß sie danach stets zu viel Citronellal und zu wenig Citral

finden müssen, welches aus der wäßrigen Lösung des dihydrodisulfonsauren Salzes durch Natronlauge abgeschieden wird.

A. a. O. S. 832 beschreibt TIEMANN eine Trennung des Citrals und Citronellals. Schon vorher (B. 31, 3336) gibt er an, daß das Citral im Gegensatz zu anderen ungesättigten Verbindungen mit äquivalenten Mengen von Natriumsulfit und Bicarbonat geschüttelt das citraldihydrodisulfonsaure Natrium bildet, welches in Wasser löslich ist, und aus welcher Verbindung das Citral mittels Natronlauge regeneriert werden kann; hingegen geht das Citronellal bei dieser Behandlung in das durch Natronlauge nicht zerlegbare citronellyldihydrodisulfonsaure Natrium über. Auf diese Weise kann man demnach Citral vom Citronellal abtrennen und wiedergewinnen. Es hat sich nun aber ferner herausgestellt, daß bei einem Gemenge von Citronellal und Citral, wenn man eine den vorhandenen Aldehyden äquivalente Menge Natriumsulfit und Bicarbonat oder nur wenig mehr anwendet, diese Salze zuerst mit Citral unter Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium und Natriumcarbonat in Reaktion treten. Infolgedessen bleibt das Citronellal ungelöst und kann dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen werden. TIEMANN (B. 32, 834) konnte auf diese Weise aus dem Lemongrasöl das Citral abscheiden, aus der Ätherlösung wurde dann das Citronellal gewonnen und in die normale Bisulfitverbindung übergeführt; es ließ sich auf diese Weise in manchen Lemongrasölen gar kein Citronellal nachweisen, in einigen dagegen wurden Bruchteile eines Prozentes aufgefunden (vgl. auch STIEHL, J. pr. II, 58, 62).

Gleichzeitig müssen wir die Trennung des Citronellals vom Methylheptenon besprechen, da sich letztere Verbindung häufig als Begleiter des Citronellals in ätherischen Ölen findet. Wie vorhin erwähnt, gibt das Citronellal mit Natriumsulfit und Bicarbonat die normale Natriumbisulfitverbindung, wenn man nur ein Äquivalent des Sulfits auf ein Äquivalent Citronellal anwendet. Das Methylheptenon bildet unter diesen Umständen keine Doppelverbindung. Sind Citral, Citronellal und Methylheptenon mit Terpenalkoholen und Terpenen gemischt vorhanden, so geschieht die Trennung analog, indem man Citral und Citronellal abscheidet, das Methylheptenon, die Terpene und Terpenalkohole ausäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand unter Eiskühlung mit käuflichem Natriumbisulfit geschüttelt, wobei die Natriumbisulfitdoppelverbindung des Methylheptenons entsteht. Aus dieser kann das Methylheptenon durch Soda regeneriert und durch das bei 136—138° schmelzende Semicarbazon identifiziert werden.

Es ergibt sich demnach, daß Citronellal im *Andropogon citratus*-Öl (Lemongrasöl) im Gegensatz zum Öl aus *Andropogon Nardus* (Citronellöl) entweder überhaupt nicht oder nur in äußerst geringen Mengen vorkommt, obgleich beide Spezies sehr nahe verwandt sind.

Rutaceae.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) findet sich als Hauptbestandteil das d-Limonen, außerdem das Citral $C_{10}H_{16}O$ zu wenigen Prozenten (SCH.

1888, II, 17); ferner ist vorhanden Geranylacetat (UMNEY und SWINTON, Pharm. Journ. [London], 61 [1898], 196 und 370) und ein Sesquiterpen (OLIVERI, B. 24, Ref. 624; G. 21 [1], [1891], 318); über den Citronenkampfer (Citrapten) vgl. denselben. Neben dem Citral ist auch ein zweiter Aldehyd im Citronenöl zu 0,4% nachgewiesen worden (DÖBNER, B. 27 [1894], 352 und Ar. 232, 688). Im Jahre 1894 gelang es nämlich letzterem Forscher, außer dem Citral auch das Citronellal mit Brenztraubensäure und β -Naphtylamin in Reaktion zu bringen; es resultierte die Citronellyl- β -Naphtocinchoninsäure vom Smp. 225°. DÖBNER untersuchte nun das Citronenöl und erhielt daraus zwei Naphtocinchoninsäuren, von denen die eine bei 197° (Citrylverbindung), die andere bei 225° (Citronellylverbindung) schmolz. Damit war das Vorkommen von Citronellaldehyd im Citronenöl nachgewiesen.

Von anderer Seite wurde das Vorkommen des Citronellals im Citronenöl bestritten, so von BURGESS und CHILD (Chem. and Drugg. 60 [1902], 812); jedoch der erwähnte Nachweis durch die Citronellyl- β -Naphtocinchoninsäure dürfte jeden Zweifel beheben. Über den Nachweis des Citronellals im Citronenöl vgl. auch TIEMANN (B. 32, 822 und weiter unten: Nachweis des Citronellals im Lemongrasöl).

Myrtaceae.

Die Einteilung der Eucalyptusöle haben wir oben kennen gelernt; diejenige Spezies, welche am meisten Citronellal enthält, scheint *Eucalyptus maculata* Hook. var. *citriodora* zu sein. Das Vorkommen des Citronellals in gewissen Eucalyptusölen war das zweite Vorkommen dieses Aldehyds, welches im Jahre 1888 SCH. u. CO. (SCH. 1888, I, 19) konstatierten, nachdem vorher nur das Citronellöl von GLADSTONE, WRIGHT und KREMERS untersucht war; selbstverständlich kannte man noch nicht die eigentliche Zusammensetzung; wir lesen (SCH. a. a. O.) wörtlich: „Sie (die Eucalyptusöle) besitzen einen prächtigen melissenartigen Geruch.“ „Sie enthalten sämtlich kein Terpen, sondern bestehen aus einem melissenartig riechenden Keton $C_{10}H_{16}O$ und aus einem wahrscheinlich alkoholischen Körper ($C_{10}H_{18}O$?), welcher einen schönen an Geranium erinnernden Geruch besitzt.“ In dem darauffolgenden Bericht erfolgen weitere Angaben (SCH. 1888, II, 16) über *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* usw.; es wird konstatiert, daß der Hauptbestandteil dieses Öles bei 203—205° siedet und mit dem im Citronellöl vorkommenden Keton (Aldehyd) identisch ist, welches nach KREMERS die Zusammensetzung $C_7H_{14}O$ hat; die ausgeführten Analysen stimmen besser auf $C_7H_{12}O$; sie nennen diesen Körper Citronellon. 1893 (SCH. 1893, II, 17) wird ein Öl von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* erwähnt, welches mit dem Citronellöl nahe verwandt sei, aber bedeutend mehr Citronellal als dieses enthalte; der Gehalt an diesem Aldehyd betrage ca. 95%, die übrigen 5% beständen aus Geraniol.

In neuester Zeit (SCH. 1901, I, 30) wurde ein Öl von *Eucalyptus citriodora* untersucht, welches einige abweichende Eigenschaften besaß:

$d_{10} = 0,865$, $\alpha_D = -15^{\circ} 52'$, l. in 7 und mehr Teilen 70%igen Alkohols. Es wurde ein Aldehydgehalt von 87% bestimmt, indem man nach der Cyanessigsäuremethode TREMANN'S, welche PARRY für die Praxis vorgeschlagen hatte, verfuhr. Andere Öle genannter Species hatten früher ein Volumgewicht von 0,870—0,905 gehabt, waren entweder inaktiv oder schwach rechtsdrehend und lösten sich klar in fünf Teilen 70%igen Alkohols.

Der Gehalt an Citronellal beträgt sonst 80—90%. Über das ebenfalls citronellalhaltige Öl von *Eucalyptus dealbata* s. SCH. 1888, I, 19. Im allgemeinen läßt sich über die Eucalyptusöle sagen, daß es verhältnismäßig wenige gibt, welche Citronellal $C_{10}H_{18}O$ enthalten; die meisten dürften Cineol $C_{10}H_{18}O$ aufweisen, der genetische Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen ist nicht ganz durchsichtig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß beide Moleküle in dieser Beziehung wenig zusammengehören. Nähere Angaben erfolgen hierüber beim Cineol.

Die Abscheidung des Citronellals aus den Eucalyptusölen geschieht sehr gut durch die Bisulfitverbindung, da sie die an Citronellal reichsten Öle sind; es ist bisher in ihnen nur die d-Modifikation konstatiert worden.

Labiatae.

Die Melisse (*Melissa officinalis* L.) liefert ein ätherisches Öl, in welchem SEMMLER (B. 24, 208) Citronellal nachweisen konnte. Dieses war durch die Bisulfitverbindung abgeschieden worden und stimmte in seinen Daten vollständig mit dem aus den Eucalyptusölen isolierten überein. SCH. u. Co. (SCH. 1894, II, 37) konstatierten in einem Öl, welches aus dem getrockneten Kraut der Melisse dargestellt war, Citral. Auch frisches Kraut unterwarfen sie der Destillation mit Wasserdämpfen (SCH. 1895, II, 58), wobei sie aus Kraut im Beginn der Blüte der Pflanze 0,014% Öl erhielten, aus frischem Kraut in voller Blüte der Pflanze 0,104%; sie berichten: „Citral und Citronellal lassen sich in dem Öl deutlich durch den Geruch erkennen.“ Die nach DÖBNER dargestellte Naphtocinchoninsäure schmolz zwischen 208—225°. „Wahrscheinlich liegt ein Gemenge der bei 197 bis 200° schmelzenden Citralverbindung mit der bei 225° schmelzenden Citronellalverbindung vor.“ —

Aus dem mitgeteilten Vorkommen des Citronellals in der Natur ergibt sich, daß sich dieser Aldehyd in größeren Mengen nur in gewissen Eucalyptusölen und in dem Öl aus *Andropogon Nardus* L. findet. Das weitere Vorkommen in der Melisse, im Citronenöl und im Lemongrasöl ist nur äußerst gering, in den beiden letzteren Ölen verschwindend. Es liegen also analoge Verhältnisse vor, wie bei dem zugehörigen Alkohol Citronellol, dessen Vorkommen ebenfalls nur auf wenige Öle beschränkt war. Jedenfalls tritt sowohl das Vorkommen dieses Aldehyds sowie des Alkohols gegen das Vorkommen des Geraniols, Linalools und Citrals zurück; diese Erscheinung ist auch nicht außergewöhnlich, wenn man

bedenkt, daß genannte letztere Verbindungen in näherer verwandtschaftlicher Beziehung zu ebenfalls häufig vorkommenden cyklischen Ketonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen stehen.

Physik. Eig. des Citronellals. Die von GLADSTONE und WRIGHT angegebenen Daten über die von ihnen isolierten Anteile des Citronellöls können wir bis auf die Siedepunkte übergehen. GLADSTONE gibt für letzteren 199—205°, WRIGHT 210° an. KREMERS (C. 1888, 898) isoliert den Aldehyd durch Ausschütteln mit Bisulfit, erhält aber einen ganz unkonstanten Siedepunkt; SCH. u. CO. (SCH. 1888, II, 17) reinigen ebenfalls durch die Bisulfitverbindung, regenerieren mit Soda und erhalten den Sdp. 205—210°.

DODGE (B. 23, Ref. 175) scheidet aus dem Citronellöl durch die Bisulfitverbindung das Citronellal ab (2 l Öl lieferten 700 ccm Aldehyd): farbloses Öl: $d_{25} = 0,8509$, Sdp. 202—207°, Pol. in 2 dem langem Rohr ca. 7° rechts.

SEMMLER (B. 24, 208) findet für Citronellal aus Melissenöl durch die Bisulfitverbindung gereinigt: $d_{15} = 0,8681$, Sdp. 204—209°, $n_D = 1,4601$; M. R. = 48,59, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47,87; aus dieser Konstante folgerte SEMMLER die Zugehörigkeit des Citronellals zur Methanreihe.

KREMERS (Am. 14, 203 und C. 1892, II, 49) gewinnt Citronellal aus dem Öl von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* als fast ausschließlichen Bestandteil, Sdp.₁₅ = 92—95° und 95—97°, sowie einen kleinen Vorlauf bei 92°.

In demselben Jahre 1891 findet DODGE (Am. 12, 553 und C. 1891, I, 88) für Citronellal aus Citronellöl: $d_{20} = 0,8560$, $[\alpha]_D = +4^\circ 50'$, Molekularrefraktion $R_a = 47,60$, während er für $C_{10}H_{18}O$ = 47,64 berechnet.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 795) isolieren das Citronellal aus dem Citronellöl: Sdp.₁₀ = 92°.

TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 904) gewinnen das Citronellal ebenfalls aus dem Citronellöl durch Bisulfit, indem sie das Citronellöl im gleichen Volumen Äther lösen und mit Bisulfit bis zum Eintreten der Reaktion schütteln, worauf sofort möglichst stark gekühlt wird usw. Nach Verlauf von einigen Stunden wird die Kristallmasse abgepreßt und durch Schütteln mit Äther von anhaftendem Öle befreit. Zur Abscheidung der freien Citronellals aus dieser Bisulfitverbindung muß man Vorsichtsmaßregeln gebrauchen, da es außerordentlich empfindlich ist. Die Kristalle werden mit kaltem Wasser verrieben, Äther darüber geschichtet, alsdann Natronlauge unter Umschütteln in kleinen Portionen hinzugesetzt, bis schließlich ein Überschuß von letzterer vorhanden ist. So gereinigtes Citronellal zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 205—208°, Sdp.₂₅ = 103—105°, $d_{17,5} = 0,8538$, Pol. $[\alpha]_D = +12^\circ 30'$, $n_D = 1,4481$, M. R. = 48,29, sie berechnen für $C_{10}H_{18}O$ = 47,92.

TIEMANN (B. 31, 2902) gibt für Rohcitronellal, gewonnen auf synthetischem Wege, an: Sdp.₂₅ = 97—110°.

1899 fand TIEMANN (B. 32, 818) für Citronellal, welches aus der unkristallisierten Bisulfitdoppelverbindung gewonnen war, folgende Daten: Sdp. 203—204°, Sdp.₁₄ = 89—91°, $d_{17,5} = 0,8554$, $n_D = 1,4461$, M. R. = 48,00, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47,92.

SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 21) gewannen aus einem Öl, durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt ein Citronellal: Sdp. 205—208°, $d_{15} = 0,8567$, $n_{D20} = 1,44791$; optisch war es linksdrehend, $\alpha_D = -3^\circ$.

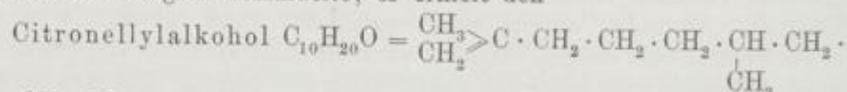
RUPE und LOTZ (B. 36 [1093], 2798) finden: Sdp.₁₄ = 91—92° (F. i. D.), $d_{20} = 0,8549$, $[\alpha]_D = +12,89^\circ$.

KREMERS (Am. 14, 203 und B. 25, Ref. 644) konstatiert für Citronellal aus Eucalyptusöl $d_{17,5} = 0,875$, Pol. $[\alpha]_D = +8,18^\circ$.

Demnach können wir für Citronellal annehmen: Sdp. 205—206°, $d_{20} = 0,855$, $n_{D20} = 1,448$, Polarisation je nach Herkunft verschieden.

Chem. Eig. des Citronellals. Die chemischen Eigenschaften des Citronellals sind einmal durch die Aldehydgruppe, sodann durch die doppelte Bindung und die sonstige Konfiguration des Moleküls bedingt. Als Aldehyd reagiert das Citronellal mit Bisulfit, Ammoniak, dessen Derivaten usw. Die Bisulfitreaktion wird insofern etwas modifiziert, als auch die doppelte Bindung in Reaktion treten kann, so daß 1 Mol. Citronellal mit 2 Mol. Bisulfit reagiert. Schließlich hat die eigentümliche Verzweigung der Kohlenstoffkette zur Folge, daß das Citronellal auch zu Ringschlüssen neigt.

Reduktion des Citronellals. Auch hier begegnet uns die doppelte Reaktionsfähigkeit des Citronellals, indem einmal die Aldehydgruppe, andererseits die doppelte Bindung reduziert werden kann. Wird die Reduktion mit sauren Reduktionsmitteln ausgeführt, so liegt die Gefahr der Invertierung vor. Durch starke Jodwasserstoffsäure entsteht teilweise $C_{10}H_{22}$, teilweise $C_{10}H_{20}$, letzteres scheint cyklisch-gesättigt zu sein. Wird die Reduktion in alkalischer Lösung vorgenommen, z. B. mit Natrium und Alkohol, so reduziert man einerseits nicht die doppelte Bindung, andererseits ist es aber auch nicht möglich, das Citronellol in guter Ausbeute zu gewinnen. Um diesen zugehörigen Alkohol zu erhalten, verfuhr DODGE (B. 23, Ref. 175) in der Weise, daß er den Aldehyd in Eisessig löste und mit Natriumamalgam behandelte; er erhielt den



$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, Sdp. 225—230° (alle übrigen Eigenschaften des Citronellois vgl. bei diesem Mol.) Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Ausbeute nach diesem Verfahren keine gute ist. TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 906) änderten dasselbe deshalb ab; sie lösten das Citronellal in absolutem Alkohol und reduzierten mit 5% igem Natriumamalgam, wobei sie die Lösung mit Eisessig stets schwach sauer hielten (vgl. Citronellol).

Das Dihydrocitronellol $C_{10}H_{22}O$ ist durch Reduktion des Citronellois mittels Nickel von HALLER (vgl. Citronellol) erhalten worden, ferner von BOUVEAULT und BLANC (Bl. III, 31 [1904], 1208), indem sie den β -Isohexylcrotonsäureester mit Natrium und Alkohol reduzierten.

Den Halogenen bzw. Halogenwasserstoffsäuren gegenüber erweist sich das Citronellal als ungesättigte Verbindung. DODGE (B. 23, Ref. 175) addiert 2 Atome Brom an den Aldehyd in Schwefelkohlenstofflösung. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels entwickeln sich

beim Erwärmen auf 120° Ströme von Bromwasserstoff, schließlich wurde ein Wasserdampfstrom durchgeleitet; es ging in geringen Mengen ein nach Cymol riechendes Öl über, welches bei der Oxydation mit Permanganat wahrscheinlich Terephtalsäure lieferte. — Mit Halogenwasserstoffsäuren reagiert einmal die Aldehydgruppe, alsdann die doppelte Bindung, außerdem verläuft die Reaktion verschieden, je nachdem man in möglichst wasserfreien Lösungsmitteln, wie in Eisessig, einwirken läßt, oder ob man wäßrige Halogenwasserstoffsäuren verwendet. Die Kondensationsreaktionen, bei denen Wasser abgespalten wird usw., werden im Zusammenhang bei den Wasseranlagerungsreaktionen besprochen werden. Löst man Citronellal in Eisessig, leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff ein und läßt nicht zu lange stehen, sondern gießt alsbald in Wasser, so scheiden sich schwere Öle aus, welche wahrscheinlich die Anlagerungsprodukte von HCl bzw. HBr an die doppelte Bindung des Citronellals darstellen.

KREMERS (Am. 14, 203 und C. 1892, II, 50) berichtet, daß Citronellal 1 Mol. Brom aufnimmt und dabei ein leicht zersetzliches, nicht kristallisierendes Produkt liefert. Destilliert man dieses vorher mit Kalilauge behandelte Bromadditionsprodukt mit Wasserdämpfen, so bildet sich ein pfefferminzähnlich riechendes Öl vom Sdp. $200-220^{\circ}$. —

Der atmosphärische Sauerstoff wirkt auf das Citronellal oxydierend, teilweise jedoch auch verharzend. Die Oxydationen des Citronellals erfolgen leichter, wenn man direkt ein Oxydationsmittel verwendet. Auch hier verlaufen die Reaktionen ganz verschieden, je nachdem man Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat einwirken läßt. DODGE sagt, daß die gewöhnlichen Oxydationsmittel das Molekül zu spalten scheinen und dabei Fettsäuren liefern; durch Kaliumpermanganat erhält man ein Gemenge von Säuren, welches stark nach Valeriansäure riecht. In Frage kommt für die Oxydation des Citronellals von diesen drei Oxydationsmitteln im wesentlichen nur das Kaliumpermanganat; jedoch greift dieses Molekül zuerst die doppelten Bindungen an. Um die zum Citronellal gehörige Säure zu erhalten, ist man deshalb gezwungen, zu einem andern Oxydationsmittel zu greifen, welches die doppelten Bindungen intakt läßt. Dieses fand SEMMLER (B. 24, 208) in dem ammoniakalischen Silberoxyd, wobei er die

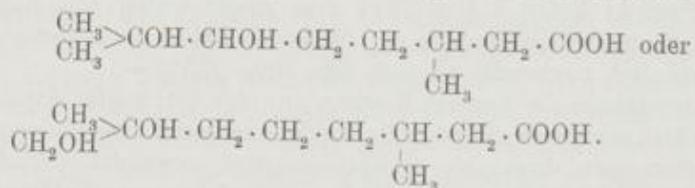
Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ erhielt; man oxydiert 6 g des Aldehyds mit Silberoxyd (aus 13 g Silbernitrat), indem man letzteres in verdünntem Ammoniak löst und zu dem in Wasser suspendierten Öl hinzusetzt, gut umschüttelt und die Reaktion schließlich auf dem Wasserbade beendet. Auf demselben Wege erhielt KREMERS (Am. 14, 203) die Citronellsäure. Öl; weitere Angaben siehe später.

Ganz anders verläuft die Oxydation mit Kaliumpermanganat. KREMERS (Am. 14, 203) erhielt hierbei Säuren, welche durch fraktionierte Destillation bei 22 mm Druck gereinigt wurden. Bei 220° gingen Anteile über, deren Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_5$ oder $C_{10}H_{20}O_5$ war; außerdem entstand eine nicht flüchtige, in Wasser leicht lösliche Säure. KREMERS ist der Ansicht,

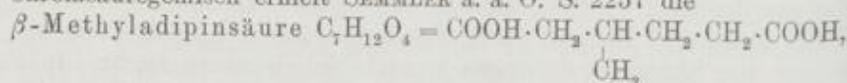
daß die flüchtige Säure ev. aus der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht, indem die doppelte Bindung durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen aufgehoben wird. Von dieser wahrscheinlich nach der Formel $C_{10}H_{20}O_4$ (Dihydroxycitronellsäure, siehe weiter unten) zusammengesetzten Säure stellte KREMERS das Natrium- und Silbersalz dar.

SEMMLER (B. 26, 2257) oxydierte im Jahre 1893 die von ihm durch Oxydation des Citronellals mit Silberoxyd erhaltene Citronellsäure mit Kaliumpermanganat, indem er die Oxydation bei 0° in sehr verdünnter Lösung vornahm und auf 1 Mol. Säure 1 Atom Sauerstoff zur Anwendung brachte. Nach dem Abfiltrieren vom Manganschlamm wurde angesäuert, das Flüchtige mit Wasserdampf abgetrieben und die rückständige wäßrige Lösung ausgeäthert. Auf diese Weise wurde die

Dihydroxycitronellsäure $C_{10}H_{20}O_4 = C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$ gewonnen. Diese Säure konnte nicht fest erhalten werden, sie bildet einen farblosen Sirup; Silbersalz weißes lichtbeständiges Pulver. Die Säure bildet kein Lakton, aus diesem Grunde kann es keine β, γ - oder γ, δ - oder δ, ε -Oxysäure sein; es kommt ihr eine der folgenden Konstitutionsformeln zu:



Durch weitere Oxydation dieser Säure in verdünnter wäßriger Lösung mit Chromsäuregemisch erhielt SEMMLER a. a. O. S. 2257 die



Smp. $82-83^\circ$; diese Säure zeigte zunächst abweichende Eigenschaften von der von demselben Forscher erhaltenen β -Methyladipinsäure aus Pulegon, welche, wie sich später herausstellte, durch die verschiedene optische Aktivität hervorgerufen werden. Dieselbe Säure erhielten TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 908), indem sie vom Citronellol, Citronellal oder von der Citronellsäure ausgehend zuerst die doppelte Bindung dieser Moleküle durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen mittels Kaliumpermanganat festlegten, alsdann die vom Manganschlamm abfiltrierte Lösung unter weiterer Oxydation mit Chromsäurelösung auf dem Wasserbade erhitzten. Nach beendigter Reduktion der Chromsäure wird mit Wasserdämpfen abgetrieben; alsdann wird die rückständige konzentrierte Lösung angesäuert und ausgeäthert, die aus der ätherischen Lösung zurückbleibende Säure wird ev. neutralisiert und mit Kupferacetatlösung gefällt. Schließlich erhält man eine Säure, welche bei $84-85^\circ$ schmilzt und von der eine 33%ige wäßrige Lösung im 1 dcm-Rohr 2° nach rechts dreht. Diese Säure erweist sich chemisch als vollkommen identisch mit der bereits erwähnten β -Methyladipinsäure (weitere Derivate derselben vgl. beim Pulegon). Die *i*-Modifikation dieser Säure schmilzt höher (B. 29, 925), so daß sich daraus die früheren

Abweichungen in den Beobachtungen über diese Säure erklären, da Beimengungen der einen oder andern Modifikation die Eigenschaften modifizieren. Geht man demnach von einem Citronellol oder Citronellal aus, welches mehr oder weniger stark nach links oder rechts dreht, so erhält man eine niedriger schmelzende, optisch aktive Modifikation der β -Methyladipinsäure. Geht man dagegen von einem inaktiven Ausgangsmaterial aus, so resultiert eine inaktive β -Methyladipinsäure von höherem Schmelzpunkt. Durch Razemisierung von d- und l- β -Methyladipinsäure erhielten TIEMANN und SCHMIDT eine bei 93° schmelzende razemische β -Methyladipinsäure; BOUVEAULT (Bl. III, 23, 465) findet den Smp. bei 95°.

Über d- und l-Konfigurationen in der Citronellalreihe berichten TIEMANN und SCHMIDT (B. 30, 33). Durch Oxydation des l-Rhodinols (l-Citronellols), welches sich im Rosenöl findet, konnten sie l-Citronellal und aus diesem durch Oxydation die l-Citronellsäure erhalten. Eig. der Säure: Sdp.₁₄ = 143—144°, $n_{D_{20}}$ = 1,4536, Pol. im 1 dcm-Rohr = -6° 15'. Durch Oxydation des Reuniols (l-Citronellols) im Reunion-Geraniumöl, welches ein Gemenge von d- und l-Citronellol darstellt, in welchem l-Citronellol überwiegt, mit BECKMANN'Scher Mischung erhält man ein Gemenge von d- und l-Citronellal, ferner von d- und l-Citronellsäure. Eig. der letzteren: Sdp.₁₅ = 145—147°, $n_{D_{20}}$ = 1,4541, Pol. im 1 dcm-Rohr = -2° 55'. Als dann oxydierten genannte Forscher das gewöhnliche d-Citronellol mit Chromsäuremischung und erhielten d-Citronellal, außerdem d-Citronellsäure mit folgenden Eig.: Sdp.₁₂ = 141—143°, n_D = 1,4541, Pol. im 1 dcm-Rohr = +6° 5'. Es ist ganz klar, daß man aus diesen verschiedenen Citronellsäuren bei weiterer Oxydation auch verschieden polarisierende Dihydroxycitronellsäuren erhalten muß, welche sich wegen der vielfachen stereoisomeren Formen sehr schwer kristallisiert abscheiden lassen; ferner aber müssen auch bei weiterer Oxydation dieser verschiedenen Dihydroxycitronellsäuren verschiedene β -Methyladipinsäuren entstehen, welche sich durch optische Aktivität unterscheiden, und da die razemische Form einen höheren Schmelzpunkt hat als die aktiven Modifikationen, müssen auch verschiedene Schmelzpunkte erhalten werden.

Über den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure aus Citronellalderivaten vgl. unten das Citronellaldimethylacetal.

Über ein weiteres Oxydationsprodukt des Citronellals berichten TIEMANN und SCHMIDT (B. 29 908), das sie erhielten, indem sie, wie vorhin angegeben, das Citronellal zuerst mit Kaliumpermanganat zur Dihydroxycitronellsäure oxydierten, alsdann die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure weiter fortsetzten. Bei der Wasserdampfdestillation gingen mit den ersten Anteilen reichliche Mengen von

Aceton $C_3H_6O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CO$ über, welches durch das bei 94° schmelzende p-Bromphenylhydrazon abgeschieden und identifiziert wurde; es wurden mehr als 50% der theoretisch möglichen Menge von Aceton isoliert. —

Fassen wir die Ergebnisse der Oxydation des Citronellals zusammen, so ergibt sich, daß bei der Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd die

zugehörige Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure resultiert ebenfalls Citronellsäure, da sich auch diese Säure, wie oben erwähnt, in guter Ausbeute bei der Oxydation sämtlicher Modifikationen des Citronellols bildet; es sei daran erinnert, daß hierbei auch der Citronellsäure-Citronellylester beobachtet wird. Oxydiert man Citronellal direkt mit Kaliumpermanganat bis zum Stehenbleiben der roten Färbung, so resultieren ebenso wie beim Citronellol β -Methyladipinsäure und Aceton, erstere je nach dem Ausgangsmaterial in optisch verschiedenen Modifikationen. Zu dem gleichen Oxydationsresultat kommt man auch, wenn man Citronellsäure zuerst mit zwei Atomen Kaliumpermanganat in die Dihydroxycitronellsäure überführt, diese alsdann weiter mit Chromsäuregemisch zu Aceton und β -Methyladipinsäure abbaut. Das erste Oxydationsprodukt des Citronellals mit Kaliumpermanganat, das Dihydroxycitronellal, ist bisher auf diese Weise nicht isoliert worden, und zwar hauptsächlich deswegen, weil es, als in Wasser löslich, der Oxydation durch Kaliumpermanganat zuerst verfällt.

Das Dihydroxycitronellal $C_{10}H_{20}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} > COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ ist auf andere Weise von HARRIES und SCHAUWECKER

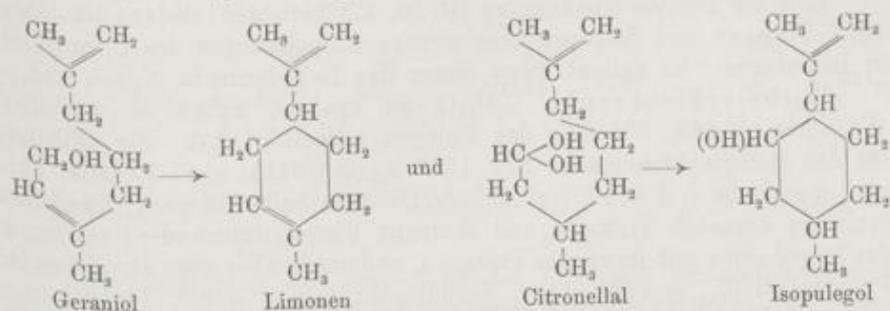
$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ erhalten worden, indem sie das Dimethylacetal des Citronellals vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydierten und das erhaltene Dihydroxycitronellaldimethylacetal mit wenig Salzsäure in Wasser aufkochten, $Sdp_{22-24} = 158-162^\circ$.

Neben diesen Oxydationsprodukten entstehen durch Chromsäuremischung noch andere, welche von einer durch die Chromsäure bewirkten Umlagerung des Citronellals herrühren, die auf einer

Wasseranlagerung und Wasserabspaltung beruht. Das Citronellal als Aldehyd läßt sich auffassen als das Anhydrid eines Glykols, welches die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthält; im allgemeinen sind diese Glykole, wie wir wissen, nicht existenzfähig, sondern wir kennen von ihnen nur Derivate, und zwar besonders die Alkyläther, welche die Namen Acetale führen. Wir werden alsbald sehen, daß auch das Citronellal derartige Acetale bildet. Wenn nun auch diese Glykole sich bisher aus den Aldehyden nicht haben darstellen lassen, so ist es doch zweifellos, daß die Aldehyde in ihren meisten Reaktionen als Glykole reagieren. Diese Reaktionsart tritt nun beim Citronellal besonders dadurch in die Erscheinung, daß die eine dieser beiden Hydroxylgruppen des Glykols befähigt ist mit einem Wasserstoffatom, welches an ein in der ϵ -Stellung stehendes Kohlenstoffatom gebunden ist, unter Wasserbildung auszutreten, wobei gleichzeitig Ringschluß stattfindet und ein Sechsering entsteht. Wir kommen durch diesen Ringschluß zur

Isopulegolreihe. Diese Wasseranlagerung und -abspaltung kann nun durch Säuren und deren Anhydride, und zwar durch solche sowohl anorganischer, als auch organischer Natur, bewirkt werden; demnach muß

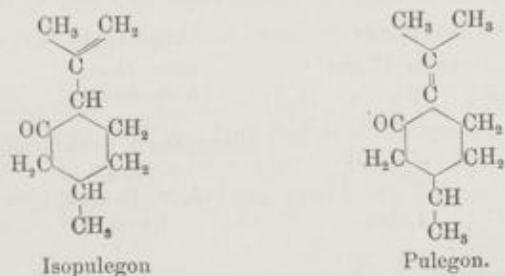
ebenso, wie die Alkohole Linalool oder Geraniol unter Wasserabspaltung in Terpene übergehen, beim Citronellal ein Alkohol entstehen; das ist in der That der Fall. Folgende vergleichende Formelbilder mögen dies erläutern:



Zuerst konstatierten diesen Übergang TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 913) im Jahre 1896.

Isopulegol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Gleiche Gewichtsteile Citronellal und Essigsäureanhydrid wurden 10—12 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Hierbei entsteht der Ester des Isopulegols; man verseift mit alkoholischer Kalilauge, wodurch noch etwa vorhandenes Citronellal verharzt wird. Außerdem entsteht gleichzeitig etwas Terpen. Die Reinigung des Alkohols geschieht durch Überführung in die Phtalestersäure; nach seiner Abscheidung aus dieser siedet er unter 13 mm Druck scharf bei 91°, $d_{17.5} = 0,9154$, Pol. im 1 dcm-Rohr = $-2^{\circ} 40'$, $n_D = 1,47292$; M. R. = 47,20, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}^{\text{r}} = 47,16$.

Durch Oxydation des Isopulegols mit Chromsäure in Eisessig wurde das Isopulegon $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ erhalten; Sdp.₁₃ = 85—90°, während Pulegon Sdp.₁₄ = 99—101° und Pulegol Sdp.₁₄ = 105° haben. Hieraus ist zu erkennen, daß die Glieder der Pulegolreihe höher siedeln als diejenigen der Isopulegolreihe, eine Erscheinung, die mit der Lage der doppelten Bindung vollkommen im Einklang steht.



Wie nämlich im allgemeinen Teil auseinandergesetzt wurde, erhöht hier schon die neben der Ketogruppe stehende doppelte Bindung den Siedepunkt ganz bedeutend. TIEMANN und SCHMIDT stellten nun aus dem Isopulegon zwei Oxime $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}:\text{NOH}$ her, ein bei 120—121° schmelzendes, welches mit Wasserdämpfen flüchtig war, und ein isomeres mit Wasserdämpfen

nicht flüchtiges vom Smp. 134° ; ferner erhielten sie ein Semicarbazon $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$ vom Smp. 173° . Der Smp. des Semicarbazons vom Pulegon liegt bei 172° .

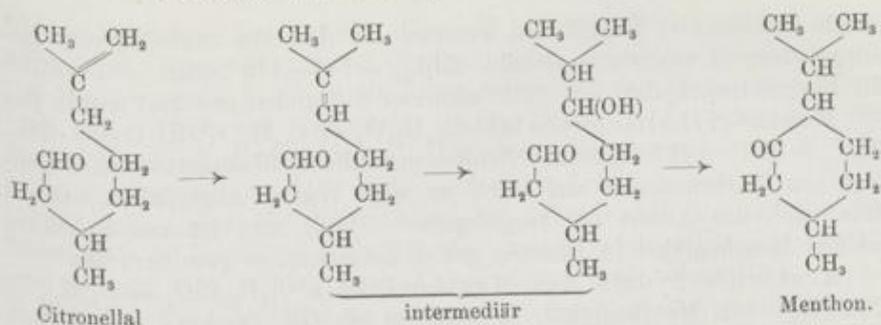
In einer zweiten Abhandlung (B. 30, 22) berichten alsdann im Jahre 1897 TIEMANN und SCHMIDT über weitere Umlagerungen des Citronellals in Isopulegon. Es gelingt ihnen ferner das Isopulegon in Aceton und

Methylcyklohexanon $C_7H_{12}O$ zu spalten, genau so wie dies WALLACH (A. 289, 338) für das Pulegon ausgeführt hat. Sie erhielten für das Methylcyklohexanon: Sdp. 164° , $d_{20} = 0,9115$, $n_D = 1,44305$, Pol. im 1 dcm-Rohr = $+ 8^{\circ} 15'$ (vgl. weitere Derivate beim Pulegon). Zweifellos erhielten demnach TIEMANN und SCHMIDT übereinstimmende Reaktionen des Isopulegons mit jenen des Pulegons, andererseits aber auch abweichende. Pulegon: Sdp.₁₄ = $108-110^{\circ}$, Isopulegon: Sdp.₁₂ = 90° , Pulegol (mit geringen Beimengungen von Menthol) Sdp.₁₄ = $108-110^{\circ}$, Isopulegol Sdp.₁₃ = 91° . Chemische Unterschiede: Pulegon geht an Bisulfit, Isopulegon nicht; Pulegon läßt sich durch Natrium und Alkohol glatt zu Menthol reduzieren, Isopulegon nicht; Pulegon gibt mit Hydroxylamin das Oxamin $C_{10}H_{19}NO_2$, während Isopulegon normale Oximbildung zeigt. Außerdem konnte Isopulegon durch Barytwasser in Pulegon übergeführt werden, und beide Ketone gaben bei der Oxydation die gleiche β -Methyladipinsäure; umgekehrt war TIEMANN und SCHMIDT die Überführung des Pulegons in Isopulegon nicht gelungen.

A. a. O. S. 27 geben TIEMANN und SCHMIDT nochmals die Darstellung des Isopulegols. Eig.: Sdp.₁₂ = 91° , zeigt mentholartigen Geruch, Pol. im 1 dcm-Rohr = $-2^{\circ} 40'$, $d_{17,5} = 0,9154$, $n_D = 1,47292$, M.R. = 47,20, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47,16. Darstellung des Isopulegons: es wird gereinigt durch das Semicarbazon hindurch. Eig.: Sdp.₁₂ = 90° , Pol. im 1 dcm-Rohr = $+ 10^{\circ} 15'$, $d_{17,5} = 0,9213$, $n_D = 1,4690$ und M.R. = 45,98, ber. $C_{10}H_{18}O$ = 45,82; a. a. O. S. 29 erfolgt die Angabe über die Überführung des Isopulegons in Pulegon durch Barytwasser, S. 30 folgende Zusammenstellung:

| | Künstlich dargest. Pulegon | Natürlich. Pulegon | Isopulegon |
|-------------------|----------------------------|---|--------------------|
| Sdp.: | 97—98° unter 13 mm | 100—101° unter 15 mm (A. v. BAEYER) | 90° unter 12 mm |
| $d_{17,5}$: | 0,9368 | 0,9323 (BECKMANN u. PLEISSNER) | 0,9213 |
| Pol. α_D : | + 18° 9' | + 22,94° (A. v. BAEYER) | + 10° 15' |
| n_D : | 1,4865 | 1,4846 | 1,4690 |

Daß eine Umlagerung des ungesättigten Aldehyds Citronellal $C_{10}H_{18}O$ in das gesättigte Keton Menthon $C_{10}H_{18}O$ a priori möglich ist, ist nicht von der Hand zu weisen; man braucht sich nur vorzustellen, daß an die doppelte Bindung des Citronellals Wasser angelagert, alsdann im andern Sinne Wasser abgespalten wird, hierauf abermals Wasser angelagert wird und schließlich wiederum unter Ringschluß Wasser austritt.

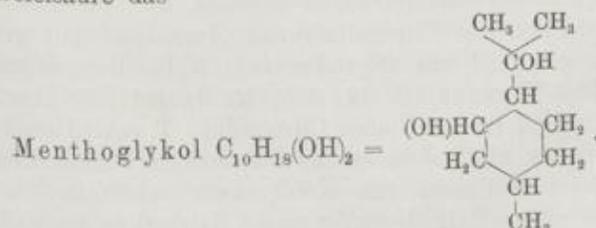


Auch kann man sich schließlich den Übergang des Isopulegols in Menthon so vorstellen, daß durch Wasseranlagerung zunächst das Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ entsteht; aus diesem kann durch aufeinanderfolgende Wasserabspaltung und Wasseranlagerung Menthon resultieren. Ob in der Tat bei Einwirkung von sauren Reagentien auf Citronellal Menthonbildung stattfindet oder nicht, wird später erörtert; a. a. O. S. 37 erhalten TIEMANN und SCHMIDT bei der Oxydation des Citronellols aus Reunion-Geraniumöl ein Isopulegon, dessen Semicarbazon bei 186° schmolz; sie betrachten es ev. als die razemische Form.

Fast gleichzeitig beschäftigten sich BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 737) mit dem Citronellal: „sur le rhodinal et sa transformation en menthone“. Sie gehen von dem Rhodinol des Pelargoniumöls aus, also von einem Gemisch von d- und l-Citronellol, oxydieren es und erhalten neben dem Rhodinol (Citronellal) Menthon; sie trennen beide Verbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ durch ihre Semicarbazone. In geringer Menge erhielten sie ein in Äther unlösliches von $186\text{--}187^\circ$ schmelzendes Semicarbazon, welches sie als Menthonsemicarbazon ansprechen.

In dem Jahre 1897 (C. r. 124, 1308) studieren BARBIER und LÉSER die Invertierung des Citronellals durch saure Agentien; und zwar lassen sie auf Citronellal 5%ige Schwefelsäure einwirken und erhalten als Invertierungsprodukt das Isopulegol, welches ihnen mit Essigsäureanhydrid gekocht das

Isopulegolacetat $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCOCH}_3$, $\text{Sdp}_{10} = 104\text{--}105^\circ$, liefert. — Bei der Oxydation des Isopulegols erhielten sie das Isopulegon $\text{Sdp}_{10} = 90\text{--}91^\circ$; sie stellten ein Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NOH}$ vom Smp. $136\text{--}137^\circ$ dar. — Ferner erhielten sie bei oben erwähnter Behandlung mit 5%iger Schwefelsäure das



Durch fraktionierte Destillation konnten sie dasselbe zunächst vom Isopulegol trennen, es erstarrt alsbald. $\text{Sdp.}_{10} = 144\text{--}145^\circ$, $\text{Smp.} = 81\text{--}81,5^\circ$. Mit Essigsäureanhydrid auf 100° während 8 Stunden erwärmt wurde das

Menthoglykolmonoacetat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{18} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{Sdp.}_{10} = 137\text{--}138^\circ$ erhalten. Erhitzt man dieses Monoacetat bei Gegenwart von Natriumacetat auf 150° , so wird Wasser abgespalten und es bildet sich das Acetat des Isopulegols. — Läßt man trockne Salzsäure auf das Menthoglykol in Eisessig gelöst einwirken, so resultiert das

Acetochlorhydrin des Menthoglykols $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{Cl})(\text{COOCH}_3)$, d. i. Menthoglykol, in welchem ein OH durch Cl, das andere durch den Essigsäurerest ersetzt ist; es entstehen hierbei die beiden möglichen Isomeren, je nachdem das Cl-Atom in C_5 oder in C_8 steht. Außer dem Isopulegol und dem Menthoglykol entsteht bei der Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure auf Citronellal auch noch ein

Kondensationsprodukt des Citronellals $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$; $\text{Sdp.}_{10} = 185^\circ$. Es muß dahingestellt bleiben, ob diese Verbindung noch zum Citronellal, also zur Methanreihe, oder zum Isopulegol und damit zur cyklischen Reihe gehört. — Zunächst muß hier bereits bemerkt werden, daß TIEMANN und SCHMIDT in ihrer nächsten Abhandlung (B. 30, 33) Resultate erhielten, welche mit allen diesen Fragen eng im Zusammenhang stehen. Bei diesen Untersuchungen „Über d- und l-Konfigurationen in der Citronellalreihe“ oxydierten sie d- und l-Citronellole verschieden starker Drehung mit Chromsäuregemisch. Hierbei erhielten sie die bereits oben erwähnten, verschiedenen optisch aktiven d- und l-Citronellale, Citronellsäuren, die Citronellsäurecitronellylester usw. Nach Entfernung des Citronellals mit Bisulfitlösung wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Aus den flüchtigen Ölen gewannen sie mittels Semicarbazidchlorhydrat Semicarbazone, welche im Habitus der Kristalle usw. mit denen des Isopulegonsemicarbazons übereinstimmten. Auf diese Weise wurde gewöhnliches d-Citronellol, ferner l-Citronellol aus Rosenöl und l-Citronellol aus Reunion-Geraniumöl oxydiert. Die hierbei als Nebenprodukt erhaltenen Isopulegone unterschieden sich natürlich ebenfalls durch ihr optisches Verhalten und lieferten deshalb auch Semicarbazone von etwas verschiedenem Schmelzpunkt. In einem bei 186° schmelzenden Semicarbazone sehen TIEMANN und SCHMIDT, wie erwähnt, das racemische Isopulegonsemicarbazone; sie halten deshalb das von BARBIER und BOUVEAULT erhaltene hochschmelzende Semicarbazone für Isopulegonsemicarbazone, während sie die von B. und B. erhaltenen niedrig schmelzenden Semicarbazone ($115\text{--}116^\circ$) für Gemische von Citronellal- und Isopulegonsemicarbazone ansehen. —

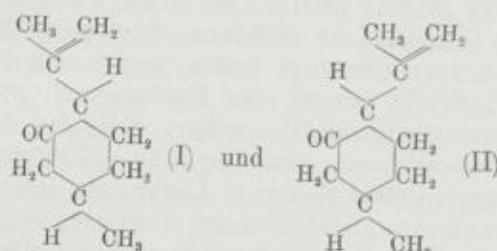
Daß die Isomerisation des Citronellals zum Isopulegol mit großer Leichtigkeit vor sich geht, ist aus folgenden zwei Abhandlungen zu ersehen; einmal berichtet TIEMANN (B. 32, 825) im Jahre 1899 über das Vorkommen von Isopulegol im käuflichen Citronellal. T. schied zunächst das Citronellal quantitativ ab, indem er das Gemisch mit einer Lösung von Natriumsulfit unter Einleiten von Kohlensäure schüttelte, wobei Citronellal als stabiles citronellalhydrosulfonsaures Natrium in die wäßrige

Lösung übergeht. Die Anteile, die nicht auf diese Weise reagiert hatten, wurden mit Chromsäuregemisch oxydiert, wobei Isopulegon erhalten wurde. Das letztere wurde durch ein in Äther schwerlösliches Semicarbazon vom Smp. 179—180° und ein darin leichter lösliches Semicarbazon vom Smp. 171—172° charakterisiert, über deren Zusammensetzung sogleich Näheres mitgeteilt werden wird. — Sodann bringt LABBÉ (Bl. III, 21 [1899], 1023) eine Mitteilung über die sehr leichte Umlagerung des Citronellals in Isopulegol. Er läßt das erstere in einer Flasche ungefähr zwei Monate lang stehen; nach Ablauf dieser Zeit behandelt er es mit Bisulfit, um das Citronellal zu entfernen; durch Rektifikation der Anteile, welche nicht mit jenem reagiert hatten, ergibt sich eine Fraktion vom Sdp. 205—208°, welche intensiv den Menthageruch zeigte. Schließlich wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und das Oxydationsprodukt lieferte zwei Semicarbazone vom Smp. 169—170° und 178—179°. In frisch destilliertem Citronellal konnte LABBÉ kein Isopulegol nachweisen.

Überführung von Pulegon in Isopulegon; α - und β -Isopulegon. Es war TIEMANN und SCHMIDT gelungen, das Isopulegon durch Barytwasser in Pulegon überzuführen, jedoch konnte man nicht den umgekehrten Prozeß der Umwandlung des Pulegons in Isopulegon ausführen. Diese Lücke füllten HARRIES und ROEDER aus (B. 32, 3357). Genannte Forscher stellten das Hydrobrompulegon dar, indem sie nach BECKMANN und PLEISSNER (A. 262, 1) verfahren. Dieses Hydrobrompulegon wurde mit bas. Bleinitrat und Methylalkohol $\frac{1}{2}$ Stunde unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade gekocht. Man wendet Methyl- anstatt Äthylalkohol an, um die höhere Temperatur zu vermeiden. Aus der Reaktionsflüssigkeit werden die Bleiverbindungen durch Abfiltrieren entfernt, alsdann wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und das vom Äther befreite Öl mit Wasserdampf destilliert. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von 70% Isopulegon und 30% regeneriertem Pulegon. Zur Trennung dieser beiden Ketone wurde das verschiedene Verhalten Reduktionsmitteln gegenüber benutzt. 50 g Ketongemisch werden mit 150 g Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung 2 Stunden reduziert, der Aluminiumschlamm wird zweimal mit Äther ausgekocht. Wiederholt man die Reduktion nach demselben Verfahren, so erhält man pulegonfreies Isopulegon. Zum Nachweis etwaigen Pulegons im Isopulegon empfiehlt sich das verschiedene Verhalten beider Ketone gegen salpetrige Säure. Ist ersteres vorhanden, so scheidet sich alsbald das Bis-Nitrosopulegon (B. 28, 652) ab (vgl. auch v. BABYER und PRENTICE, B. 29, 1078), während Isopulegon nach HARRIES und ROEDER nicht einmal eine Blaufärbung der Lösung verursacht. — Es hat sich nun herausgestellt, daß das nach beschriebener Methode erhaltene Rohisopulegon (Sdp.₁₄ = 102—104° und $\alpha_D = -19,5^\circ$) kein einheitliches Produkt ist, sondern aus α - und β -Isopulegon besteht.

Beide Isopulegone besitzen chemisch dieselbe Konstitution. Betrachten wir jedoch das Molekül des Isopulegons, so sehen wir, daß es zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, daß es ähnlich konstituiert ist

wie das Menthon, nur daß statt der Isopropylgruppe des letzteren im Isopulegon eine Isopropenylgruppe vorhanden ist; genau so wie das Menthon nach den zahlreichen Untersuchungen BECKMANN'S, namentlich in den Oximen, verschiedene Isomerien zeigt, so treten diese auch in analoger Weise bei dem Isopulegon zutage. An den freien Molekülen dürften wir diese Isomerien wohl nur in der verschiedenen optischen Aktivität beobachten, Siedepunkt und Volumgewicht dürften kaum Unterschiede zeigen. In bezug auf Cis-Trans-Isomerie haben wir folgende beide Formen:



Man sieht, daß Isomerien hierbei schon auftreten müssen, je nachdem die optische Aktivität in dem einen oder anderen Sinne bei den asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden ist. Schon TIEMANN und SCHMIDT hatten beobachtet, daß das Isopulegon verschieden schmelzende Oxime liefert, auch bei den Semicarbazonen hatten sie abweichende Schmelzpunkte erhalten. Als HARRIES und ROEDER das Oxim darstellten, konnten sie durch seine Zerlegung in zwei Modifikationen, sowie durch besondere Darstellung der α -Modifikation eine Trennung herbeiführen und zeigen, daß es ein α - und β -Isopulegon gibt.

α -Isopulegonoxim $C_{10}H_{16}NOH$. Äquimolekulare Mengen Keton, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat wurden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht, alsdann mit Wasserdampf abdestilliert; Ausbeute 60%, Smp. 120—121°. Dieses Isopulegonoxim erwies sich als identisch mit dem Oxim, welches TIEMANN und SCHMIDT aus dem durch Invertierung des Citronellals erhaltenen Isopulegol usw. gewannen. Es ist nur wenig löslich in verd. Säuren und Alkalien und wird beim Erwärmen mit verd. Säuren in alkoholischer Lösung in die Komponenten gespalten. Aus diesem Oxim wird durch Zerlegung gewonnen das

α -Isopulegon $C_{10}H_{16}O$, welchem HARRIES und ROEDER ev. die Konstitution der Formel II geben. Zur Isolierung werden 100 ccm 20% iger Schwefelsäure auf 80—90° erwärmt und 20 g Oxim eingetragen, alsdann mit Wasserdämpfen abdestilliert; Sdp.₁₄ = 98—100°, $d_{19.5}$ = 0,9192, α_D = -7° 8'. TIEMANN und SCHMIDT erhielten: Sdp.₁₂ = 90°, $d_{17.5}$ = 0,9213, α_D = -10° 15'. Obwohl dieses 1- α -Isopulegon geringer dreht als das Rohisopulegon, so ist doch anzunehmen, daß diese geringere Drehung nur durch die invertierende Schwefelsäure bewirkt sein kann, da aus starkdrehendem 1- α -Isopulegon bei mehrtägigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig 1- α -Isopulegon erhalten wurde; auch dieses

lieferte wiederum ein Oxim vom Smp. 120—121°. Es sind dies analoge Umlagerungen, wie sie BECKMANN seinerzeit für das Menthon feststellte.

α -Isopulegonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$; Smp. 173—174°, kristallisiert aus verd. Alkohol in Nadeldrusen, löslich in kaltem, ätherhaltigen Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther.

Aus diesen Mitteilungen geht hervor, daß bei der Umwandlung des Pulegons durch das Bromwasserstoffpulegon hindurch hauptsächlich das α -Isopulegon entsteht, welches sich in alkoholischer Lösung mit Barytwasser nach 24stündigem Stehen quantitativ in d-Pulegon umlagert. Polarisation des regenerierten Pulegons = + 22°,5.

β -Isopulegon $C_{10}H_{16}O$. Diese Modifikation wurde von HARRIES und ROEDER erhalten, als sie das Citronellal nach der Methode von TIEMANN und SCHMIDT mit Essigsäureanhydrid invertierten. Hierbei gewannen sie aus dem gebildeten Isopulegon ein Semicarbazon vom Smp. 183°, statt 172—173°, wie zuerst von jenen Forschern angegeben war; letzteres Semicarbazon war aber von TIEMANN (B. 32, 825) bereits als Gemisch eines bei 179—180° und eines bei 171—172° schmelzenden Semicarbazons erkannt. HARRIES und ROEDER erhielten nun sogleich das hochschmelzende, ebenso konnten diese Forscher aus ihrem aus dem Citronellal erhaltenen Isopulegon direkt ein einheitliches Oxim vom Smp. 143° herstellen, welches mit Wasserdämpfen sehr schwer, aber doch vollständig übergetrieben werden konnte. TIEMANN und SCHMIDT hatten ebenfalls zwei Oxime erhalten, und zwar ein bei 120—121° schmelzendes mit Wasserdämpfen flüchtiges und ein bei 134° schmelzendes mit Wasserdampf nicht flüchtiges. HARRIES und ROEDER isolierten aus ihrem hochschmelzenden (183°) Semicarbazon ein Isopulegon, welches sie als β -Isopulegon bezeichnen. Dieses β -Isopulegon gibt nunmehr ebenfalls ohne weiteres das hochschmelzende Oxim (143°); hieraus ist zu folgern, daß das Rohisopulegon, wie es HARRIES aus dem Citronellal erhielt, hauptsächlich aus β -Isopulegon bestand. TIEMANN und SCHMIDT dagegen haben Versuchsbedingungen getroffen, bei denen sowohl das α -, als auch β -Isopulegon entsteht, eine Erscheinung, welche sich sehr leicht erklären läßt, wenn man bedenkt, daß geringe Änderungen in der Art der Einwirkung der Reagentien derartige stereoisomere verschiedene Produkte liefern können.

Fassen wir die Entstehung des Alkohols Isopulegol ins Auge, so können wir ihn einmal durch Invertierung des Citronellals mit Essigsäureanhydrid erhalten, alsdann aber auch aus dem Pulegon, indem wir das Bromwasserstoffpulegon mit basischem Bleinitrat behandeln, aus dem Reaktionsprodukt Pulegon + Isopulegon durch Reduktion mit Aluminiumamalgam ersteres entfernen, und das zurückbleibende Rohisopulegon mit Natrium und Alkohol reduzieren. Für die Darstellung des Ketons Isopulegon haben wir ebenfalls zwei Wege, indem wir einmal den aus dem Citronellal durch Invertierung erhaltenen Alkohol Isopulegol oxydieren, andererseits, indem wir das Pulegon durch das Bromwasserstoffpulegon hindurch in der angegebenen Weise invertieren. In letzterem Falle erhalten wir im wesentlichen α -Isopulegon, in ersterem Falle je nach den Ver-

suchsbedingungen β -Isopulegon oder β -Isopulegon + α -Isopulegon. Diese beiden Isopulegone sind physikalisch isomer, sie unterscheiden sich vielleicht durch Cis-Transisomerie voneinander. Über das Isopulegon, welches aus dem Citronellol (Rhodinol) durch Oxydation einerseits von TIEMANN und SCHMIDT, anderseits von BARBIER und BOUVEAULT erhalten wurde, liegen keine weiteren genaueren Untersuchungen vor, welche von beiden Formen hierbei besonders entsteht. Dem Schmelzpunkt der Semicarbazone nach zu urteilen, dürfte auch hierbei vorzüglich das β -Isopulegon entstanden sein. — Wie oben erwähnt, hatten BARBIER und BOUVEAULT bei der Oxydation des Rhodinols (Citronellol) ein Keton $C_{10}H_{18}O$ erhalten, welches sie wegen des hohen Schmelzpunktes des Semicarbazons, den sie bei 186° fanden, als Menthon ansprachen; nach FLATAU und LABBÉ (Bl. III, 19, 790) liegt der Smp. des l-Menthonsemicarbazons bei 184 bis $184,5^\circ$; desgl. nach WALLACH (B. 28, 1963) und BECKMANN (A. 289, 368).

In einer neuen Abhandlung kommt BOUVEAULT auf diese Umwandlung des Citronellals in Menthon zurück (Bl. III, 23 [1900], 463); zweifellos muß bei der Oxydation des Citronellols zuerst Citronellal entstehen und dann kann Ringschluß zum Menthon stattfinden. BOUVEAULT analysierte das Semicarbazon, welches im Gegensatz zu dem des Isopulegons zwei Wasserstoffatome mehr enthalten muß. Die Analyse spricht zweifellos für das Semicarbazon des Menthons, ebenso die Daten für das aus letzterem regenerierte Keton; $Sdp_{10} = 87^\circ$, Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, gesättigt gegen Kaliumpermanganat, $\alpha_D = -10^\circ$. Ferner wurde ein kombinierter Schmelzpunkt vom Menthonsemicarbazon und dem Semicarbazon vorliegenden Ketons genommen, es trat keine Schmelzpunkterniedrigung ein. Nach diesen Mitteilungen müssen wir annehmen, daß das Citronellal, wie es bei der Oxydation von Citronellol gewonnen wird, infolge der Invertierung durch Chromsäure eine Isomerisation zum Menthon erleidet. Wir haben demnach bei dieser Oxydation einmal eine Invertierung zunächst zum Isopulegol, welches durch die Chromsäure zu Isopulegon $C_{10}H_{18}O$ oxydiert wird, alsdann auch eine direkte Umlagerung des Citronellals $C_{10}H_{18}O$ zum Keton Menthon $C_{10}H_{18}O$; letzteres kann aus dem Isopulegol nur in dem oben angedeuteten Sinne entstehen, daß ein α , β -Glykol gebildet wird, welches sich in bekannter Weise zum Keton umlagert. — In letzter Zeit (Bl. III, 23, 453 und 463) kommt BOUVEAULT auf die Konstitution des Citronellals zurück; er ist der Ansicht, daß das Rhodinal mit Essigsäureanhydrid nicht in Isopulegol, sondern in Menthon übergeht, indem er die Terpinolenmodifikation für Rhodinal annimmt. Nach den obigen Auseinandersetzungen ist jedoch die Umlagerung aus dem Limonentypus ebenfalls denkbar.

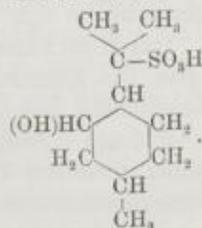
Bei diesen Reaktionen fällt der ganz außerordentlich leichte Ringschluß vom Citronellal aus auf; er ist nur zu erklären, wie ich oben bereits angab, durch die Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Aldehydgruppe, indem sich die Hydroxylgruppe momentan in statu nascendi anlagert, um sich sofort mit einem Wasserstoffatom, welches seinerseits an C_6 gebunden ist, abzuspalten. Daß ein derartiger Grund des leichten Ringschlusses vorhanden sein muß, ergibt sich aus der geringen

Geneigtheit des Alkohols Citronellol $C_{10}H_{20}O$ und des Alkohols Geraniol $C_{15}H_{18}O$ den Ringschluß unter Wasserabspaltung einzugehen; denn Citronellol läßt sich sehr leicht verestern, ebenso Geraniol. Verschieden dagegen von diesen Alkoholen verhält sich der Alkohol Linalool; dieser geht bei Gegenwart von Wasser anlagernden bzw. abspaltenden Mitteln sehr leicht unter Ringschluß in cyclische Terpene über, und zwar nach meinen obigen Ausführungen auch nur deswegen, weil sich an das endständige Kohlenstoffatom eine Hydroxyl- oder Säuregruppe anlagert, welche in diesem statu nascendi Wasserstoff vom Kohlenstoffatom 6 wieder gewinnt und dadurch den Ring schließt, indem gleichzeitig in dem Sechsring Wasser austritt, an welchem die ursprüngliche Hydroxylgruppe des Linalools beteiligt ist. Und schließlich, wenn Geraniol den Ring schließt, so muß es zuerst in Linalool umgewandelt werden, ein Übergang, der sich bekanntlich bewirken läßt. —

Außer der Umlagerung des Citronellals in Isopulegol bewirken die Säuren wie Schwefelsäure usw. eine Reaktion, die mit jener parallel läuft, d. i. die Wasserabspaltung; aus dem Citronellal $C_{10}H_{18}O$ muß hierbei ein

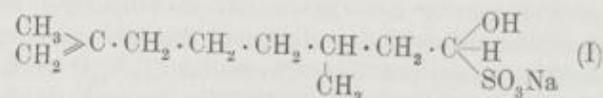
Terpen $C_{10}H_{16}$ entstehen. Diese Reaktion ist verhältnismäßig wenig studiert worden. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Citronellal wird nur angegeben, daß neben dem Isopulegolacetat auch noch niedriger siedende Kohlenwasserstoffe entstehen. DODGE (B. 23, Ref. 176) erhält durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ein zwischen 175 und 178° siedendes Terpen. — WRIGHT (J. 1875, 852) läßt PCl_5 auf Citronellal einwirken und erhält dabei ein Terpen; Sdp. 168—173°. — Über die Konstitution dieser Terpene ist nichts bekannt; aus dem aliphatischen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ könnten unter Wasserabspaltung ein aliphatisches Terpen mit einer Acetylen- und einer doppelten Bindung, außerdem natürlich cyclische Terpene entstehen. —

Die Elemente der Säuren, wie der Schwefelsäure oder schwefligen Säure, reagieren aber auch mit der doppelten Bindung des Citronellals. Freie SO_2 wirkt nach TIEMANN (B. 31, 3305) sehr heftig auf Citronellal ein, so daß schließlich das Ganze ins Sieden gerät. Wenn man die Reaktion mäßigt, indem man Citronellal mit Wasser unterschichtet, so wird es nichtsdestoweniger beinahe vollständig zersetzt, wobei Produkte entstehen, welche in weiten Grenzen sieden; so konnte T. in einem Falle bei 16 mm Druck einen Siedepunkt von 86—180° beobachten. Es läßt sich voraussehen, daß die schweflige Säure hierbei das Citronellal zunächst ebenfalls zum Isopulegol invertiert, sich alsdann anlagert und ev. eine Sulfonsäure des Isopulegols bildet von folgender Konstitution:

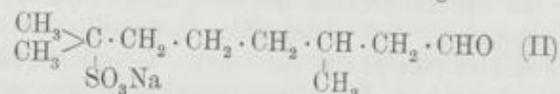


Aus einer derartigen Verbindung könnte sich alsdann wieder schweflige Säure abspalten und bei weiterer Einwirkung der schwefligen Säure auch Wasser, so daß Terpene entstehen, die sich ihrerseits zu polymeren Produkten kondensieren können.

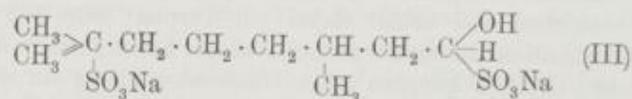
Einwirkungsprodukte der Alkalibisulfitverbindungen auf Citronellal. Nicht nur die Aldehydgruppe, sondern auch die doppelte Bindung kann mit schwefliger Säure und deren Salzen reagieren. Tritt die Aldehydgruppe allein in Reaktion, so erhalten wir die normale kristallinische Bisulfitverbindung; reagiert das Natriumbisulfit mit der doppelten Bindung, so entstehen analoge Einwirkungsprodukte, wie wir sie beim Geraniol, Citronellol usw. kennen gelernt haben; nur müssen in diesem Falle natürlich aldehyd-sulfonsaure Salze resultieren. Schließlich können sowohl die Aldehydgruppe, als auch die doppelte Bindung mit je 1 Mol. Bisulfit in Reaktion treten. Wir erhalten demnach folgende drei Verbindungen:



norm. Bisulfitverbindung



Hydrosulfonsäurederivat des Citronellals



Hydrosulfonsäurederivat der norm. Citronellalbisulfitverbindung
Dihydrosulfonsäurederivat des Citronellals.

I. Die normale Bisulfitverbindung des Citronellals wird nach TIEMANN (B. 31, 3306) erhalten, indem man die käufliche ca. 35%ige Natriumbisulfitlösung durch einen hindurchgesaugten Luftstrom von der überschüssigen schwefligen Säure befreit, oder indem man eine 25%ige Lösung von Natriumsulfit mit 1 Mol. Eisessig auf 1 Mol. Natriumbisulfit in eine von überschüssiger schwefliger Säure freie Natriumbisulfitlösung verwandelt und die eine oder andere dieser Lösungen unter Eiskühlung mit Citronellal schüttelt. Die entstandene kristallinische Bisulfitverbindung löst sich beim Schütteln mit Wasser zu einer klaren, seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Beim gelinden Erwärmen erleidet die Lösung noch keine Zersetzung, dagegen scheidet sich beim Erhitzen bis zum Sieden ein Teil des Citronellals ab. Durch Erwärmen mit Alkalien oder Säuren usw. wird in bekannter Weise das Citronellal regeneriert. Daß diese Verbindung obige Konstitutionsformel I hat, geht aus der Analyse hervor, sowie daraus, daß man die wäßrige Lösung mit Phenylhydrazin und Semicarbazid fällen kann, wobei dieselben Derivate erhalten werden wie aus freiem Citronellal. Weitere Darstellung s. unten.

II. Die Verbindung von der Formel II, in welcher die Aldehydgruppe noch frei ist, wird erhalten, wenn man die Auflösung des dihydrosulfonsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge erwärmt, mit Kohlensäure absättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol ansieht. Aus dieser Verbindung ist das Citronellal nicht, auch beim Kochen nicht, zu regenerieren. Diese Doppelverbindung entsteht auch (vgl. aber unten), wenn man Citronellal mit überschüssiger Natriumsulfitlösung, welcher man die äquivalente Menge Natriumbicarbonat hinzugesetzt hat, schüttelt. Bei dieser Reaktion entsteht vorübergehend die normale Bisulfitverbindung, welche sich aber bei weiterem Schütteln zersetzt. Demnach müssen nach T. die Bedingungen der Reaktion des Natriumbisulfits mit der Aldehydgruppe und der doppelten Bindung des Citronellals nahe aneinander liegen.

III. Das Hydrosulfonsäurederivat der normalen Citronellalbisulfitverbindung wird erhalten, wenn man Bedingungen schafft, unter welchen das Bisulfit sowohl mit der Aldehydgruppe, als auch mit der doppelten Bindung reagiert. TIEMANN fand, daß die Bildung der n-Bisulfitverbindung bei Anwesenheit eines geringen Überschusses einer schwachen Säure leichter vor sich geht, daß hingegen bei Anwesenheit einer kleinen Menge von Natriumsulfit die Anlagerung an die doppelte Bindung begünstigt wird. Die Reaktion des Citronellals mit 2 Mol. Natriumbisulfit findet statt, wenn man entweder die normale Natriumbisulfitverbindung des Citronellals oder auch freies Citronellal mit einer ausreichenden Menge von Natriumbisulfit, dem etwas Natriumsulfit beigemischt ist, erwärmt. Man kann das Salz isolieren, indem man eindampft; es ist äußerst zerfließlich.

Auf Grund dieses Verhaltens des Citronellals gegen Bisulfit hat TIEMANN (B. 32, 812) die oben erwähnte Trennung des Citronellals vom Citral und Methylheptenon durchgeführt. A. a. O. S. 818 führt er an, daß das Citronellal von einer verdünnten Auflösung von Natriumsulfit auch nach Zusatz überschüssigen Natriumbicarbonats nicht angegriffen wird, während Citral unter diesen Bedingungen als labiles citraldihydrosulfonsaures Natrium völlig in Lösung geht (vgl. Citral). Auf Grund dieses Unterschieds kann man Citral zunächst in Lösung bringen, alsdann Citronellal vom Methylheptenon trennen, indem man 350 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ und 62,5 g NaHCO_3 in 1 l Wasser löst und mit dieser Lösung das Gemisch von Citronellal und Methylheptenon schüttelt, wobei sich das normale Citronellalnatriumbisulfit bildet; es sind bei dieser Reaktion demnach Verhältnisse geschaffen, welche die Anlagerung an die Aldehydgruppe begünstigen. — Über das weitere Verhalten des Citronellals zum Bisulfit bzw. das gegensätzliche Verhalten des Citrals zum Bisulfit vgl. die ausführliche Besprechung dieser Beziehungen beim Citral. Die bisher gemachten Mitteilungen lassen die Bildung obiger drei Verbindungen deutlich erkennen.

Bereits DODGE und KREMERS, sowie SCH. u. Co. usw. hatten Bisulfit auf citronellalhaltige Öle einwirken lassen und die normale, kristallinische

Doppelverbindung erhalten. KREMERS (C. 1892, II, 50) erwähnt, daß es ihm nicht gelungen sei, 2 Moleküle Bisulfit mit dem Citronellal in Reaktion zu bringen.

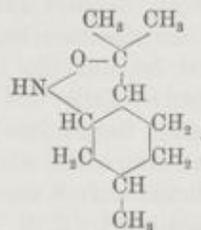
Citronellalbaryumbisulfit $C_{20}H_{38}O_8S_2Ba = (C_{10}H_{18}O)_2Ba(SO_3H)_2$. Die Verbindungen des Citronellals mit sauren schwefligsauren Salzen lassen sich als Sulfonsäuren auffassen; bei den sog. normalen Bisulfitverbindungen der Aldehyde ist die SO_3H -Gruppe an ein C-Atom gebunden, an welches noch eine Hydroxylgruppe gekettet ist, während bei den Anlagerungen an die doppelten Bindungen die SO_3H -Gruppe gewöhnlich mit einem tertiären C-Atom verbunden ist. Die Baryumsalze dieser Säuren sind nun in Wasser verschieden löslich; wird Wasserstoff durch Baryum in der normalen Bisulfitverbindung ersetzt, so zeichnen sich diese Baryumsalze durch Unlöslichkeit aus, während die Baryumsalze der anderen Modifikationen löslicher sind. Auf Grund dieses Verhaltens wollten FLATAU und LABBÉ (Bl. III, 19, 1012) das Citronellal vom Citral trennen, indem sie die normalen Bisulfitverbindungen beider Aldehyde in wäßrige Lösung brachten und mit Baryumchlorid umsetzten; hierbei sollte nur das citronellalhydrosulfonsaure Baryum unlöslich ausfallen, die Doppelverbindung des Citrals hingegen in Lösung bleiben; vgl. auch die Arbeiten von LABBÉ (Bl. III, 21, 77 und 1026). TIEMANN (B. 32, 812) beschäftigte sich ebenfalls mit der Trennung des Citrals vom Citronellal und zeigte, daß, wenn man die normale Citronellalnatriumbisulfitverbindung mit Wasser schüttelt, sie als solche in Lösung geht, daß hingegen die normale Natriumbisulfitverbindung des Citrals sich nur teilweise als solche löst, während ein anderer Teil das Citral wieder abscheidet, der Rest der Doppelverbindung sich löst, indem das freigewordene Bisulfit sich an eine doppelte Bindung des Citrals lagert und die labile Doppelverbindung des Citrals mit 2 Molekülen Bisulfit bildet, welche ebenfalls in Wasser löslich ist, sich aber durch Baryumchlorid nicht fällen läßt. Aus diesem Grunde ist TIEMANN der Meinung, daß nach dem Verfahren LABBÉS zuviel Citronellal erhalten wird, da das als solches in Lösung gegangene Citralbisulfit ebenfalls als unlösliches Baryumsalz abgeschieden wird. Nach seinem Verfahren regeneriert LABBÉ das vermeintliche Citronellal aus dem Baryumniederschlage auf bekannte Weise, ebenso das Citral in der von diesem Baryumniederschlage abfiltrierten wäßrigen Lösung.

Die Baryumbisulfitverbindung des Citronellals stellt ein weißes, in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlösliches Pulver dar.

Von den dreiwertigen Metalloiden reagiert der Stickstoff in seiner Wasserstoffverbindung Ammoniak mit dem Aldehyd Citronellal wie alle anderen Aldehyde unter Bildung von Aldehydammoniak; bei dieser Reaktion treten jedoch leicht Verharzungen ein, so daß kristallinische Derivate schwer zu isolieren sind. Wie auch bei anderen Aldehyden erweisen sich Derivate des Ammoniaks in dieser Hinsicht besser zur Darstellung oder Gewinnung kristallinischer Abkömmlinge des Citronellals,

Pol. im 1 cm-Rohr = + 6° 5', l-Citronellsäure aus Citronellol des Rosenöls, Pol. = - 6° 15', l-Citronellsäure aus Reunion-Geraniumöl, Pol. = - 2° 55'.

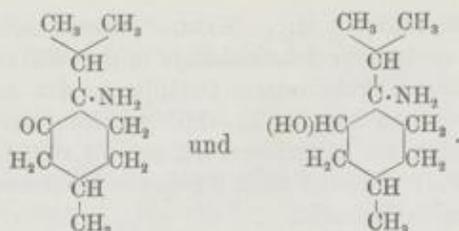
Citronellisoaxazolidin $C_{10}H_{19}ON$ =



Vom Citronellaldoxim leitet sich noch eine andere Reihe von Verbindungen ab, die durch seine Isomerisation entsteht. TIEMANN und KRÜGER (B. 29, 926) behandelten im Jahre 1896 Citronellaldoxim mit mindestens 40%iger Schwefelsäure und ließen die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen; es scheidet sich alsdann beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr das unveränderte Aldoxim ab, sondern durch Alkalien eine Verbindung, deren Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 118° liegt. MAHLA (B. 36, 484) stellte im Jahre 1903 diese Verbindung ebenfalls dar, welche TIEMANN und KRÜGER als Amino-4-Menthon bezeichneten. MAHLA läßt das Citronellaldoxim mit seinem vierfachen Gewicht 49%iger Schwefelsäure unter guter Abkühlung stehen, bis sich nach mehreren Stunden die Lösung zu trüben beginnt. Die saure Lösung wird zuerst ausgeäthert, alsdann die Base mit Alkali abgeschieden; Sdp.₁₄ = 122—123°. SEMMLER und ROEVER (vgl. Diss. ROEVER, Greifswald 1905) vergrößern die Ausbeute, indem sie 10 g Citronellaldoxim mit 33 g Alkohol und 27 g konz. Salzsäure zusammenbringen, die Lösung ca. 45 Sek. lang im Sieden erhalten, abkühlen und mit Wasser versetzen. MAHLA gibt als Polarisation an: - 3° im 10 cm-Rohr; S. und R. finden - 15° 30'; Volumgewicht nach MAHLA $d = 0,9736$, $n_D = 1,47877$, M. R. = 49,20, ber. für $C_{10}H_{19}ON$ = 49,45. S. und R. finden: M. R. ber. für $C_{10}H_{19}NO$ = 49,31 ohne doppelte Bindung, so daß demnach die MAHLASche Zahl 49,45 durch Annahme einer abweichenden Atomrefraktion für Stickstoff entstanden sein muß. Hiernach enthält die durch Invertierung aus dem Citronellaldoxim erhaltene Base keine doppelte Bindung. Von Derivaten stellten TIEMANN und KRÜGER ein

Reduktionsprodukt, Amino-4-Menthol $C_{10}H_{21}ON$, her, Sdp.₁₂ = 125°, indem sie die Base $C_{10}H_{19}ON$ in 20%iger Essigsäure mit Eisenfeile versetzten und die Reaktion schließlich auf dem Wasserbade beendeten.

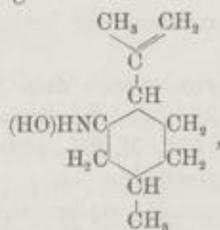
Acetat $C_{12}H_{25}O_3N = C_{10}H_{21}ONC_2H_4O_2$; es wird erhalten, wenn man eine Benzollösung der hydrierten Base (1 Mol.) mit etwas weniger als 1 Mol. Eisessig versetzt und mit Ligroin fällt; Smp. 137°. T. und K. geben mit allem Vorbehalt folgende beiden Formeln für die Keto- und Alkoholbase



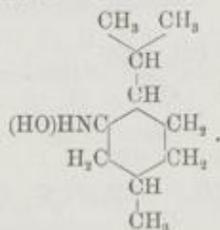
Sie fassen die Umwandlung des Citronellaldoxims analog jener des Kampferoxims auf, welches sich in die Base Isoaminokampfer invertieren läßt.

MAHLA stellt von der Base zunächst das

Platindoppelsalz $(C_{10}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ her. Er konstatiert ferner, daß Kaliumpermanganat durch die Base augenblicklich entfärbt wird, daß ebenso gelbes Quecksilberoxyd, ammoniakalische Silberlösung, ja sogar FEHLINGSche Lösung beim gelinden Erwärmen reduziert werden. Er sieht demnach die neue Base als Oxamin an und bezeichnet sie als $\Delta^{8(9)}$ -Oxamino-(3)-Menthen von folgender Konstitution



während die von TIEMANN und KRÜGER durch Reduktion erhaltene, um 2 Wasserstoffatome reichere Base ein Oxamino-(3)-Hexahydro-p-Cymol sein soll von folgender Konstitution:



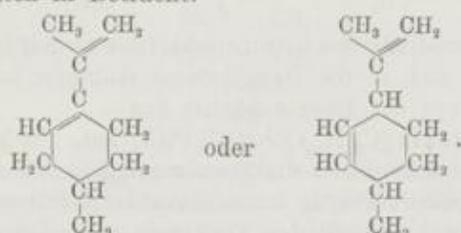
Über die Eigenschaften der durch Invertierung entstandenen Base $C_{10}H_{19}ON$ gibt MAHLA an, daß es ein

Oxalat $(C_{10}H_{20}ON)_2C_2O_4$ bilde beim Mischen eines Moleküls Oxalsäure mit 2 Mol. des Oxaminomenthens, Smp. 136° .

Benzoyl-Oxamino-Menthen $C_{17}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19}ONC_6H_5CO$. 3,4 g Base und 3 g Pyridin läßt man mit 2,8 g Benzoylchlorid 24 Stunden stehen, aus verdünntem Alkohol (2 : 1) wird umkristallisiert; Smp. 63° .

Nitroso-Oxamino-Menthen $C_{10}H_{19}O_2N_2 = C_{10}H_{19}ONNO$. Durch Versetzen einer konz. wäßrigen Lösung des oxalsäuren Oxamino-Menthens mit einer gesättigten Auflösung von Natriumnitrit erhalten; ziemlich stabile Verbindung, Smp. 52° .

Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈. MAHLA zersetzt das Nitroso-Oxaminomenthen mit stark verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, dabei entweicht Stickstoffoxydul. Durch fraktionierte Destillation des sich abscheidenden Öles wird ein Anteil vom Sdp.₉ = 75—80° erhalten, der ev. durch Destillation über etwas Natrium zu reinigen ist, $n_D = 1,49824$, $d = 0,8491$, Pol. im 10 cm-Rohr + 8,40. MAHLA zieht für diesen Kohlenwasserstoff folgende beide Möglichkeiten in Betracht:

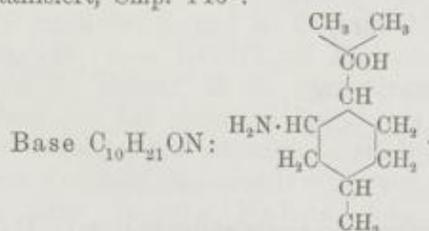


Der Kohlenwasserstoff ist ungesättigt, zeigt kräftigen Geruch nach Anis oder Fenchel, metallisches Kalium löst sich ohne Gasentwicklung in ihm auf. Außer diesem Kohlenwasserstoff bildet sich bei der erwähnten Reaktion wahrscheinlich der

Alkohol C₁₀H₂₀O; er wurde nach dem Phtalsäureanhydridverfahren abgetrennt, Sdp.₁₀ = 119—125°, da die Substanz nicht ganz einheitlich ist; $d_{20} = 0,910402$, $n_D = 1,46702$, M.R. = 48,04, ber. für C₁₀H₂₀O = 47,55; optisch inaktiv, Geruch terpineolartig. —

SEMMLER und ROEVER (a. a. O.) stellen aus der durch Invertierung des Citronellaldoxims gewonnenen Base C₁₀H₁₉ON dar das

Benzolsulfamin C₁₀H₂₃O₃SN = C₁₀H₁₉ON · C₆H₅SO₂, indem sie 2—3 g Base mit überschüssiger konz. Kalilauge und ca. 3—4 g Benzolsulfochlorid einige Minuten unter guter Kühlung schütteln; aus warmem Äther umkristallisiert, Smp. 146°.



Diese Base hatten bereits TIEMANN und KRÜGER durch Reduktion mit Eisessig und Eisenfeilspänen erhalten. Sie wurde nunmehr dargestellt aus dem Citronellaldoxim durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol; Sdp.₁₀ = 133—135°, $d_{20} = 0,9412$, $n_D = 1,470$. Als Derivate der Base wurden gewonnen außer dem von T. und K. erhaltenen Acetat das Oxalat C₂₂H₄₄O₆N₂ = (C₁₀H₂₁ON)₂(CO₂H)₂; 5 g Base in wenig Äther + 1 g entwässerter Oxalsäure in Äther, Smp. gegen 285°.

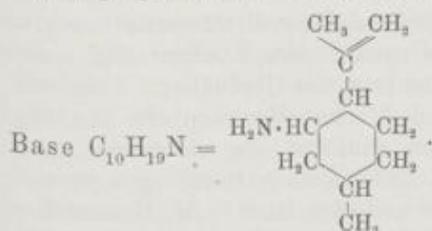
Carbamat C₂₁H₄₃O₄N₂ = (C₁₀H₂₁ON)₂CO₂; wurde dargestellt durch Einleiten von trockner CO₂ in eine absolut ätherische Lösung der Base; Smp. 106° unter CO₂-Entwicklung.

Phenylthioharnstoff C₁₇H₂₀ON₂S = $\begin{matrix} \text{NHC}_{10}\text{H}_{19}\text{O} \\ \text{CS} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$; wurde erhalten

durch tropfenweises Zufügen von 1,6 g Phenylsenföl zu 2 g der Base, welche in 2 g Benzol gelöst war; das Gemisch erstarrte alsbald. Aus Benzol umkristallisiert feine weiße Nadelchen vom Smp. 154°.

Benzolsulfamin C₁₆H₂₅NO₃S = C₁₀H₂₀ONC₆H₅SO₂. 3 g reduzierte Base mit 10 ccm konz. Kalilauge und 4,5 g Benzolsulfochlorid gemischt und gut durchgeschüttelt. Das sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde ans Äther umkristallisiert; bei 138° schmelzende Blättchen, die sich in Kalilauge, auch in konzentrierter, nicht lösten.

Benzoylverbindung C₁₇H₂₅O₂N = C₁₀H₂₀NOC₆H₅CO. Nach SCHOTTENBAUMANN 2 g der Base C₁₀H₂₁NO mit 2 g Benzoylchlorid und einigen ccm Kalilauge geschüttelt; schöne weiße Nadelchen vom Smp. 164°.



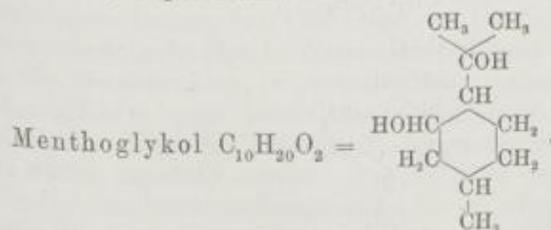
Wird aus der Base C₁₀H₂₁ON erhalten, wenn 5 g derselben mit 10 g konz. Salzsäure ca. 5 Minuten in starkem Sieden erhalten werden; alsdann wird in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Sdp.₁₉ = 110 bis 112°, d₂₀ = 0,888, n_D = 1,4769, M.R. = 48,71, ber. für C₁₀H₁₉N Γ = 49,14, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Von dieser Base wurden einige Derivate dargestellt:

Phenylthioharnstoff C₁₇H₂₄N₂S = C₁₀H₁₉NC₆H₅NCS. Aus Benzol umkristallisiert feine weiße Nadeln vom Smp. 158°.

Oxalat C₂₂H₄₀O₄N₂ = (C₁₀H₂₀N)₂(CO₂)₂; durch Vermischen der ätherischen Lösung der Komponenten erhalten, weiße Nadelchen vom Smp. 173–174°.

Chlorplatinat C₂₀H₄₀N₂PtCl₆ = (C₁₀H₁₇NH₂)₂H₂PtCl₆, Smp. 185° unscharf, bei 203° tritt Zersetzung ein.

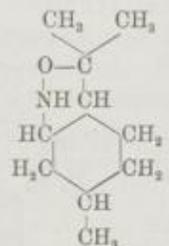
Pikrat; Smp. unscharf bei 176°.



Durch Diazotierung der Base C₁₀H₂₁ON entsteht ein Öl, dessen Sdp. bei 15 mm Druck zwischen 146 und 150° liegt. Aus diesem Glykol wurde

durch Wasserabspaltung Isopulegol $C_{10}H_{18}O$ erhalten, welches unter 13 mm Druck bei $93-95^{\circ}$ siedete. Mit Chromsäure oxydiert, entstand aus diesem Isopulegol Isopulegon $C_{10}H_{16}O$, charakterisiert durch das Semicarbazon.

Konstitution der durch Invertierung aus Citronellaldoxim entstandenen isomeren Base. Die Entdecker dieser Base, TREMANN und KRÜGER, gewannen sie durch Behandlung des Citronellaldoxims mit hochprozentiger Schwefelsäure; das Reaktionsprodukt unterscheidet sich wesentlich vom Ausgangsmaterial, es zeigt nicht mehr die Eigenschaften eines Aldoxims, sondern ist eine ausgesprochene Base, wie schon T. und KR. erkannten. Dieser Base kommen, wie MAHLA nachwies, sehr stark reduzierende Eigenschaften zu, so daß wir annehmen müssen, daß leicht oxydabler Wasserstoff vorhanden ist. Derartige Eigenschaften zeigen z. B. die Oxamine, wie sie durch Anlagerung von Hydroxylamin an α, β -ungesättigte Ketone erhalten werden können. Würde eine derartige Konstitution in dieser Base vorliegen, so müßte sie ihrer Bruttoformel nach einfach ungesättigt oder bicyklisch sein. Gegen erstere Konfiguration spricht die Molekularrefraktion sowie das Ergebnis der Reduktion, denn wir sind nicht imstande durch Natrium und Alkohol eine doppelte Bindung, wie sie z. B. MAHLA für das Oxamin annimmt, zu reduzieren, vor allen Dingen müßte aber bei dieser Reduktion die Oxaminogruppe viel eher zur Aminogruppe reduziert werden und eine Base $C_{10}H_{19}N$ entstehen, was aber nicht der Fall ist. Demnach bleibt nur übrig anzunehmen, daß wir es mit einem bicyklischen System zu tun haben. Da nun bei der Reduktion aus dieser Base $C_{10}H_{19}ON$ eine Base $C_{10}H_{21}ON$ entsteht, so muß hierbei ein Ring gesprengt worden sein; diese Sprengung kann aber nicht zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff stattgefunden haben, da es sich um eine Reduktion mit Natrium und Alkohol handelt, vor allen Dingen aber deswegen nicht, weil wir alsdann OH an Kohlenstoff gebunden annehmen müßten, in diesem Falle aber die Base $C_{10}H_{19}ON$ wiederum keine reduzierenden Eigenschaften haben dürfte. Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, daß das Sauerstoffatom an der Ringbildung beteiligt ist, dieses selbst muß aber seinerseits mit N verbunden sein, da die Base sonst keine reduzierenden Eigenschaften haben könnte. Allen diesen Anforderungen wird entsprochen, wenn wir die Natur dieser Base $C_{10}H_{19}ON$ als Isoxazolidin von folgender Konstitution annehmen:



Eine derartige Base wäre sekundär, womit ihr Verhalten gegen Benzolsulfochlorid übereinstimmt; sie müßte auch leicht oxydiert und reduziert werden,

vor allen Dingen würde sich aus dieser Konstitution die Bildung einer Base $C_{10}H_{21}NO$, deren Konstitution oben angegeben wurde, erklären, indem sich einfach 2 Wasserstoffatome an O und N unter Ringsprengung anlagerten. Auch die Bildung eines Benzylesters sowie einer Nitrosoverbindung ist aus dieser Formel verständlich; auch die Zersetzung durch Schwefelsäure unter N_2O - und H_2O -Abspaltung läßt sich erklären, wobei gleichzeitig die Bildung eines Terpens $C_{10}H_{16}$ erfolgen muß. —

Durch Oxydation des Citronellols, wie es sich im Rosenöl bzw. in Pelargoniumölen findet, welches letztere BARBIER als Rhodinol bezeichnete, erhielt dieser Forscher (C. r. 122, 673) einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, den er Rhodinal nannte, und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp.₁₀ = 147°, der er den Namen Rhodinsäure gab; auch das Oxim des Aldehyds, das Nitril usw. sind identisch mit den entsprechenden Citronellalverbindungen; bei der Besprechung der Konstitution des Citronellals wird erörtert werden, ob vielleicht stereoisomere Citronellale (Terpinolen- bzw. Limonenmodifikation) vorliegen. Alle Oxydationsergebnisse, welche BARBIER bei der Oxydation des Rhodinols vor 1896 feststellte, wo er demselben die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ gab, also zweifellos ein Gemisch von Geraniol mit Citronellol vorlag, sind beim Geraniol erwähnt worden; bei der Oxydation entsteht ein Gemisch von Citral und Citronellal, demnach müssen auch die Derivate dieses Rhodinols, wie Oxim, Nitril usw., Gemenge gewesen sein. —

Phenylhydrazon des Citronellals $C_{10}H_{24}N_2 = C_{10}H_{18} : NNHC_6H_5$. Auch mit dem Ammoniakabkömmling Phenylhydrazin tritt das Citronellal in Wechselwirkung, wie DODGE (B. 23, Ref. 176) zuerst feststellte, indem er konstatiert, daß es sich leicht unter starker Erwärmung mit Phenylhydrazin verbindet, wobei eine halbflüssige Masse einer nicht isolierbaren unbeständigen Verbindung entsteht. TIEMANN (B. 31, 3307) stellt ebenfalls ein Kondensationsprodukt aus Phenylhydrazin und Citronellal dar, indem er die wäßrige Lösung der normalen kristallinischen Bisulfidverbindung mit essigsäurem Phenylhydrazin fällt: es entsteht hierbei das ölige Phenylhydrazon des Citronellals.

Citronellalsemicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$. Während das Oxim und Phenylhydrazon ölige Verbindungen sind und sich aus diesem Grunde wenig zur Identifizierung des Citronellals eignen, ist für diesen Zweck das Semicarbazon besser verwendbar. TIEMANN und SCHMIDT (B. 30, 34) stellten es 1897 dar, indem sie zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Citronellal im Überschuß eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung hinzufügten. Es schied sich das Semicarbazon in quantitativer Ausbeute ab. Gereinigt kann es durch Fällen einer konz. Lösung in Chloroform mit Ligroin werden; Smp. 82,5°. Versuche über die Bildung etwaiger Isomeren sind hierbei nicht weiter angestellt worden. A. a. O. S. 36 oxydieren T. und SCHM. das Citronellol aus Reunion-Geraniumöl. Sie erhielten dabei ein d-Citronellal, welches ein Semicarbazon lieferte, dessen Schmelzpunkt sich bis auf 96° steigern ließ; sie sind der Ansicht, daß der Schmelzpunkt des razemischen Citronellalsemicarbazons bei dieser Temperatur liegt. — Das Semicarbazon

des Citronellals erhielt TIEMANN auch, als er die normale, kristallinische Bisulfitverbindung des Citronellals in Wasser löste und mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat fällte. Es entsteht hierbei in nahezu quantitativer Ausbeute ein in Blättchen kristallisierendes und bei 84° schmelzendes Semicarbazon des Citronellals; ll. in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol.

Thiosemicarbazon des Citronellals $C_{11}H_{21}N_3S = C_{10}H_{18} : NNHCSNH_2$. NEUBERG und NEIMANN (B. 35, 2053) gewinnen diese Verbindung, indem sie äquivalente Mengen der Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung vereinigen und nach dreitägigem Stehen auf dem Wasserbade eindampfen; es resultiert eine halb feste Masse. Zur Reinigung wird in heißem Ligroin gelöst, nach einigen Tagen entsteht ein körniger Niederschlag; aus Alkohol umkristallisiert bilden sich undeutliche Kristalle vom Smp. 54—55°.

Kondensationsprodukt des Citronellals mit 1,5-naphtylaminsulfosaurem Baryum ($C_{10}H_{18} : NC_{10}H_6SO_3$)₂Ba. v. HEYDEN (C. 1901, II, 903) erhält diese Verbindung, indem das Öl von *Euc. mac. var. citr.* mit 1,5-naphtylaminsulfosaurem Baryum verkuppelt wird; es entsteht hierbei eine grünlich gefärbte Kristallmasse. —

Das Verhalten des Citronellals gegen salpetrige Säure und Salpetersäure zeigt sich fast ausschließlich in Oxydationsreaktionen. Phosphorsäure bewirkt genau so wie Schwefelsäure Invertierungen. P_2O_5 hat DODGE (B. 23, Ref. 176) mit Citronellal in Reaktion gebracht, dabei ein Terpen vom Sdp. 175—178° erhalten; außerdem entsteht bei Gegenwart von etwas Wasser die

Citronellalphosphorsäure, nach DODGE wahrscheinlich von der Formel $C_9H_{17}CH \begin{matrix} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ < & & > \\ O \end{matrix} PO \cdot OH$ (Am. 12, 553 und C. 1891, I, 88). 5 g P_2O_5

werden mit 20 ccm Benzol übergossen, dazu 31 ccm mit Wasser gesättigter Äther gegeben. Wenn die Bildung von HPO_3 aufgehört hat, wird die Flüssigkeit abgegossen, auf den Rückstand läßt man 20 g Citronellöl tropfen und bei 70° einige Stunden stehen. Alsdann wird mit Soda übersättigt, das überschüssige Öl entfernt und die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Durch Ansäuern mit HCl erhält man die Citronellalphosphorsäure, quadratische Tafeln, in Wasser wenig löslich, in Alkohol ll., durch heiße Alkalilösung leicht zersetzlich, in Gegenwart wäßriger Säuren ziemlich beständig; einbasische Säure, welche gut kristallisierende Salze liefert; sie ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. — Zur Konstitution ist zu bemerken, daß die Aldehydgruppe in Wechselwirkung getreten sein muß, da ihre Reaktionen verschwunden sind; wir dürften es auch hier nach meiner Meinung ev. mit einem Ringschluß zu tun haben, indem der saure Ester des Isopulegols entstanden ist. —

Das Verhalten des Citronellals gegen organische Säuren bzw. Säureanhydride ist gelegentlich der Einwirkung anorganischer Säuren, wobei Wasseranlagerung und -abspaltung eine Rolle spielen, näher erörtert worden.

Citronellaldimethylacetal $C_{12}H_{24}O_2 = C_{10}H_{18} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$. HARRIES

(B. 33, 857) stellte diese Verbindung dar, indem er einerseits Citronellal 8 Tage lang mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure stehen ließ, Ausbeute 56% der Theorie, $\text{Sdp.}_{12-13} = 108-112^\circ$, anderseits, indem er Citronellal mit salzsaurem Formimidoäther ebenfalls 8 Tage sich selbst überließ, Ausbeute 81% der Theorie, $\text{Sdp.}_{12-13} = 108-112^\circ$. Sdp. des fraktionierten Acetals bei 12—13 mm = 110—112°, $d_{11.5} = 0,885$; es erweist sich gegen Brom und Bromwasserstoff als ungesättigt. — Auf analoge Weise wurde auch das

Citronellaldiäthylacetal $C_{14}H_{28}O_2 = C_{10}H_{18} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ gewonnen. —

In der nächsten Arbeit (B. 34, 1498) berichten HARRIES und SCHAUWECKER über die Oxydation des Citronellaldimethylacetals mit Kaliumpermanganat; sie erhalten das

Dimethylacetal der 3-Methylhexanal(1)-Säure(6) = $C_9H_{18}O_4$
 $= \text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. Je 10 g Acetal werden unter

gutem Schütteln mit 20 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser oxydiert, schwach gelbliche Flüssigkeit, $\text{Sdp.}_{7-8} = 149-152^\circ$.

3-Methylhexanal(1)-Säure(6) = $C_7H_{12}O_3 = \text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure). Läßt man das

Acetal dieser Säure mit einigen Tropfen Salzsäure 24 Stunden lang stehen, so findet Verseifung statt. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, $\text{Sdp.}_{12} = 153-155^\circ$, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, rötet fuchsin-schweflige Säure und reduziert FEHLING'sche Lösung beim längeren Kochen; $d_{10} = 1,0959$. Oxydiert sich an der Luft zu β -Methyladipinsäure vom $\text{Smp. } 85^\circ$. Das Silbersalz ist ein mikrokristallinisches, weißes Pulver. Das Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = C_7H_{12}O_2 \cdot \text{NNHCONH}_2$, aus dem Säurealdehyd in wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat erhalten, fällt momentan aus, $\text{Smp. } 156-157^\circ$. — Außerdem wird bei der Oxydation des Citronellalacetals erhalten ein

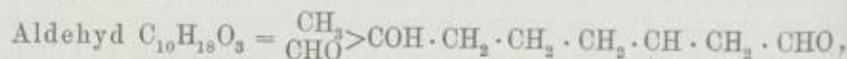
Glykol $C_{12}H_{25}O_4 = C_{10}H_{17}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2$, indem an die doppelte Bindung zwei Hydroxylgruppen angelagert werden. B. 34, 2987 erfolgen über dieses Glykol weitere Angaben: $\text{Sdp.}_9 = 151-153^\circ$, $d_{11} = 1,0053$; reduziert FEHLING'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Löst man dieses Acetal in Wasser und kocht mit einem Tropfen Salzsäure auf, so scheidet sich der freie

Dioxyaldehyd $C_{10}H_{20}O_3 = \text{CH}_2\text{OH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2$

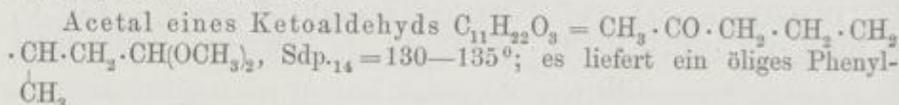
$\cdot \text{CHO}$ ab, $\text{Sdp.}_{22-24} = 158-162^\circ$; er riecht stechend und reduziert FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen.

Wird das Dihydroxycitronellaldimethylacetal nicht mit Kaliumpermanganat, sondern mit Chromsäure oxydiert, so erhält man je nach der An-

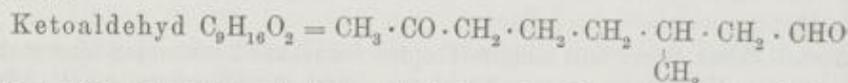
wendung von 1 oder 3 Atomen Sauerstoff weniger weit oder stärker oxydierte Abbauprodukte. Nimmt man die Oxydation mit 1 Atom Sauerstoff vor, so erhält man den



Sdp.₁₀ = 138—140°, dickes farbloses Öl, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, reduziert FEHLING'sche Lösung stark, rötet fuchsinschweflige Säure. Das Phenylhydrazon und p-Bromphenylhydrazon dieses Aldehyds bilden dicke Öle, die ebenso wenig wie das sich sofort bildende Semicarbazon bisher kristallinisch erhalten werden konnten. — Diese sämtlichen Oxydationsprodukte mit Bichromat enthalten meistens die Acetalgruppe nicht mehr, da diese durch die Säure bald verseift wird. — Oxydiert man weitergehend mit Chromsäure, so erhält man das



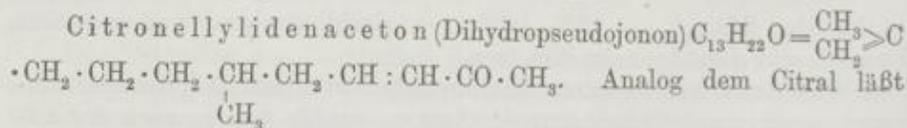
hydrazon, rötet fuchsinschweflige Säure erst nach einigem Stehen, reduziert FEHLING'sche Lösung ebenfalls nicht direkt, aber stark nach dem Verseifen mit einem Tropfen Salzsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung, wobei der



gebildet wird; derselbe entsteht natürlich auch während der Oxydation mit mehr Chromsäure. Sdp.₁₆₋₁₇ = 115—118°; gelbliches dickes Öl, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser unlöslich, mit Wasserdampf flüchtig, riecht stechend bittermandelartig, gibt Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure und FEHLING'scher Lösung; bildet öliges Phenylhydrazon und p-Bromphenylhydrazon, dagegen in Blättern kristallisierendes Semicarbazon vom Smp. 244—245°. —

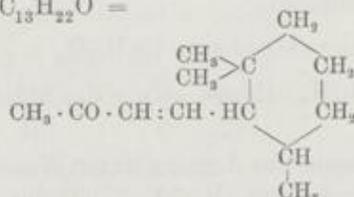
Wir haben in der Oxydation des Citronellaldimethylacetals mit Kaliumpermanganat zum Dihydroxycitronellaldimethylacetal, sodann in der weiteren Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäure zu dem Methylketoacetal bzw. Methylketoaldehyd einen allmählichen Abbau des Citronellalmoleküls. Bei der Erörterung der Konstitution des Citronellals wird diesen so erhaltenen Oxydationsprodukten Rechnung getragen werden. —

Außer diesen soeben besprochenen Acetalen, welche sich als Additionsprodukte von Alkyläthern an den Aldehyd Citronellal auffassen lassen, ist dieses Molekül auch mit Ketonen in Reaktion zu bringen, namentlich ist das Verhalten gegen Aceton studiert worden.



sich das Citronellal mit Aceton kondensieren, wenn man beide Komponenten mit verd. Alkalien oder alkalischen Erden usw. schüttelt. Sdp.₂₁ = 153—156° (HAARMANN und REIMER, B. 27, Ref. 768, D. R. P. 75128 und Zusatz z. Pat. 73089). Mit diesem Dihydropseudojonon läßt sich durch Invertieren analog der Umsetzung beim Pseudojonon die Umwandlung in eine cyclische Verbindung vornehmen, wenn man das Dihydropseudojonon selbst oder seine Ammoniakabkömmlinge, wie Oxim, Phenylhydrazon usw., mit hochprozentigen Säuren behandelt; auf diese Weise wird das

Dihydrojonon C₁₃H₂₂O =

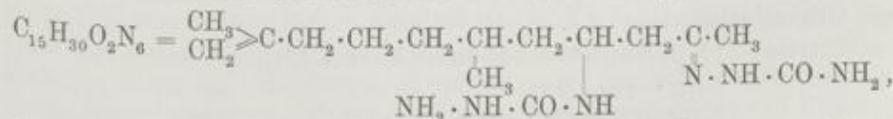


erhalten; Sdp._{23.5} = 136°, zeigt frischen Blumengeruch. —

Kondensationsversuche mit Citronellal stellte RUPE an, um den Einfluß eintretender Gruppen auf das Drehungsvermögen des Citronellals zu ermitteln. Dabei hat sich ergeben, daß durch den Eintritt einer doppelten Bindung in eine der vier Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms die ursprüngliche Rechtsdrehung des Aldehyds in eine Linksdrehung umschlägt; und zwar erzeugt die Kombination der doppelten Bindung mit der Carboxylgruppe eine starke, die mit der Carbonylgruppe eine weniger starke Linksdrehung.

RUPE und LOTZ (B. 36, 2796) beschäftigen sich im Jahre 1903 ebenfalls mit dem Citronellylidenaceton; sie gewinnen es, indem sie 20 g Citronellal mit 30 g Aceton und 150 ccm einer 1%igen Natronlauge 12—15 Stunden schütteln. Ausbeute schlecht, denn ca. 30% des Aldehyds usw. werden zurückgewonnen; Sdp.₁₄ = 142—144,5 (F. i. D.), farblose, leicht bewegliche, im Geruch an Citronellal erinnernde Flüssigkeit, $d_4^{20} = 0,8737$, $\alpha_D = -2,36^\circ$, $[\alpha]_D = -2,70^\circ$. Aus diesem Keton wird versucht, das Semicarbazon darzustellen; läßt man das Keton mit einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in wäßriger Lösung stehen, so gewinnt man nur schmierige Produkte; werden jedoch mehr als zwei Moleküle Semicarbazidchlorhydrat usw. angewendet, so erhält man das

Semicarbazid-Semicarbazon des Citronellylidenacetons



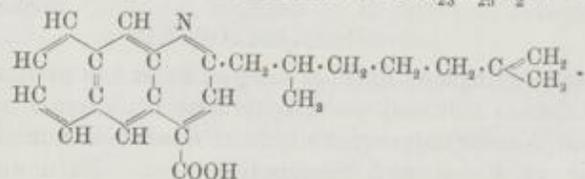
Smp. 167°; weitere Angaben darüber bringen RUPE und SCHLOCHOFF (B. 36, 4377). Die Substanz läßt sich aus Alkohol umkristallisieren, wird auch von viel kochendem Wasser aufgenommen; beim Erwärmen mit verd. Salzsäure tritt Spaltung in Keton und Semicarbazid ein. Nach diesem ganzen

Verhalten müssen wir annehmen, daß einmal das Semicarbazid in normaler Weise mit der Aldehydgruppe reagiert, daß sich dagegen das zweite Mal ein Molekül Semicarbazid an die doppelte Bindung angelagert hat, welche der CO-Gruppe benachbart steht, so daß wir hier ein ähnliches Verhalten haben wie bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf α , β -ungesättigte Ketone. Aus weiteren Versuchen, die diese Forscher an anderen α , β -ungesättigten Ketonen angestellt haben, muß man jedoch folgern, daß nur dann eine Anlagerung an solche doppelte Bindung stattfindet, wenn sich keine Phenyl-Gruppe usw. oder eine andere doppelte Bindung in der Nähe befindet.

Citronellylidenessigsäure $C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Genau so wie die Aldehydgruppe des Citro-

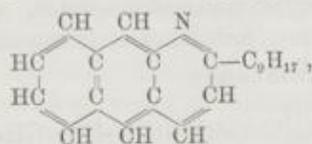
nellals mit der CH_3 -Gruppe des Acetons unter Wasserabspaltung reagiert, läßt sich nach Rupp und Lotz (B. 36, 2798) das Citronellal auch mit Malonsäure kondensieren. 50 g Citronellal, 53 g Malonsäure und 50 g Pyridin werden 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann wird mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende Öl auf eisgekühlte verd. Schwefelsäure gegossen und mit Äther aufgenommen. — Sdp.₄ = 175,5 bis 177,5° (F. i. D.), farb- und geruchloses Öl, $d_4^{20} = 0,9326$, $\alpha_D = -6,06^\circ$, $[\alpha]_D = -6,39^\circ$. Dargestellt Ag-, Ni- und Co-Salze in fester Form. Der Methylester der Citronellylidenessigsäure = $C_{13}H_{22}O_2$, dargestellt aus dem Ag-Salz und Jodmethyl in Methylalkohol im Rohr bei 100°, Sdp.₁₄ = 135—137° (F. i. D.), ist in alkoholischer Lösung linksdrehend, $[\alpha]_D = -9,56^\circ$. Mit wäßriger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure konnten das Monohydrobromid und das Dihydrobromid der Citronellylidenessigsäure erhalten werden; kocht man diese letztere mit alkoholischer Kalilauge, so wird alles Brom herausgenommen, wobei hauptsächlich eine Säure vom Sdp.₁₅ = 184—188° entsteht. Auch wurde versucht, das Dihydrobromid mit Eisessig und Zinkstaub zu reduzieren. — Dieselbe Säure, die aus dem Dihydrobromid durch alkoholische Kalilauge entsteht, scheint sich auch zu bilden, wenn man die Citronellylidenessigsäure mit Schwefelsäure zu invertieren versucht; Sdp.₁₄ = 179—187°, sie siedet demnach ca. 6° höher als das Ausgangsmaterial. Versucht man sie mit konz. Schwefelsäure zu invertieren, so scheinen zwei isomere Säuren zu entstehen. Diese letzteren dürfte man auch erhalten, wenn Citronellylidenessigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure esterifiziert wird (vgl. Originalarbeit). —

Citronellyl- β -Naphthocinchoninsäure $C_{23}H_{25}O_2N =$



DOEBNER (B. 27, 2024) stellte im Jahre 1894 diese Säure im Anschluß an die analog aus dem Citral erhaltene Verbindung dar, indem er z. B. 100 g des Citronellöls (Fraktion 180—240°) mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β -Naphtylamin, in absolutem Alkohol gelöst, 3 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzte; die ausgeschiedene Säure wurde aus einer Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure umkristallisiert, Smp. 225°. Das Silbersalz ist ein weißes, schwer lösliches Pulver. Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt wird Kohlensäure abgespalten und es entsteht das

Citronellyl- β -Naphtochinolin $C_{22}H_{25}N =$

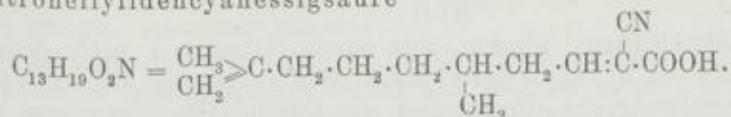


in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 53° kristallisierende Base; ihr Platinsalz $(C_{22}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$ bildet gelbe Blättchen.

Vermittelst dieser Naphtocinchoninsäure konnte DOEBNER nicht nur im Citronellöl, sondern auch in anderen Ölen das Citronellal neben dem Citral, dessen Naphtocinchoninsäure bei 197—200° schmilzt, nachweisen.

Die Aldehydgruppe des Citronellals läßt sich noch mit andern Molekülen kondensieren, die ebenfalls zwei Wasserstoffatome enthalten, welche leicht austreten können; ein unter diesen Umständen entstehendes Kondensationsprodukt ist die

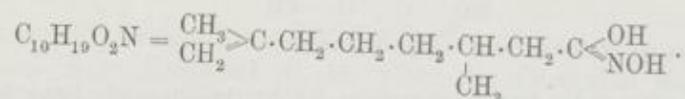
Citronellylidencyanessigsäure



TIEMANN (B. 32, 824) stellte im Jahre 1899 diese Verbindung analog jener aus Citral dar, indem er 5 g Citronellal mit einer Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure und 2 g Natriumhydrat in 20 g Wasser unter Kühlung schüttelte; die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, alsdann angesäuert und abermals ausgeäthert; der Rückstand stellte die Rohsäure dar. Aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert bildet sie bei 137—138° schmelzende tafelförmige Kristalle, ist weniger sauer als die entsprechende Citralverbindung. Charakteristisch für die Citronellylidencyanessigsäure ist ihr Natriumsalz, schwer löslich, scheidet sich in Kristallen ab, wenn man die unter Erwärmen erhaltene Lösung dieser Säure in nicht zu verdünnter Sodalösung erkalten läßt; die Citrylidencyanessigsäure bleibt hierbei in Lösung. Beide Säuren verhalten sich gegen Chlorcalcium, Kupferacetat und Beisalze in Lösungen gleich, indem sie Fällungen hervorrufen. Der qualitative Nachweis von Citral in Form der bei 122° schmelzenden Citrylidencyanessigsäure kann auch bei Anwesenheit geringer Mengen von Citronellal geführt werden, da aus Benzol und Ligroin die erstere zuerst auskristallisiert.

Citronellylidenbisacetessigester. KNOEVENAGEL (B. 35, 392) stellt im Jahre 1902 Versuche über die Acetessigesterreihe an, um die Ketonspaltung zu untersuchen. Er zog auch den Citryliden- und Citronellylidenbisacetessigester in den Kreis seiner Untersuchungen und fand, daß sie durch verdünnte Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden, und selbst mit den konzentriertesten (80% igen wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen) Alkalien fast ausschließlich Ketonspaltung erleiden, und zwar der Citronellylidenbisacetessigester zu 90% der Theorie. Es verhalten sich demnach diese beiden letzteren Bisacetessigester anders wie die der Regel entsprechenden Benzylidenbisacetessigester, p-Methylbenzylidenbisacetessigester und Furfurylidenbisacetessigester, welche mit verdünnten Alkalien vorwiegend Ketone, mit konzentrierten Alkalien Säuren liefern.

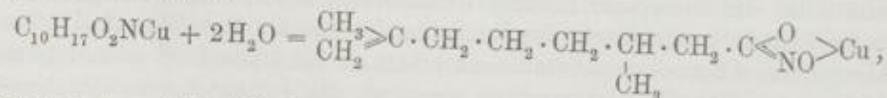
Citronellalhydroxamsäure



VELARDI (G. 34, II, 66) wendet die von RIMINI und ANGELI angegebene Aldehydreaktion auch auf ungesättigte Aldehyde an. Nach dieser Reaktion bilden die Aldehyde mit freiwerdendem Nitroxyl NOH die Hydroxamsäuren; er findet jedoch, daß ungesättigte Aldehyde nicht quantitativ nach dieser Regel reagieren, sondern daß das Nitroxyl auch auf die doppelten Bindungen einwirkt. Zum qualitativen Nachweis von Aldehyden erhitzt er wenige Tropfen des betreffenden ätherischen Öles mit einer Spur der Benzol-

sulfohydroxamsäure $C_6H_5S \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \\ NOH \end{array}$ und alkoholischem Kali, verdünnt nach

dem Abkühlen mit Wasser, fügt etwas Äther und nach dem Neutralisieren mit HCl Eisenchlorid hinzu: Rotfärbung zeigt einen Aldehyd an. Zur Darstellung des Kupfersalzes der Citronellalhydroxamsäure werden 3,5 g der Benzolsulfohydroxamsäure in Alkohol gelöst und dazu 3 g Citronellal und alkoholisches Kali gegeben; nach dem Verjagen des Alkohols wird mit Äther extrahiert und die wäßrige Lösung mit Kupferacetat gefällt; Kupfersalz



dunkelgrünes Kristallpulver. Aus diesem Salz wird die freie Säure gewonnen, indem man mit Schwefelsäure ansäuert; die freigemachte Säure wird aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 72—74°.

Zusammenfassung der chemischen Reaktionen des Citronellals. Das Citronellal ist in seinen chemischen Reaktionen einmal durch die Aldehydgruppe, sodann aber auch durch die doppelte Bindung, sowie den übrigen Bau des Moleküls charakterisiert, wie oben erwähnt wurde und aus den sämtlichen Reaktionen hervorgeht. Von den Aldehyd-reagentien führen zu festen Verbindungen Bisulfit, Semicarbazid und

Thiosemicarbazid, während Hydroxylamin und Phenylhydrazin Öle bilden. Die Kondensationsreaktionen mit Aceton oder Acetessigester führen zu Ölen, während sich mit Cyanessigsäure, sowie mit Brenztraubensäure zusammen mit Naphtylamin schön kristallisierende Derivate ergeben. Bei den Oxydationsreaktionen erhalten wir mit Kaliumpermanganat die bei 85° schmelzende aktive oder die bei 95° schmelzende inaktive β -Methyladipinsäure. Unter den Invertierungsprodukten ist das Isopulegol besonders wichtig, weil es sich zu Isopulegon oxydieren läßt und dieses durch ein bei 174° bzw. 183° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert ist. Bei Gegenwart von Linalool, Geraniol oder Citronellol läßt sich das Citronellal durch seine Bisulfitverbindung sehr gut abtrennen, ebenso quantitativ durch das Semicarbazon hindurch. Bei Gegenwart von Citral und andern Aldehyden dürfte die Abscheidung ebenfalls durch die Bisulfitverbindung hindurch geschehen, wobei allerdings die oben für die Trennung vom Citral angegebenen Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden müssen.

Der Zusammenhang mit den Terpenen tritt beim Citronellal weniger zutage, obgleich man durch Wasserabspaltung sehr leicht zu Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ gelangen sollte. Bei der Wasserabspaltung findet jedoch auch die Invertierung des Citronellals zum Isopulegol statt, und die Wasserabspaltung aus diesem Alkohol ist bisher wenig studiert worden. Terpene sind bisher erhalten worden von DODGE (B. 23, Ref. 176) mit P_2O_5 , von MAHLA (B. 36, 484) durch die Base $C_{10}H_{19}ON$ hindurch; aber auch diese Kohlenwasserstoffe sind sehr wenig untersucht worden; nach einer von mir angestellten Prüfung ist sicher in ihnen Terpinen enthalten, indem einmal das Terpinennitrosit Smp. 155° resultierte, andererseits beim Schütteln mit Chromsäuregemisch das Auftreten der charakteristischen braunen Flocken konstatiert wurde.

Physiol. Eig. des Citronellals. Das Citronellal zeichnet sich durch einen intensiven, melissenartigen Geruch aus, welchem es auch seine verbreitete Anwendung in der Parfümerie verdankt; im übrigen sind seine Wirkungen auf den Organismus nicht untersucht worden.

Identifizierung und Abscheidung des Citronellals. Um das Citronellal zu identifizieren, kann vorher seine Abscheidung erfolgen. Letztere läßt sich vollziehen, indem man unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln die normale Bisulfitverbindung darstellt, aus dieser das Citronellal nach Zusatz von Soda im Wasserdampfstrom übertreibt, oder aber man nimmt bei Abwesenheit von Citral eine Fällung als Semicarbazon vor; aus dieser Verbindung kann es durch Säuren regeneriert werden. Im reinen Zustande ist das Citronellal an seinem niedrigen spez. Gewicht und an dem niedrigen Siedepunkt bereits genügend charakterisiert; der Smp. 84° des Semicarbazons beseitigt jeden Zweifel.

Will man das Citronellal nicht isolieren, sondern handelt es sich namentlich um den Nachweis geringer Mengen in einem Öl, so kann man, wenn genügend Material vorhanden ist, zunächst im Vakuum eine Fraktionierung vornehmen; die bei 14 mm Druck zwischen 85 und 95° übergehenden Anteile oder bei nicht erfolgter Fraktionierung das Rohöl selbst

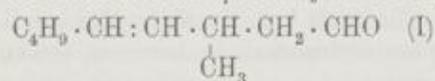
werden nach dem Verfahren von TIEMANN und SCHMIDT (B. 30, 34) mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt, um das bei 84° schmelzende Semicarbazon zu erhalten. Oder man verfährt nach DOEBNER (B. 27, 2027), indem man mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin unter Innehaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln kondensiert; der Smp. 225° der ev. hierbei entstehenden Citronellyl- β -Naphthocinchoninsäure läßt keinen Zweifel über die Anwesenheit von Citronellal. Bei Gegenwart von Citral wird bei dieser Reaktion der Schmelzpunkt der Säure häufig etwas herabgedrückt, so daß wiederholtes Umkristallisieren erforderlich ist; der Schmelzpunkt der Citryl- β -Naphthocinchoninsäure liegt jedoch bei ca. 198° . — Sollte trotzdem ein Zweifel bestehen, so kann man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kochen; nach Verseifen des bei Gegenwart von Citronellal hierbei entstandenen Produktes erhält man das Isopulegol, das sich durch Oxydation in das Isopulegon überführen läßt, welches durch seine hochschmelzende Semicarbazone charakterisiert ist.

Die quantitative Bestimmung des Citronellals ist ebenfalls auf seine Überführung in Isopulegol begründet, indem man den bei dieser Reaktion gebildeten Ester mit einer bekannten Menge Kalilauge verseift und die nicht verbrauchte Lauge zurücktitiert. Ist Geraniol zugegen, so bestimmt man auf diese Weise zunächst den Gesamtgehalt an Geraniol und an Citronellal; in einer besonderen Portion wird alsdann das Geraniol quantitativ bestimmt, indem man es in benzolischer Lösung mit Phtalsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur in phtalestersaures Geraniol überführt und die Menge des letzteren durch Verseifen usw. bestimmt. Aus der Differenz zwischen obigem Gesamtgehalt und diesem Geraniolgehalt ist die Menge des Citronellals zu berechnen. — Auch das Thiosemicarbazon, sowie die Überführung in 1,5-naphthylaminsulfosaures Baryum und die Reindarstellung aus letzterem sind für das Citronellal charakteristisch, so daß wir bei diesem Molekül über zahlreiche Identitätsreaktionen verfügen.

Konstitution des Citronellals. Obwohl man auf einen charakteristischen Bestandteil im Citronellöl bereits von GLADSTONE im Jahre 1872 aufmerksam gemacht worden war, und obgleich WRIGHT 1875 im Gegensatz zu GLADSTONE auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ stimmende Analysenzahlen fand, blieb die Bruttoformel dieser charakteristischen Verbindung lange Zeit hindurch zweifelhaft. KREMERS stellte alsdann 1887 die Formel $C_7H_{14}O$ auf; der Aldehyd war von ihm durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt worden. Schließlich konnte DODGE 1889 die Verbindung nochmals durch die kristallinische Bisulfitdoppelverbindung isolieren und stellte abermals die von WRIGHT in Betracht gezogene Formel $C_{10}H_{18}O$ auf, nachdem inzwischen von SCH. u. Co. der Name Citronellon vorgeschlagen worden war. Im Jahre 1890 erschien die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ damit sehr wahrscheinlich, aber die Keto- oder Aldehydnatur war noch nicht entschieden, auch hatte man die Zugehörigkeit zur olefinischen oder cyclisch-hydrierten Reihe noch nicht festgestellt. Erst 1891 wurden das Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal von SEMMLER als zur Methanreihe gehörig erkannt; gleichzeitig konnte letzterer durch die Überführung

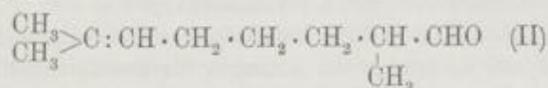
in die Citronellsäure die Aldehydnatur außer jeden Zweifel setzen; S. schlug den Namen Citronellal vor. Mit dem Jahre 1891 war demnach bewiesen, daß in dem charakteristischen Bestandteil des Citronell-, Melissen- und *Eucalyptus citriodora*-Öls ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ mit zwei doppelten Bindungen vorliegt; der Beweis für die übrige Konstitution desselben stand noch aus.

Durch Aboxydation des Citronellals mit Kaliumpermanganat zu einer Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ vom Smp. 85° durch SEMMLER und durch die Bestimmung dieser Säure als β -Methyladipinsäure, welche von TIEMANN und SCHMIDT im Jahre 1896 bewirkt wurde, war ein neuer wichtiger Schritt in der Konstitutionsaufklärung des Citronellals getan. Letztere Forscher fanden gleichzeitig, daß das zweite Bruchstück dieser Oxydation mit $KMnO_4$ Aceton ist. DODGE hatte 1890 auf Grund seiner Untersuchungen für das Citronellal die Formel eines β -Methyl- δ -Isobutylallylacetalddehyds

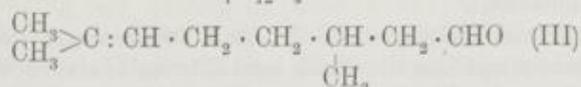


aufgestellt.

SEMMLER ermittelte (B. 26 [1893], 2258) aus den Ergebnissen der Aboxydation, daß diese Formel nicht richtig sein kann, daß man unter anderem, wenn die erhaltene Pimelinsäure nicht β -Methyladipinsäure ist, ev. eine Formel

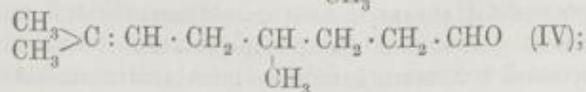
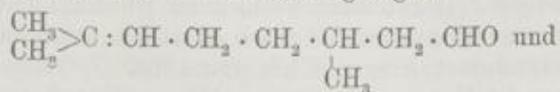


aufstellen kann. TIEMANN und SCHMIDT zogen alsdann nach Feststellung der Natur der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ die Formel

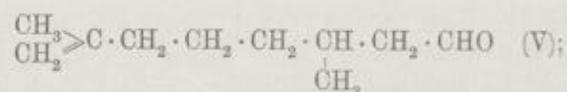


in Betracht; diese Modifikation bezeichne ich als Terpinolentypus.

In demselben Jahre 1896, als einmal TIEMANN und SCHMIDT durch Reduktion des Citronellals den Alkohol Citronellol $C_{10}H_{20}O$ in reinem Zustande darzustellen vermochten, als ferner WALLACH zur selben Zeit in dem Reuniol HESSES einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ als Hauptbestandteil nachwies, und als es schließlich auch gleichzeitig BARBIER und BOUVEAULT gelang, in bezug auf das Rhodinol mit Hilfe des Benzoylchlorids festzustellen, daß ebenfalls der Hauptbestandteil ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$, für den sie nunmehr den Namen Rhodinol beibehielten, ist, wurden von diesen Forschern für den Alkohol, welchen sie in den Aldehyd Rhodinal $C_{10}H_{18}O$ überführten, zwei Formeln in Betracht gezogen:



sie geben ebenfalls der ersteren Formel den Vorzug. — Um jedoch die Arbeiten auf diesem Gebiet klar weiter zu entwickeln, ist es nötig zu betonen, daß BARBIER und BOUVEAULT die Formeln III und IV für das Rhodinal, also für den durch Oxydation aus dem Rhodinol erhaltenen Aldehyd beanspruchen. Dieser Aldehyd wird nicht ohne weiteres von genannten Forschern mit dem natürlich vorkommenden Citronellal oder mit dem durch Synthese aus der Citronellsäure gewonnenen für identisch erklärt, sondern sie betrachten auch heute noch den Alkohol $C_{10}H_{20}O$, der im Rosen- und Geraniumöl vorkommt, als verschieden von jenem durch Reduktion aus dem Citronellal usw. zu erhaltenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$, den wir Citronellol nennen. Analoges gilt von den Aldehyden Rhodinal und Citronellal. BARBIER und LÉSER (C. r. 124, 1308) kommen auf diesen Unterschied zwischen Rhodinal und Citronellal zurück, nehmen nunmehr für das Rhodinal die Formel III an und stellen auf Grund der Überführung des Rhodinals in Menthon, die sie infolge der Bildung des hochschmelzenden Semicarbazons bewiesen sehen, für das Citronellal eine neue Formel auf:



diese Modifikation bezeichne ich als Limonentypus.

BOUVEAULT (Bl. III, 23, 458) beschäftigt sich alsdann ebenfalls mit Citronellal und Rhodinal und zieht nunmehr für das Citronellal Formel V, für das Rhodinal Formel III in Betracht, indem er sich hauptsächlich darauf stützt, daß das Citronellal sich zu Isopulegol, das Rhodinal zu Menthon isomerisiert.

BOUVEAULT und GOUBMAND (C. r. 138, 1699) kommen im Jahre 1904 auf die Verschiedenheit des Rhodinols und Citronellols zurück; sie führen eine Totalsynthese des Rhodinols aus, indem sie, wie TIEMANN von der Synthese der Geraniumsäure ausgehend, letztere in den Geraniumsäureäthylester überführen, alsdann nach BOUVEAULT und BLANC diesen Ester mit Natrium und Äthylalkohol zum Alkohol $C_{10}H_{20}O$ reduzieren; von diesem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ stellen sie den Brenztraubensäureester dar, welcher ein Semicarbazon vom Smp. 112° liefert, das mit dem Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Rhodinols identisch ist. Hieraus schließen sie, daß dieser synthetisch dargestellte Alkohol $C_{10}H_{20}O$ dem natürlich vorkommenden Rhodinol im Rosen- und Pelargoniumöl gleich zusammengesetzt, aber verschieden von dem Citronellol ist, welches aus dem Citronellal erhalten wird, und welches einen anderen Schmelzpunkt in der analogen Verbindung zeige; danach seien auch Rhodinal und Citronellal verschieden, dem ersteren komme Formel III, dem letzteren Formel V zu (vgl. die Einwände von SCH. u. Co. [SCH. 1904, II, 123]).

Inzwischen stellt HARRIES das Citronellaldimethylacetal im Jahre 1900 dar und schließt aus den Oxydationsprodukten desselben, daß dem Citronellal Formel V zukommt, indem er im Acetal zunächst die doppelte

Bindung mittels Kaliumpermanganat festlegt, alsdann mit Chromsäure weiter oxydiert und hierbei Methylketosäuren erhält. Nehmen wir an, daß bei der Bildung des Acetals, sowie auch bei der Oxydation mit Chromsäure keine Umlagerung eintritt, so müssen wir schließen, daß sich im Citronellal der Limonentypus dieses Moleküls findet. Wie bereits beim Citronellol auseinandergesetzt wurde, ist es äußerst wahrscheinlich, daß in allen diesen Verbindungen, sei es, daß wir sie aus in der Natur vorkommenden Ölen gewinnen, oder sei es, daß wir sie synthetisch darstellen, wahrscheinlich beide Formen nebeneinander vorkommen; der Übergang der einen in die andere dürfte sich leicht vollziehen. Viele Reaktionen erklären sich bei Annahme der einen Konfiguration besser, als bei Annahme der anderen; vgl. auch RUPE u. LOTZ (B. 36, 2797), welche ebenfalls der Ansicht sind, daß der Limonentypus nicht alle Reaktionen genügend erklären lasse. Jedenfalls kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Anordnung der 10 Kohlenstoffatome ohne Rücksicht auf die doppelten Bindungen dieselbe ist wie im Geraniol, Linalool und in allen andern hierher gehörigen olefinischen Kampferarten mit 10 Kohlenstoffatomen. Es muß dahin gestrebt werden, gut kristallisierende einheitliche Derivate der einen und der andern Form zu erhalten, um mit diesen ev. die beiden zweifellos in ihrer Konstitution nachgewiesenen Citronellale zu isolieren.

Geschichte des Citronellals. Das Citronellal ist in seinen Eigenschaften erst in den letzten 20 Jahren aufgeklärt worden, sowohl was die Aufstellung seiner Bruttoformel, als auch seine Aldehydnatur, sowie seine Zugehörigkeit zur Methanreihe betrifft. Diese geschichtlichen Daten finden wir in den bereits mitgeteilten physikalischen, chemischen Eigenschaften usw. Ergänzend ist zu bemerken, daß sich das Citronellal in der geschichtlichen Entwicklung der Festlegung aller seiner Eigenschaften auf das engste an das Geraniol anschließt. Während jedoch das letztere, dessen zugehöriger Aldehyd Citral und das Linalool von TIEMANN und SEMMLER 1895 in ihrer Konstitution auf Grund der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Bruchstücke — des Acetons, der Lävulinsäure und der Oxalsäure — erschlossen wurden, soweit die Terpinolenmodifikation in Frage kommt, kannte man in diesem Jahre die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Bruchstücke des Citronellals ihrer Konstitution nach noch nicht, obwohl bereits 1893 die Pimelinsäure erhalten worden war. Erst das Jahr 1896 brachte Aufklärung über diese Säure und auch gleichzeitig darüber, daß das zweite Bruchstück bei dieser Oxydation ebenfalls Aceton ist. Hierdurch sah man gleichfalls klar in der Konstitution des Citronellals vom Terpinolentypus. Der Übergang des Citronellals in das Menthon veranlaßte BARBIER und LESER 1897 zuerst die Formel für den Limonentypus des Citronellals aufzustellen; erhärtet wurde die Richtigkeit dieser Annahme durch HARRIES 1899 und 1900.

Selbstverständlich fällt auch die Herstellung und Aufklärung aller andern Derivate des Citronellals in den Zeitraum der letzten 20 Jahre; so wurden 1893 das Oxim, das Nitril und aus diesem durch Verseifung die Citronellsäure erhalten, die bereits 1891 aus dem Aldehyd durch

Oxydation mit Silberoxyd dargestellt worden war. Die Invertierung des Citronellals in Isopulegon und die weiteren Arbeiten über diesen Körper beginnen mit dem Jahre 1896; gleichzeitig wird auch der Übergang des Isopulegons in Pulegon aufgeklärt. Die umgekehrte Überführung des Pulegons in Isopulegon gelang HARRIES im Jahre 1899. Den zweiten Ringschluß, und zwar vom Citronellaloxim aus, lernen wir ebenfalls 1896 durch TIEMANN und KRÜGER kennen: es entsteht eine Verbindung von ausgesprochen basischem Charakter. Die Weiterbearbeitung dieser Base geschah erst in den allerletzten Jahren einerseits durch MAHLA, andererseits durch SEMMLER und ROEVER.

Das Semicarbazon gewinnen TIEMANN und SCHMIDT 1897, das Thiosemicarbazon NEUBERG und NEIMANN im Jahre 1902. — Obwohl die normale Bisulfitverbindung des Citronellals bereits in den achtziger Jahren durch KREMERS bzw. SCH. u. Co. hergestellt worden war, wurde das wichtige Studium dieser Verbindung, sowie die Gewinnung der anderen Bisulfitanlagerungsprodukte erst 1898 durch TIEMANN ausführlich in Angriff genommen und durchgeführt. — Demnach gehört die Geschichte aller dieser Untersuchungen der allerjüngsten Zeit an; wir verdanken den Anstoß zur Bearbeitung auch dieser Verbindung einmal der Entwicklung der physikalisch-chemischen Methoden, alsdann aber auch der Entwicklung der Chemie der Oxime und Semicarbazone; hinzukommt, daß gleichzeitig Aufklärung nahe verwandter Moleküle in Angriff genommen werden konnte.

Die Kenntnis des Vorkommens des Citronellals in den ätherischen Ölen wurde natürlich im wesentlichen erst gefördert, als man mit einer genaueren Festlegung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Moleküls begann. Das Vorkommen wurde zuerst im Citronellöl konstatiert, gleichzeitig gelang alsdann in den achtziger Jahren die Abscheidung durch das Bisulfit sowohl in diesem, als auch in manchen Eucalyptusölen. Die Entdeckung der Naphtocinchoninsäure durch DOEBNER im Jahre 1894 gab uns alsdann die weitere Möglichkeit in die Hand, das Citronellal in einigen andern Ölen zu konstatieren, nachdem vorher 1891 auch im Melissenöl sein Vorkommen bestätigt war.

Zur **Synthese** des Citronellals ist geschichtlich zu bemerken, daß sie mit jener der Geraniumsäure eng zusammenhängt. 1898 führte TIEMANN letztere durch Reduktion in die Citronellsäure über; durch Destillation des Baryumsalzes der letzteren mit Ameisensäurem Baryum gewann er das Citronellal. Mit der Synthese der Citronellsäure war auch der Übergang des Geraniols, Linalools und Citral in Citronellal gegeben, da man das Linalool in Geraniol überführen kann, andererseits das Geraniol in Citral und dieses in Geraniumsäure. Umgekehrt vom Citronellal aus zu allen diesen Verbindungen zu kommen ist bisher nicht gelungen; man kann die beiden Wasserstoffatome, durch die sich die Citronellolreihe von der Geraniolreihe unterscheidet, noch nicht durch eine doppelte Bindung ersetzen.

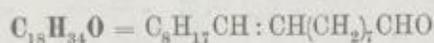
Nachträglich muß hinzugefügt werden, daß in dem Öl der Blätter von *Cupressus Lambertiana* ev. Citronellal oder ein Fettaldehyd vorhanden

ist (SCH. 1905, I, 84); auch in dem Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees (SCH. 1905, I, 86) scheint sich Citronellal neben Citral zu finden.

Die Anwendung des Citronellals ist ebenfalls durch den Wohlgeruch dieses Moleküls begründet; sein eigentümlicher melissenartiger Geruch bewirkt, daß das Citronellal bei der künstlichen Zusammenstellung verschiedener Wohlgerüche Verwendung findet. Selbstverständlich wird es auch überall da, wo dieser Geruch erzeugt werden soll, angewandt, auch wenn es sich nicht direkt um Parfüms handelt wie z. B. bei der Herstellung von Seifen.

Vgl. Tabelle Citronellal S. 628 und 629.

67. Ölsäurealdehyd



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Genau so wie sich eine Anzahl hochmolekularer Fettsäuren gesättigter und ungesättigter Natur in einigen ätherischen Ölen findet, so dürften auch die zugehörigen Aldehyde vorkommen, wenn es auch bisher erst in einzelnen Fällen gelungen ist ihre Anwesenheit festzustellen. Die leichte Oxydierbarkeit dürfte diese Aldehyde sehr bald in die zugehörigen Säuren auch in der Pflanze übergehen lassen. Gelegentlich der Untersuchungen über das Irisaroma haben TIEMANN und KRÜGER (B. 26, 2676) im Jahre 1893 durch Extraktion der fein gepulverten Veilchenwurzel mit indifferenten Lösungsmitteln einen Auszug gewonnen, welcher außer mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Stoffen auch noch solche enthielt, die sich mit Wasserdampf nicht oder nur sehr schwer übertreiben ließen. Unter den schwer flüchtigen Verbindungen konnten Myristinsäure, Myristinsäuremethylester, Ölsäure, ein Ester derselben, sowie Ölsäurealdehyd außer anderen nicht näher untersuchten, nur in geringer Menge vorkommenden Verbindungen, festgestellt werden. Von der Anwesenheit dieser Substanzen und auch besonders des Ölsäurealdehyds rührt der stechende scharfe Geruch her, welcher vielen Irisölpräparaten anhaftet. Im übrigen hat dieser Aldehyd keine Bedeutung für das Aroma der Iriswurzel, für welches ausschließlich das Iron, ein Keton von der Bruttoformel $C_{13}H_{20}O$, maßgebend ist.

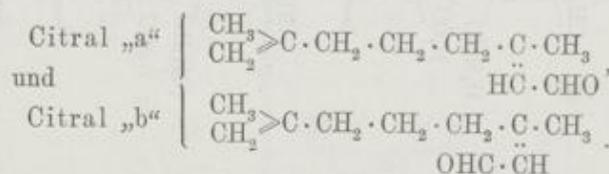
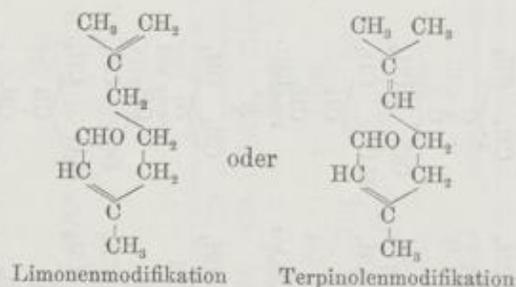
Diese wenigen Angaben über das Vorkommen des Ölsäurealdehyds in ätherischen Ölen müssen ergänzt werden, sobald über seine genaue Konstitution ein abschließendes Urteil gefällt werden kann. Synthetisch konnten wir den Ölsäurealdehyd jedenfalls früher gewinnen, als er in ätherischen Ölen festgestellt wurde.

Während die ersten Glieder der aliphatischen Aldehyde, seien sie gesättigter oder ungesättigter Natur, einen stechenden, z. T. unangenehmen Geruch zeigen, wird letzterer mit zunehmendem Molekulargewicht angenehmer; in dieser Beziehung scheint besonders die Verzweigung der Kohlen-

stoffkette, wie im Citronellal, eine Rolle zu spielen. Geht der Kohlenstoffgehalt ungefähr über C_{12} hinaus, so verliert der Geruch seinen angenehmen Charakter und macht einem faden, z. T. sogar unangenehmen, Platz; so können wir auch den Ölsäurealdehyd durchaus nicht mehr zu den angenehm riechenden Substanzen zählen, so daß die Anwendung dieses Körpers in der Parfümerie unmöglich erscheint.

β_2) Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$.

68. Citral $C_{10}H_{16}O$.



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Unter den ungesättigten Alkoholen hatten wir das Citronellol mit einer doppelten Bindung, dagegen das Geraniol und Linalool mit zwei doppelten Bindungen als wichtigste Vertreter dieser Körperklasse kennen gelernt. Auch unter den Aldehyden finden wir in der Anzahl der doppelten Bindungen korrespondierende Verhältnisse, indem dem Citronellol das Citronellal, dem Geraniol das Citral entspricht; letzterem Molekül müssen demnach zwei doppelte Bindungen zukommen. Die Chemie des Citrals ist zu einer ganz bedeutenden herangewachsen; seine Derivate und ihre Darstellung haben neues Licht auf eine ganze Klasse von Verbindungen geworfen, sie haben uns den Übergang von den olefinischen Molekülen zu den hydriert-cyklischen Derivaten kennen gelehrt, und damit der Chemie zum Teil ein ganz neues Gebiet erschlossen. Grade das Studium der Citralderivate hat gezeigt, wie hoch die Isomerieerscheinungen bei ihrem Einfluß auf die Eigenschaften der Moleküle zu veranschlagen sind, wie vorsichtig der Chemiker sein muß, wenn er aus den Endprodukten einer Reaktion Schlüsse auf die Konstitution der Ausgangsmaterialien

ziehen will. Wir sehen hier so recht, wie bei scheinbar einfach verlaufenden Reaktionen dennoch die weitest gehenden Umlagerungen eingetreten sind, so daß das physikalische Verhalten der Moleküle für Konstitutionsaufschlüsse, gerade durch das Studium der Citralderivate in seiner Bedeutung erkannt, in entscheidenden Fragen herangezogen worden ist; gewisse physikalische Konstanten, welche früher gelegentlich nebenher bestimmt wurden, wie z. B. der Brechungsexponent, sind heute für uns von der größten Wichtigkeit, und ihre Ermittlung sollte jedesmal erfolgen.

Besonders wichtig ist das Citral für die Synthese künstlicher Riechstoffe geworden. Die Synthese des Jonons hat uns gelehrt, daß wir im Laboratorium Verbindungen herzustellen vermögen, welche äußerst diffizil sind und von welchen man früher glaubte, daß es unmöglich sei, sie auf künstlichem Wege zu gewinnen. Diese Synthesen haben einen neuen Ansporn gegeben, die in den Pflanzen vorkommenden Wohlgerüche chemisch zu untersuchen, haben einen Ansporn gegeben, durch Synthese Verbindungen zu erhalten, die denselben oder doch ähnlichen Geruch wie natürliche aufweisen, wie gelegentlich der Angaben über die Synthese dieser Verbindungen weiter ausgeführt werden wird.

Während wir bei den Alkoholen Isomere der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ mit zwei doppelten Bindungen konstatieren konnten, ist als olefinischer Aldehyd von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ als wichtigster das Citral aufgefunden worden, während es in der cyklischen Reihe in allerletzter Zeit gelungen ist, ebenfalls Aldehyde von gleicher Bruttozusammensetzung zu konstatieren.

Die Gewinnung und Isolierung des Citrals hängt eng mit der des Citronellals zusammen, wir verdanken die Möglichkeit, diese Aldehyde in größeren Mengen zur Verfügung zu haben, zum Teil dem Bestreben der Fabriken, die im vergangenen Jahrhundert auf den Markt gekommenen Eucalyptusöle zu verwerten. Grade wieder am Beispiel des Citrals ist zu erkennen, wie beide Teile, Wissenschaft und Industrie, zusammen arbeitend die größten Vorteile in der Erreichung ihrer Ziele voneinander haben können. Man versuchte in Australien die dort so mannigfaltig vertretenen verschiedenen Eucalyptusarten in bezug auf die Zusammensetzung ihres ätherischen Öles kennen zu lernen, ob sie ev. praktische Verwertung finden oder als billiger Ersatz für teure europäische Öle dienen könnten. Besonders reizte immer wieder der intensive Citronen-, Verbena- und Melissengeruch einzelner Eucalyptusöle zu neuen Versuchen mit ihnen. Im Jahre 1888 kamen Sch. u. Co. (Sch. 1888, I, 20) in den Besitz zweier Öle von *Eucalyptus Staigeriana* F. v. Müll. und *Bacchousia citriodora* F. v. Müll., die beide in Queensland einheimisch sind; es wird von ihnen festgestellt, daß ihr wichtigster Bestandteil wahrscheinlich ein Körper $C_{10}H_{16}O$ ist mit ev. Ketonnatur. Beide Öle gehören zu jenen Eucalyptusölen, welche wir oben als citralhaltige klassifiziert haben. Sch. u. Co. (Sch. 1888, II, 17) bringen neue Angaben über diesen Bestandteil $C_{10}H_{16}O$, welcher sich durch intensiven Citronengeruch auszeichnet. Es wird nunmehr festgestellt, daß sich derselbe Bestandteil

auch zu 6—8% im Citronenöl, gleichzeitig im Lemongrasöl und zu ca. 30% in den Citronellfrüchten von *Tetranthera citrata* findet. Die Natur als aldehyd- oder ketonartiger Körper wird unentschieden gelassen, da die Reinigung große Schwierigkeiten bietet, weil er nicht unzersetzt destillierbar ist (Sdp. = 222—227°) und sehr leicht verharzt; die Analysen stimmen ziemlich auf die Formel $C_{10}H_{16}O$. SCH. u. Co. schlagen für diesen Körper den Namen Citral vor.

Aus diesen Mitteilungen ist zu entnehmen, daß die Geschichte des Citrals jener des Citronellals ähnlich verläuft, nur daß das Citronellal aus einer anderen Andropogon- und Eucalyptusart gewonnen wird als das Citral; ersteres ist in *Andropogon citratus* und *Bacchousia citriodora*, letzteres besonders in *Andropogon Nardus* und *Eucalyptus maculata var. citriodora* vorhanden. Schon hieraus ist zu erkennen, daß der Geruch beider in der Verdünnung für Laien eine gewisse Ähnlichkeit hat, die teilweise zu dieser verwirrenden Namenbenennung geführt hat.

Bevor die Zusammensetzung des Citrals an diesem aus der Natur gewonnenen Material ermittelt wurde, stellte SEMMLER (B. 23, 2965) im Jahre 1890 fest, daß das Geraniol $C_{10}H_{18}O$ sich zu einem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper $C_{10}H_{16}O$ oxydieren läßt. Diese Verbindung $C_{10}H_{16}O$ erkannte er (B. 23, 3556) noch in demselben Jahre als Aldehyd, da er aus ihr eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten konnte; gleichzeitig wurde mitgeteilt, daß dieser Aldehyd in verschiedenen Ölen nachgewiesen worden war. SEMMLER hatte diesen Aldehyd, den Geraniumaldehyd oder das Geranial, durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt.

Aus demselben Jahre berichten SCH. u. Co. (SCH. 1890, II, 50) über den von ihnen aus Eucalyptusölen usw. isolierten Körper $C_{10}H_{16}O$, den sie durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt haben, und geben an $d = 0,899$, Sdp. 228—229°, Sdp.₁₆ = 116°.

Ebenfalls im Jahre 1890 veröffentlicht DODGE seine Untersuchung über Lemongrasöl; er kommt zu dem Resultat, daß die Hauptfraktion zwischen 220 und 225° siedet, daß dieser Hauptbestandteil die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ hat und mit Natriumbisulfit in eigentümlicher Weise reagiert. Er ist der Ansicht, daß die reine Verbindung optisch inaktiv ist, daß die beobachtete optische Aktivität von einer Verunreinigung des Öles herrührt.

Zu Anfang des Jahres 1891 stellt SEMMLER (B. 24, 201) nochmals die Eigenschaften des Geranials fest, Sdp. 224—228°, $d_{15} = 0,8972$, und konstatiert, daß das Geranial identisch ist mit dem von SCH. u. Co. aus den verschiedensten Ölen isolierten Citral. Gleichzeitig kann SEMMLER das Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal von den übrigen Kampferarten absondern und ihre Natur als Methanderivate feststellen.

Seit dem Jahre 1891 wissen wir demnach, daß wir die Verbindung Citral, deren Natur als olefinischer Aldehyd erkannt ist, aus gewissen Eucalyptusölen, aus dem Citronenöl, aus dem Öl der Tetrantherafrüchte und aus dem Lemongrasöl vermittelt der kristallisierten Bisulfitverbindung isolieren können, daß wir sie ferner auf dem Wege der Oxydation aus

dem Geraniol erhalten können; auch bei dieser Darstellungsweise wird das Citral am besten durch die Bisulfitverbindung hindurch isoliert.

Unmittelbar nach dieser Zeit wurde das Citral auch noch auf einem andern Wege erhalten, und zwar ebenfalls durch Oxydation eines Alkohols, des Linalools. Das Linalool war aus verschiedenen Linaloölen durch fraktionierte Destillation (vgl. Linalool) isoliert worden, von französischen Forschern zunächst aus dem Licariöl als l-Licareol, von SEMMLER aus dem mexikanischen Linaloöl als l-Linalool, von GROSSER und SEMMLER in der d-Modifikation als Corianderöl. Gleichzeitig berichten BARBIER einerseits (C. r. 114, 674), SEMMLER und TIEMANN andererseits (B. 25, 1180), sowie BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590) im Frühjahr 1892 über die Oxydation des Linalools mit Chromsäure; übereinstimmend erhalten diese Forscher aus dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welcher sich mit Bisulfit verbindet. BARBIER bezeichnet diesen Aldehyd als Licareal (vgl. C. r. 116, 883), stellt ein Oxim dar, aus diesem ein Nitril und durch Verseifung des letzteren die Säure; die Eigenschaften des Licareals sind: $Sdp_{20} = 118-120^{\circ}$, bei Atmosphärendruck $224-226^{\circ}$, $d = 0,9119$. TIEMANN und SEMMLER, sowie BERTRAM und WALBAUM sprechen den durch Oxydation des Linalools erhaltenen Aldehyd als identisch mit Citral an, während BARBIER die Identität von Licareal und Citral nicht anerkennt, sondern das Licareal als Aldehyd des primären Alkohols Licareol ansieht.

BARBIER nimmt die Untersuchung des Licareols auch nach einer andern Richtung hin auf (C. r. 116, 1200), indem er nämlich auf das Licareol Essigsäureanhydrid bei 150° einwirken läßt; es resultiert als hauptsächlichstes Produkt ein Ester, durch dessen Verseifung BARBIER einen Alkohol erhält, welchen er Licarhodol nennt; dieses Licarhodol soll bei der Oxydation denselben Aldehyd liefern wie das Licareol, nämlich das Licareal.

Über das d-Linalool, das Coriandrol, ist nachzutragen, daß BARBIER (C. r. 116, 1459 und C. r. 117, 120) diesen Alkohol als die d-Modifikation des Licareols ansieht, und daß auch dieser Alkohol denselben Aldehyd wie Licareol und Licarhodol ergeben soll.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen veröffentlichten TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2711) eine Arbeit, in der sie auf die Identität des Licareols und Linalools hinweisen, ebenso daß das Coriandrol d-Linalool ist, eine Ansicht, die von SEMMLER schon vorher als wahrscheinlich vertreten war. Ebenso geben T. und S. an, daß die optisch aktiven alkoholischen Hauptbestandteile des Neroliöls und Lavendelöls mit dem Linalool in den wichtigsten Eigenschaften übereinstimmen, daß ev. Abweichungen auf geringe Beimengungen zurückzuführen sind, daß demnach die Alkohole Licareol, Linalool, Nerolol, Aurantiol, Lavendol und Coriandrol chemisch identisch sind, daß sie sich nur durch die optische Aktivität unterscheiden, da sie teils stark links- oder rechtsdrehend auftreten, teils Gemenge dieser optischen Antipoden darstellen. REYCHLER (Bl. III, 11, 407) wies 1894 nach, daß der Hauptbestandteil des Ylang-Ylangöls

ebenfalls l-Linalool ist, das sich in Citral überführen lasse. Das Linalool wird alsdann (B. 28, 2131) von TIEMANN und SEMMLER im Jahre 1895 als tertiärer Alkohol charakterisiert; es wird gezeigt, daß bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäuregemisch zu Citral eine Umlagerung in den primären Alkohol Geraniol vorhergeht, und daß erst dann die Oxydation zu dem diesem Alkohol zugehörigen Aldehyd Citral erfolgt. Waren somit die Resultate BARBIERS sowie der deutschen Forscher einheitlich erklärt, so blieb noch die Natur des Licarhodols aufzudecken, welches aus dem Linalool entsteht und welches ebenfalls Citral liefert.

Zur Erledigung dieser Frage hatten BOUCHARDAT (C. r. 116, 1253) sowie TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2714) im Jahre 1893 Versuche angestellt; sie sprechen das Licarhodol als im wesentlichen aus Geraniol bestehend an. Zu demselben Resultat gelangen BERTRAM und GILDEMEISTER im Jahre 1894 (J. pr. II, 49, 185). Nichtsdestoweniger betont BARBIER mit vollem Recht, daß sein Licarhodol optisch aktiv sei, Geraniol jedoch optisch inaktiv; es bleibt demnach vorläufig ein unaufgeklärter Unterschied bestehen. Erst STEPHAN (J. pr. II, 58, 109) konnte im Jahre 1898 diese Lücke ausfüllen, indem er nachwies, daß das Licarhodol im wesentlichen ein Gemenge von Geraniol und von dem Ausgangsmaterial entgegengesetzt drehendem Terpeneol ist, dem kleine Mengen von unverändertem Linalool beigemischt sind. Gleichzeitig gelangt zu demselben Resultat ERDMANN. Hiermit ist auch die Frage nach der Entstehung des Citrals aus dem Licarhodol erledigt; wir müssen folgern, daß das Licarhodol seine Entstehung dem durch Invertierung aus Licareol (Linalool) entstandenen Geraniol verdankt.

Es ist nunmehr die Entstehung des Citrals aus den Alkoholen des Rosenöls und der Pelargoniumöle klarzustellen. ECKART hatte im Rosenöl (B. 24, 4205) 1891 einen Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden, den er als verschieden vom Geraniol ansieht und mit dem Namen Rhodinol belegt. Oxydiert liefert dieser Alkohol einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welchen er Rhodinal nennt und als verschieden vom Citral bezeichnet. TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2714) weisen im Jahre 1893 nach, daß dieser Aldehyd im wesentlichen Citral ist, und daß die Rhodinalsäure ECKARTS zum größten Teil aus Geraniumsäure besteht.

BARBIER (C. r. 117, 177) schließt sich der Ansicht ECKARTS an, auch er betrachtet als Hauptbestandteil sowohl des Rosen-, als auch der Pelargoniumöle einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, welcher verschieden sein soll von dem Geraniol, und akzeptiert den Namen Rhodinol; besonders in der Abhandlung (C. r. 117, 1092) betont BARBIER nochmals die Identität des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ im Rosenöl mit jenem $C_{10}H_{18}O$ in den Pelargoniumölen. Wenn nun auch BERTRAM und GILDEMEISTER, TIEMANN und SEMMLER nachwiesen, daß im Rosenöl und in den Pelargoniumölen Geraniol vorkommt, daß der durch Oxydation der alkoholischen Bestandteile dieser Öle mit Chromsäure entstehende Aldehyd (Rhodinal) zum größten Teil aus Citral besteht, so blieb dennoch auch hier wie beim Licarhodol eine Lücke, nämlich die Erklärung für die optische Aktivität

einmal der alkoholischen Bestandteile, als auch des Rhodinals. Mit vollem Recht betont deshalb BARBIER immer wieder die Verschiedenheit des Rhodinals vom Citral, mit vollem Recht stellt HESSE 1894 abermals die Verschiedenheit der alkoholischen Bestandteile des Rosenöls und der Pelargoniumöle hin, indem auch er bei der Oxydation einen aktiven Aldehyd erhält. Diese scheinbaren Widersprüche werden endlich im Jahre 1896 von verschiedenen Seiten gleichzeitig aufgeklärt (vgl. Citronellol). TIEMANN und SCHMIDT reduzieren Citronellal zum Citronellol $C_{10}H_{20}O$ und reinigen es nach dem Phtalsäureanhydridverfahren, WALLACH weist im Reuniol HESSES als Hauptbestandteil einen aktiven Alkohol $C_{10}H_{20}O$ nach, BARBIER kann durch Benzoylchlorid das im Rhodinol vorhandene Geraniol zerstören, so daß er einen Benzylester eines aktiven Alkohols $C_{10}H_{20}O$ erhält, dem er nunmehr den Namen Rhodinol gibt, ein Name, welchen er früher mit ECKART dem Gemisch Geraniol $C_{10}H_{18}O$ + Alkohol $C_{10}H_{20}O$ beigelegt hatte. — Unerledigt mag an dieser Stelle bleiben, daß die deutschen Forscher Citronellol als chemisch identisch mit dem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ des Rosen- und Pelargoniumöls ansehen, während BARBIER und BOUVEAULT in diesem Alkohol die Terpinolenmodifikation, dagegen im Citronellol die Limonenmodifikation erblicken (vgl. auch Citronellal). Jedenfalls waren sich 1896 die Chemiker im allgemeinen darüber einig, daß in der Tat bei der Oxydation der alkoholischen Bestandteile des Rosen- und Pelargoniumöls Citral entsteht, herrührend von dem in diesen Ölen vorkommenden Geraniol, und daß die optische Aktivität sowohl dieses Alkohols, als auch jene des durch Oxydation entstehenden Aldehyds von dem beigemengten aktiven Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (Citronellol, Rhodinol) bzw. Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ (Citronellal, Rhodinal) herrührt. —

Jedoch war diese Ansicht noch nicht unbestritten; es war die Frage aufgetaucht, ob die Citrale $C_{10}H_{16}O$, die man aus den in der Natur vorkommenden Ölen, namentlich dem Lemongrasöl, isoliert hatte, und das durch Oxydation aus dem Geraniol bzw. Linalool erhaltene Citral identisch seien. Diese Frage war durch die im Jahre 1893 von TIEMANN und HAARMANN und REIMER ausgeführte Synthese des Jonons angeschnitten worden, welche darauf basierte, daß man von Citral irgendwelcher Herkunft ausgeht, dieses mit Aceton zum Pseudojonon $C_{13}H_{20}O$ kondensiert und letzteres mit sauren Agentien zum Jonon invertiert. FRITSCHÉ u. Co. in Hamburg und ihre Mitarbeiter ZIEGLER und STIEHL wandten nun an Stelle des Citrals Lemongrasöl an, kondensierten und invertierten ebenfalls und behaupteten ein neues künstliches Veilchenöl erhalten zu haben. Dieses sei nicht aus Citral und Aceton usw. hergestellt, sondern aus Aldehyden, die sich im Lemongrasöl finden und die mit dem Citral nicht identisch seien.

Um in der Zusammensetzung des Lemongrasöls in bezug auf isomere Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ bzw. in bezug auf die ev. Anwesenheit eines Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ (Citronellal) klar zu sehen, sei folgendes erwähnt. DODGE (Am. 12, 553) schied mittels Natriumbisulfits einen Aldehyd ab, indem er das Lemongrasöl mit einer noch warmen Lösung von Natriumbisulfid einige Minuten

hindurch kräftig schüttelte; zuerst erstarrte die ganze Flüssigkeit, jedoch nach 2—3 Stunden verflüssigte sie sich, so daß ein Brei entstand, auf dem ein Öl schwamm; nach 24 Stunden war die Flüssigkeit klar geworden und das Öl konnte abgehoben werden. Durch Zersetzung der wäßrigen Lösung mit Natronlauge erhielt DODGE einen Aldehyd, den er Citriodoraledehyd nannte. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung konnte er auf der anderen Seite Kristalle erhalten: $C_{10}H_{16}O \cdot 2NaHSO_3 + 4Na_2SO_3 + 50H_2O$. Der Citriodoraledehyd drehte schwach rechts, nichtsdestoweniger sieht DODGE den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ als inaktiv an.

HEFELMANN (C. 1894, I, 45) isolierte aus dem Lemongrasöl ca. 13% eines Aldehyds $C_{10}H_{16}O$, den er mit dem Geranial SEMMLERS für identisch erklärt.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983 und 1050) beschäftigen sich alsdann ebenfalls mit dem Lemongrasöl, indem sie den Citriodoraledehyd DODGES oxydieren, wobei sie in der Hauptsache Ameisensäure, Essigsäure, Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure erhalten. Sie hatten den Citriodoraledehyd DODGES durch Fraktionierung des Lemongrasöls isoliert, indem sie die ersten Fraktionen als identisch mit dem Citriodoraledehyd ansehen. In der nächsten Abhandlung kommen BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 1159) auf die zweite Fraktion zurück, indem sie diese nochmals sorgfältig fraktionieren und in die Semicarbazidverbindungen überführen. Sie schließen aus diesen Versuchen, daß im Lemongrasöl mindestens zwei Aldehyde vorhanden seien, ein „aldehyde instable“, der ein Semicarbazon vom Smp. 171° liefert, und ein „aldehyde stable“. Alsdann kommen BARBIER und BOUVEAULT in der nächsten Abhandlung (C. r. 122, 84) zu dem Resultat, daß das vermeintliche Citral aus drei isomeren Aldehyden bestehe, für welche auch die zugehörigen Semicarbazone bekannt seien, und welchen die Alkohole 1. Licareol (l-Linalool), 2. Licarhodol (durch Säuren invertiertes Linalool), 3. Lemonol (Geraniol) entsprächen usw. Zu ähnlichen Resultaten kamen sie auch bei der Untersuchung des Citronenöls. In der Arbeit (C. r. 122, 393) konstatieren sie, daß das Lemonol (Geraniol) und das Lemonal (Geranial), dessen Semicarbazon bei 135° schmilzt, bei der Oxydation Methylheptenon, Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure liefern. Auch bestreiten sie die Anwesenheit von Citronellal im Lemongrasöl und im Citronenöl (C. r. 122, 795, 842 und Bl. III, 15, 594, ferner BARBIER und LÉSER, Bl. III, 17, 590).

Gegen diese Ansicht BARRIERS usw. wandten sich TIEMANN und KRÜGER (B. 31, 820), indem sie die drei Semicarbazone als zum inaktiven Citral gehörig bezeichnen.

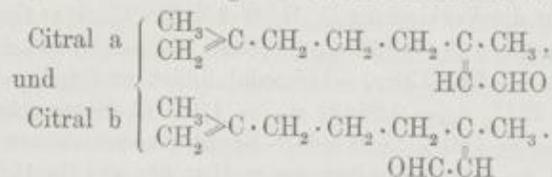
STIEHL (J. pr. II, 58, 51) untersucht alsdann ebenfalls das Lemongrasöl und kommt zu dem Resultat, daß es enthält: a) den Citriodoraledehyd von DODGE, b) das Geranial oder Citral von SEMMLER bzw. TIEMANN und SEMMLER und c) das l-Licarhodol von BARBIER und BOUVEAULT. Diese Aldehyde gewinnt er durch wiederholte Fraktionierung und durch Abscheidung vermittelst Natriumbisulfits. Für den Citriodoraledehyd wird angegeben: Sdp.₁₂ = $108-109^\circ$, Sdp.₇₀₀ = $228-229^\circ$, $d_{20} = 0,8883$,

$n_{D_m} = 1,48538$, Semicarbazon Smp. 134° , Citriodoraldehyd- β -Naphthocinchoninsäure Smp. 204° . Charakteristisch ist das Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung; es bildet sich zunächst die normale Bisulfitverbindung, beim Stehen derselben mit Wasser usw. tritt klare Lösung ein, erst beim Kochen mit Soda scheidet sich Citriodoraldehyd ab, beim Eindampfen entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16}O \cdot 2NaHSO_3$. Das Citriodorylidenacetone zeigt Sdp.₁₂ = $149-152^\circ$, $d_{20} = 0,8980$, $n_{D_m} = 1,52903$, Semicarbazon Smp. $134-135^\circ$. — Für Citral = Geranial findet er Sdp.₁₂ = $111-112^\circ$, Sdp.₇₆₀ = $225-227^\circ$, $d_{20} = 0,8868$; $n_{D_m} = 1,48752$, Semicarbazon: $\alpha - =$ Smp. 160° , $\beta - = 150^\circ$, Geranyl- β -Naphthocinchoninsäure Smp. 197° . Charakteristisch sei das Verhalten gegen Bisulfit; aus der kristallinen normalen Doppelverbindung kann das Geranial bereits bei gewöhnlicher Temperatur mittels Soda abgetrennt werden. Die kristallinische Verbindung gehe ferner allmählich in Lösung, im Gegensatz zu der des Citriodoraldehyds sei aus ihr kein Geranial mehr zu regenerieren. Geranylidenacetone Sdp.₁₂ = $143-145^\circ$, $d_{20} = 0,9037$, $n_{D_m} = 1,52736$; Semicarbazon desselben Smp. $110-112^\circ$. Allo-Lemonal = 1-Licarhodol (BARBIER): Sdp.₁₂ = $117-119^\circ$, Sdp.₇₆₀ = $233-235^\circ$, $d_{20} = 0,9017$, $n_{D_m} = 1,48306$, Pol. $\alpha_D = -5^\circ 05'$ bis $\alpha_D = -12'$. Semicarbazon Smp. 169° ; Allo-Lemonylidenacetone Sdp.₁₂ = $157-159^\circ$, $d_{20} = 0,90$, $n_{D_m} = 1,5315$; Semicarbazon Smp. $142-143^\circ$. Das Allo-Lemonal läßt sich leicht mit schwefliger Säure zu $C_{10}H_{16}O$ reduzieren. — Alle drei Aldehyde sind nach STIEHL ineinander überzuführen. A. a. O. S. 100 gibt er an, daß das Lemongrasöl $15-20\%$ Kohlenwasserstoffe, $40-50\%$ Citriodoraldehyd, $25-30\%$ Allo-Lemonal und $8-10\%$ Geranial enthalte. — (Chem. Z. 22, 1086 bzw. C. 1899, I, 286 und J. pr. II, 59, 497) kommt STIEHL nochmals auf diese Resultate zurück.

Gelegentlich der Konstitutionsbesprechung des Citrals wird auf diese Verhältnisse näher eingegangen werden.

Die Frage nach der Natur des Citrals und seiner Herstellung aus dem Lemongrasöl wurde erledigt, als nachgewiesen werden konnte, daß das Lemongrasöl zwei Aldehyde enthält, die man als Citral a und Citral b unterschied. Wie wir später sehen werden, hatte den Anstoß zu einer derartigen Unterscheidung eine Beobachtung gegeben, nach welcher man bei der Behandlung mit Semicarbazid stets zwei Semicarbazone erhält (B. 31, 821, 2315 und 3330 und B. 28, 1955 und 2133), von denen das eine in Nadeln kristallisiert und bei 164° schmilzt, das andere sich in Blättchen ausscheidet und einen Schmelzpunkt von 171° aufweist. Dagegen ist das Verhalten der Citrale gegen Bisulfit vollkommen gleich, aber andererseits liefert das Citral des Lemongrasöls mit Cyanessigsäure verschieden schmelzende Kondensationsprodukte; auf diese Weise kann eine Trennung von Citral a und Citral b vorgenommen werden (B. 33, 880). Die aus Citral a und Citral b hergestellten Naphthocinchoninsäuren schmelzen dagegen wiederum gleich. Ebenso hat sich herausgestellt, daß sich die aus beiden Citralen gewonnenen Jonone gleichmäßig in α - und β -Jonon zerlegen lassen. Halten wir alle diese Tatsachen gegeneinander, so ist zu folgern, daß

die Verschiedenheit der beiden Citrale auf physikalischer Isomerie beruhen muß. Die von TIEMANN und SEMMLER in Betracht gezogene Formel, sei es, daß man den Terpinolen- oder Limonentypus vorzieht, sieht eine derartige physikalische Isomerie voraus, wie sie ähnlich jener der Fumar- und Maleinsäure ist, so daß wir folgende beiden Isomeren annehmen können:



Die Abscheidung und Trennung dieser beiden Citrale erfolgen am besten dadurch, daß man die Fähigkeit des Citral a, welches das Semicarbazon vom Smp. 164° liefert, benutzt, sich leichter mit Cyanessigsäure zu kondensieren als Citral b, welches das Semicarbazon vom Smp. 171° gibt (TIEMANN, B. 33, 880). Zu diesem Zweck werden 200 g Citral mit einer Lösung von 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron in 600 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt (ca. 3 Minuten). Sofort nach der Lösung muß schnell zweimal ausgeäthert werden. Es reagieren 7–8% des Aldehyds nicht mit Cyanessigsäure, welches die Eigenschaften des Citral b besitzen. Eig. des Citral a: Sdp.₁₂ = 110–112°; Eig. des Citral b: Sdp.₁₂ = 102 bis 104°, $d_{19} = 0,888$, $n_D = 1,49001$, $\alpha_D = \pm 0$. Es ist gleichgültig, ob man die beiden Citrale nach der Cyanessigsäuremethode trennt, oder ob man die Trennung mit Hilfe der Semicarbazone vornimmt, immer erhält man dieselben Citrale a und b von gleichen Eigenschaften. Über die Trennung durch die Semicarbazone hindurch siehe jedoch TIEMANN (B. 32, 115).

Zur quantitativen Bestimmung des Citral sind verschiedene Methoden angegeben. Man kann mit Bisulfit die normale Verbindung darstellen, alsdann den Aldehyd regenerieren, jedoch findet man hierbei stets zu wenig Citral. PARRY (Chem. and Drugg. 56 [1900], 376) schlägt vor, die Citralbestimmung mit Hilfe der von TIEMANN entdeckten Citrylidencyanessigsäure vorzunehmen. Z. B. von 200 ccm Citronenöl werden im Vakuum bei einem Druck von 15 mm 175 ccm abdestilliert. 10 ccm des Rückstandes werden mit einer Lösung von 5 g Cyanessigsäure und 5 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser in einem kleinen Cassiakölbchen durchgeschüttelt, der nicht in die wäßrige Lösung gegangene Teil des Öles nach dem Auffüllen an der Skala abgelesen. PARRY fand den Citralgehalt der Citronenöle zu durchschnittlich 5–6%, indem die einzelnen Bestimmungen bei sorgfältigem Arbeiten nicht mehr als um 0,2% variieren sollten. SCH. u. Co. (SCH. 1900, I, 22 und 1900, II, 23) fanden jedoch, daß sich die Methode wohl für ein Gemisch von Citral und Limonen eignet, aber schlecht bei Citronenölen auszuführen ist, da die aus den Fruchtschalen stammenden schleimigen und wachsartigen Bestandteile die Ablesung stören. Zur quantitativen Abscheidung des Citral vgl. SCH. 1899, I, 73.

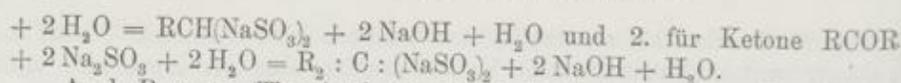
SOLDAINI und BERTÉ (Boll. chim. farm. 38 [1899], 537) bringen eine genaue Citral- bzw. Aldehydbestimmungsmethode, die mit der von SCH.

u. Co. für das Cassiaöl ausgearbeiteten Methode übereinstimmt. S. und B. nehmen anstatt Natriumbisulfit Kaliumbisulfit; über die Apparatur vgl. Originalarbeit.

WALTHER (Pharm. Centralhalle 40 [1899], 621) geht bei der Bestimmung des Citrals im Citronenöl so vor, daß er das Öl mit Hydroxylamin behandelt. SCH. u. Co. hatten früher in dem mit NH_2OH behandelten und ausgewaschenen Öl den Stickstoffgehalt bestimmt und damit auch das Citraloxim nach der KJELDAHLSchen Methode ermittelt. WALTHER erhitzt eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat von bekanntem Gehalt mit Citronenöl (ca. 10 g) und etwas Natriumbicarbonat $\frac{3}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Erhalten titriert er das unverbrauchte Hydroxylaminchlorhydrat mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zurück. Die Methode gibt leidliche Resultate, aber fraglich ist, ob sie für die Praxis scharf genug ist (vgl. SCH. 1900, I, 20). WALTHER kommt in einer zweiten Arbeit (Pharm. Centralhalle 41 [1900], 585) auf seine Methode zurück und versucht neue Belege für die Genauigkeit derselben beizubringen.

Die quantitative Bestimmung des Citrals in den ätherischen Ölen ist eine so wichtige Operation, daß auch in letzter Zeit noch Methoden ausgearbeitet worden sind, die dieser Aufgabe gerecht werden sollen. KREMERS und BRANDEL (Pharm. Rev. 22 [1904], 15,72) berichten über die verschiedenen Methoden und bestimmen den Gehalt des Citrals nach folgendem Verfahren: 5 ccm Öl übergießt man in einem Cassiakölbchen mit 25 ccm 30%iger Natriumbisulfitlösung und erhält die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln bei 60°, läßt abkühlen und füllt unter zeitweiligem Umschütteln mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Obwohl die Methode brauchbare Resultate liefert, so differiert sie für die Citralbestimmung im Citronenöl zu stark. — GARNETT (Chem. and Drugg. 48 [1896], 599) schlägt vor die Aldehyde durch Reduktion mit Natrium in Alkohole überzuführen, um diese durch Acetylieren zu bestimmen. Abgesehen davon, daß die Reduktion nicht quantitativ verläuft, werden auch andere anwesende Aldehyde, sowie Methylheptenon reduziert; die Methode ist deshalb nicht einwandfrei.

SADTLER (Am. Journ. Pharm. 76 [1904], 84) lehnt sich in seiner Aldehydbestimmungsmethode an die Beobachtung TIEMANNS an, daß beim Schütteln von Citral mit einer neutralen Natriumsulfitlösung Citraldihydrodisulfonsäure unter gleichzeitiger Bildung von Natriumhydrat entsteht nach folgender Umsetzung: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CHO} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{17}(\text{SO}_3\text{Na})_2\text{CHO} + 2\text{NaOH}$; die entstandene Natronlauge wird titriert, woraus der Citralgehalt zu berechnen ist. Die näheren Ausführungen, sowie die Einwendungen gegen diese Methode vgl. SCH. 1904, I, 42. SADTLER (Journ. Soc. chem. In. 23 [1904], 303) gibt sodann an, daß die Methode sowohl für aliphatische, wie für aromatische Aldehyde anwendbar sei. Auch für Ketone eigne sich die Methode, so lasse sich Carvon quantitativ bestimmen, für andere Ketone jedoch sei diese Methode nicht verwendbar. Er stellt folgende Umsetzungsgleichungen auf; 1. für die Aldehyde $\text{RCHO} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3$



Auch BURGESS (The Anal. 29 [1904], 78) bringt eine analoge Untersuchungsmethode, \u00e4ndert sie jedoch in eine rein volumetrische um und benutzt dazu ein K\u00f6lbchen von 200 ccm Inhalt, dessen Hals eine Teilung von 5 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm tr\u00e4gt, und der au\u00dferdem einen seitlichen bis zum Boden des Gef\u00e4\u00dfes reichenden Tubus zum Einf\u00fcllen von \u00d6l, Reagentien und Wasser besitzt. 5 ccm \u00d6l werden mit ges\u00e4ttigter neutraler Natriumsulfitl\u00f6sung und 2 Tropfen Phenolphthaleinl\u00f6sung auf dem Wasserbade erw\u00e4rmt, gut durchgesch\u00fcttelt, das freigewordene Alkali titriert, bis die R\u00f6tung dauernd verschwunden ist; alsdann wird durch nachgef\u00fclltes Wasser das \u00d6l bis in den Kolbenhals getrieben, so da\u00df nach dem Erkalten abgelesen werden kann. Den Prozentgehalt an Aldehyd bzw. Keton erh\u00e4lt man durch Multiplikation mit 20.

\u00dcber weitere Citralbestimmungen vgl. BERT\u00c9 (Chem. Z. 29 [1905], 805; Chem. and Drugg. 66 [1905], 682) und ROMEO (Messina 1905), welcher sich an die Methode von SADTLER anschlie\u00dft.

Wir erkennen, da\u00df sich das Citral aus den \u00e4therischen \u00d6len bei vorsichtigem Arbeiten als Bisulfitverbindung, auch als Semicarbazon oder nach der Cyanessigs\u00e4uremethode gewinnen und auch regenerieren l\u00e4\u00dft; da\u00df jedoch ein absolut quantitatives Arbeiten hierbei nicht m\u00f6glich ist, liegt auf der Hand, da namentlich die der Aldehydgruppe benachbarte doppelte Bindung die vielen Nebenreaktionen veranla\u00dft. Aber immerhin l\u00e4\u00dft sich nach der einen oder anderen Methode reines Citral abscheiden.

TIEMANN (B. 31, 3324) empfiehlt f\u00fcr die Abscheidung des Citrals die Arbeitsweise, da\u00df man es entweder nach DOEBNER in α -Citryl- β -Naphthocinchonins\u00e4ure verwandelt, oder da\u00df man die Citrylidencyanessigs\u00e4ure herstellt und dadurch das Citral ann\u00e4hernd quantitativ bestimmt; dagegen d\u00fcrfte es sich nicht empfehlen, das Semicarbazon zur quantitativen Absch\u00e4tzung heranzuziehen. Schlie\u00dflich sch\u00e4gt TIEMANN vor, das Citral entweder mit Hilfe der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung oder mittelst des labilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums abzutrennen. F\u00fcr die erstere Abscheidung gibt er folgendes Beispiel: 100 g rektifiziertes Lemongras\u00f6l werden nur einmal und zwar nur wenige Minuten mit einer Aufl\u00f6sung von 100 g Natriumbisulfit und 25 g Eisessig in 200 Teilen Wasser gesch\u00fcttelt und sodann in Eiswasser gestellt. Nach zwei Stunden wird die vollst\u00e4ndig erstarrte Masse abgepre\u00dft, mit \u00c4ther durchgeknetet und von neuem abgepre\u00dft. Selbstverst\u00e4ndlich treten hierbei Citralverluste ein. A. a. O. S. 3339 gibt alsdann TIEMANN die quantitative Bestimmung des Citrals mittels des labilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums. 100 g rektifiziertes Lemongras\u00f6l werden mit 350 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$) und 125 g Natriumbicarbonat (und ca. 1000 g Wasser) 4 Stunden auf der Maschine gesch\u00fcttelt; alsdann wird die w\u00e4\u00dfrige L\u00f6sung mit \u00c4ther ausgezogen, um nichtaldehydische Bestandteile zu entfernen. Die Sulfitl\u00f6sung zersetzt man alsdann mit Natronlauge; auf diese Weise k\u00f6nnen 77,5% Citral abgeschieden werden.

TIEMANN gibt alsdann die Resultate der verschiedenen Methoden. Es wurden erhalten:

| Nichtaldehydische Bestandteile | Cyanessigsäure-methode 18 % citralfrei | Natriumbisulfit-methode 24 % noch etwas citral-haltig | Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode 20 % noch schwach citral-haltig |
|---|--|---|--|
| Citral } a) Differenzbestimmung | 82 % | 76 % | 80 % |
| } b) direkte Bestimmung | 75,44 % | 65 % | 77,5 % |
| Citralverlust bei der direkten Bestimmung | 6,56 % | 11,0 % | 2,5 % |

Bei der Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode braucht man nicht die Befürchtung zu hegen, daß Citronellal mitbestimmt wird, da letzteres nach dieser Methode in citronellylhydrosulfonsaures Natrium übergeht, welches durch Natronlauge nicht zerlegbar ist (vgl. Citronellal). Aus obiger Zusammenstellung ist gleichzeitig zu ersehen, daß die Cyanessigsäuremethode für die Bestimmung der nichtaldehydischen Bestandteile die genauesten Resultate gibt, sowie daß sie die scharfe qualitative Kennzeichnung des Aldehyds als Citral ermöglicht, und daß man sich für die quantitative Abscheidung am besten der Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode bedient.

Für die Darstellung des Citrals existieren wiederum wie beim Citronellal zwei Wege, indem man es entweder nach einer der angegebenen Methoden aus den ätherischen Ölen abscheidet oder aber, indem man es synthetisch gewinnt entweder durch Oxydation mit Chromsäure aus dem Geraniol, sei es, daß man dazu reinen, durch die Chlorcalciumverbindung gereinigten Alkohol oder, daß man Fraktionen des Rosen- oder der Pelargoniumöle usw. verwendet, oder indem man es synthetisch aus der Geraniumsäure durch Destillation mit ameisensaurem Kalk herstellt. Im allgemeinen dürfte in diesem so dargestellten Citral hauptsächlich das Citral a vorhanden sein, dem wenige Prozente Citral b beigemischt sind. Die physikalischen und chemischen Abweichungen beider Citrale voneinander sind bereits angedeutet und werden später ausführlich abgehandelt werden. Die folgenden Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie das Vorkommen sind ohne Rücksicht darauf, welche Modifikation des Citrals vorliegt, gemacht worden.

Das Vorkommen in den Pflanzen nach dem verwandtschaftlichen Verhältnis der letzteren geordnet gestaltet sich folgendermaßen.

Gramineae.

Das Lemongrasöl wird aus *Andropogon citratus* D. C. gewonnen und wird besonders in Ostindien hergestellt, in neuerer Zeit auch in Westindien, Brasilien, Mexiko usw. Wie alle Andropogonöle, ist auch dieses in Europa erst in den letzten 30 Jahren in größerem Maßstabe eingeführt worden. Die Feststellung des Vorkommens des Geraniols, sowie der Aldehyde Citronellal und Citral in diesen Ölen hat ihre Anwendung in ungeahnter Weise erweitert; namentlich hat das Lemongrasöl durch seinen Gehalt an Citral die größte Ausdehnung im Verbrauch erfahren. Im

Jahre 1888 (SCH. 1888, II, 17) wurde als Hauptbestandteil des Lemongrasöls der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ erkannt. Im Jahre 1889 u. 1890 isolierte DODGE aus demselben Öl diesen Aldehyd und gab ihm den Namen Citriodoraldehyd, obwohl SCH. u. Co. denselben bereits Citral benannt hatten. DODGE erhielt ihn schwach rechtsdrehend, obwohl reines Citral inaktiv ist, er gibt als Siedepunkt 225° an, während reines Citral zwischen $228-229^{\circ}$ siedet. WALLACH (B. 28, 1957), sowie TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2133) beobachten im Jahre 1895 verschiedene Semicarbazone dieses Citrals. BARBIER und BOUVEAULT nehmen 1895 auf Grund dieser verschiedenen Semicarbazone mehrere Aldehyde im Citral an. TIEMANN (B. 32, 115 u. Chem. Z. 22, 1086) weist nach, daß es sich nicht um chemisch verschiedene Aldehyde, sondern um isomere Semicarbazone handelt. STIEHL glaubt 1898 im Lemongrasöl drei verschiedene Aldehyde, wie oben angegeben, annehmen zu müssen. SCH. u. Co. (SCH. 1898, II, 66) betonen alsdann, daß der Aldehyd, welchen sie mit dem Namen Citral belegt haben, identisch ist mit dem Citriodoraldehyd STIEHLS, deshalb decke sich auch das Geranial SEMMLERS mit letzterem. Ferner gehe auch das gewöhnliche Citral (STIEHLS Citriodoraldehyd) bei geeigneter Behandlung mit Natriumbisulfit vollständig in die echte Sulfonsäureverbindung über, welche durch Alkalien nicht wieder zerlegt wird. Außerdem muß beim Erwärmen der Natriumbisulfitverbindung stets eine Abspaltung von Aldehyd stattfinden, wenn die Menge des Bisulfits zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}O + 2(NaHSO_3)$ zu gering ist, wie in den STIEHLSchen Versuchen; deshalb sei das Allo-Lemonal STIEHLS nicht einwandfrei. Außerdem seien stets im Lemongrasöl Methylheptenon und Geraniol vorhanden. Wie SEMMLER und auch DOEBNER (B. 31, 1891) später nachwiesen, besteht das Allo-Lemonal aus gleichen Teilen von Citral und nichtaldehydischen Bestandteilen. Ausgedehnte Versuche mit den Semicarbazonen und Citralidencyanessigsäuren zeigten alsdann, daß das Citral zum größten Teil aus einer einzigen Modifikation besteht; welcher aber wenige Prozente einer stereoisomeren Form beigemischt sind; beide sind inaktiv. Aus diesem Grunde siedet das Citral nicht ganz einheitlich.

Der Gehalt des Lemongrasöls an Citral ist etwas schwankend und beträgt von ca. 70—85%. In einem in Kamerun gewonnenen Öle sind von MANNICH (Ber. der Pharm. Ges. 13 [1903], 86) 70% Citral nachgewiesen worden, nach der Methode von TIEMANN wurden 68,2% reines Citral erhalten.

Nach TIEMANN (B. 33, 883) enthält das Lemongrasöl 73% Citral a, ca. 8% Citral b und 19% Terpene und Alkohole, nach BERTRAM (B. 32, 834) kommen im Lemongrasöl 5—6% Kohlenwasserstoffe, und zwar außer Limonen bzw. Dipenten besonders Sesquiterpene, ferner Terpenalkohole sowie Ester derselben und ca. 2% Methylheptenon usw. vor.

Das Öl von *Bacchousia citriodora* F. v. Müll. ist um 10—20% reicher an Citral als das Lemongrasöl (SCH. 1888, I, 20; 1905, I, 83 u. 1905, II, 42).

Zingiberaceae.

Das Ingweröl (*Zingiber officinale* Roseol) wurde neuerdings von SCH. u. Co. (SCH. 1905, II, 34) untersucht. Außer Kampfen, Phellandren und

Zingiberen wurden auch sauerstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen, und zwar Cineol, Citral, Borneol und vielleicht auch Geraniol.

Magnoliaceae.

Das Kobuschiöl wird aus den frischen Blättern und Zweigen des Kobuschibaumes (*Magnolia Kobus* D. C.) in Japan erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 0,54%. SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 81) bringen darüber folgende Angaben: Farbe hellgelb, $d_{15} = 0,9642$, $\alpha_D = -1^{\circ} 6'$, S. Z. = 1,5, E. Z. = 8,87; löslich in 1,2 Vol. 80%igen Alkohols, die stark verdünnte Lösung zeigt Opaleszenz. Im Geruch ähnelt das Öl dem Sassafrasöl, so daß Safrol vermutet wird; außerdem enthält das Öl geringe Mengen Citral und andere Bestandteile.

Lauraceae.

Das Sassafrasblätteröl (*Laurus Sassafras*) wurde von POWER und KLEBER aus den Blättern des Sassafrasbaumes gewonnen (Pharm. Rev. 14 [1896], 103). Die zuerst übergehenden Fraktionen sind ein Gemenge von Pinen und Myrcen, außerdem kommt das Terpen Phellandren in diesem Öl vor, sowie als vierter und fünfter Kohlenwasserstoff ein Paraffin vom Smp. 58° und ein Sesquiterpen. Von sauerstoffhaltigen Körpern findet sich außer Linalool und Geraniol und deren Estern Citral, welches durch die bei 198° schmelzende Citryl- β -Naphthocinchoninsäure identifiziert wurde.

Das japanische Zimtöl wird aus dem japanischen Zimt- oder Cassiarindenbaum (*Cinnamomum Loureirii* Nees.) gewonnen. Je nachdem die Wurzelrinde oder die Blätter und jungen Zweige mit Wasserdampf destilliert werden, erhält man verschiedene Öle; wir haben hiernach dieselbe Erscheinung wie bei einigen andern Zimtölen. Das in einer Ausbeute von etwa 0,2% aus den Blättern und jungen Zweigen gewonnene Öl wurde von SCH. u. Co. (SCH. 1904, II, 100) untersucht, sie erhielten folgende Resultate. Das Öl ist von hellgelber Farbe, besitzt angenehmen an Citral und Ceylon-Zimtöl erinnernden Geruch; $d_{15} = 0,9005$, $\alpha_D = -8^{\circ} 45'$, S. Z. = 3,01, E. Z. = 18,6; l. in 2 bis 2,5 Vol. und mehr 70%igen Alkohols mit Opaleszenz, klar l. in gleichem Volumen u. m. 80%igen Alkohols. Es sind im Öl 27% Aldehyde vorhanden, die größtenteils aus Citral bestehen; der Nachweis geschah durch die α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure vom Smp. 199°.

In dem Öle von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees, gewonnen durch Destillation der Rinde dieser Pflanze, machen SCH. u. Co. (SCH. 1905, I, 87) die gleichzeitige Anwesenheit von Citral und Citronellal wahrscheinlich; im Blätteröl fanden sie außer Cineol ca. 30% Citral, dagegen kein Citronellal.

Rosaceae.

Das Rosenöl, welches, wie bereits erwähnt, sehr reich an verschiedenen Bestandteilen ist, unter denen das Geraniol und Citronellol vorherrschen, war wiederholt Gegenstand der Untersuchungen auch von SCH. u. Co.; sie konnten (SCH. 1900, II, 57) in den bei 14 mm über 100° siedenden Anteilen des deutschen Rosenöls durch Ausschütteln mit Natriumbisulfidlösung

einen Aldehyd isolieren, der als Citral identifiziert wurde; es findet sich jedoch nur in geringen Mengen im Rosenöl.

Rutaceae.

Der charakteristische Geruch, welcher vielen Citrusölen eigentümlich ist, rührt zum Teil vom Citral her; der Grund für die Verschiedenheit des Geruchs der einzelnen Öle dieses Genus ist in anderen aldehydischen Bestandteilen z. B. im Decylaldehyd zu suchen, außerdem dürften alkoholische und esterartige Bestandteile, wie der Nonylalkohol, vielfach modifizierend auf den Geruch einwirken.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso), von welchem der Aldehyd Citral seinen Namen erhalten hat, finden sich ca. $\frac{9}{10}$ Kohlenwasserstoffe, welche hauptsächlich aus d-Limonen bestehen. Die Erkenntnis dieses Vorkommens des Kohlenwasserstoffs datiert weit zurück, man nannte ihn früher auch Citren; Phellandren, Pinen, Kampfen und ein Sesquiterpen finden sich ebenfalls im Citronenöl. Jedoch wurde der charakteristische sauerstoffhaltige Bestandteil, das Citral, dem das Öl seinen Geruch verdankt, erst von BERTRAM im Jahre 1888 (SCH. 1888, II, 17) aufgefunden; dieses Citral findet sich zu ca. $\frac{7}{10}$, wahrheinlich aber in noch geringerer Menge in dem Öl. Obwohl SEMMLER 1891 die Identität dieses Aldehyds mit dem durch Oxydation des Geraniols erhaltenen Geranial nachwies, dauerte es noch längere Zeit, bis die Identität dieser Aldehyde allgemein angenommen wurde; DOEBNER hatte 1894 ebenfalls durch Darstellung des ersten kristallinen Produkts mit charakteristischem Schmelzpunkt aus dem Citral, der Citryl-Naphtocinchoninsäure, die Identität beider Aldehyde erhärtet. Die weiteren Angaben über Citral a und b siehe oben. DOEBNER wies auch das Vorkommen des Citronellals im Citronenöl nach. Die zahlreichen anderen Verbindungen, die sich im Citronenöl finden, sind bereits angegeben (vgl. SCH. 1903, II, 25); ebenso muß betreff der Bestimmung des Citrals auf die unter Isolierung desselben angegebenen Daten verwiesen werden.

In neuerer Zeit wurden (Bericht von ROURE-BERTRAND FILS, GRASSE, Oktober 1904, 35) die ätherischen Öle aus den Zweigen und Blättern des Citronenbaumes (*Citrus Limonum* Risso) und der süßen Orange (*Citrus aurantium* Risso) untersucht; in ersterem wurde das Citral zu $\frac{24}{100}$, in letzterem zu $\frac{4}{100}$ festgesetzt; außerdem wurden Ester, Alkohole — besonders Geraniol (Sdp.₁₀ = 110°) —, sowie d-Kampfen und Limonen, ev. Linalool aufgefunden.

Im Cedroöl (*Citrus medica* Risso) wurde von SCH. (1895, II, 18) ebenfalls Citral nachgewiesen. Das Volumgewicht des Öles betrug bei 15° = 0,871, Pol. bei 18° = +67° 8'; die Hauptmenge ließ sich bei 177 bis 220° überdestillieren. Durch Kochen des Öles mit einer alkoholischen Lösung von β -Naphtylamin und Brenztraubensäure erhielten sie bei 197—200° schmelzende Kristallblättchen der α -Citryl- β -Naphtocinchoninsäure. — Das Cedroöl wird häufig verfälscht. — Eine zweite Untersuchung eines Cedro-Öles liegt von BURGESS vor (The Anal. 26 [1901], 260), er findet folgende Daten $d_{15} = 0,8513$, $[\alpha]_D = +80^{\circ} 13'$;

$n_{D_m} = 1,4750$. 92% gingen unter 10 mm Druck bei 60–64° über, die hauptsächlich Limonen enthielten ($\alpha_D = +89^\circ$); der Anteil Sdp.₁₀ = 64–85° erwies sich als citralhaltig, indem mit Cyanessigsäure die bei 120–121° schmelzende Citryliden-Cyanessigsäure erhalten wurde. BURGESS ermittelt den Citralgehalt nach der Bisulfitmethode zu 6%, nach der Hydroxylaminmethode zu 5,7%. Außerdem wurde eine wahrscheinlich mit Citrapten identische, bei 145° schmelzende Substanz gefunden. GULLI (The Chem. and Drugg. 60 [1902], 19) beschäftigt sich ebenfalls mit einem reinen Cedroöl, er findet $d = 0,8706$ und $\alpha_D = +67^\circ$ (vgl. hierzu auch SCH. 1902, I, 21).

Das Limettöl kommt als westindisches Limettöl (*Citrus medica* L. var. *acida* Brandis) und als italienisches Limettöl (*Citrus Limetta* Risso) in den Handel; beide sind in ihrer Zusammensetzung verschieden; der wichtigste Bestandteil des ersteren ist Citral (vgl. GILDEMEISTER, Ar. 233 [1895], 174), jedoch ist das Öl in seiner Zusammensetzung verschieden, je nachdem es durch Pressung oder durch Wasserdampfdestillation gewonnen ist.

Das Mandarinenöl (*Citrus madurensis* Loureiro) ist verschiedentlich untersucht worden, so von GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. 235 [1897], 583) und von DE LUCA (C. r. 45 [1857], 904). Siedet man die Terpene bis 177° ab und schüttelt den Rückstand mit Bisulfit, so erhält man eine kristallinische Doppelverbindung. Wird diese zersetzt, so resultiert ein Öl, das mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin kondensiert eine Naphtocinchoninsäure liefert, jedoch ist deren Schmelzpunkt nicht konstant, indem er zwischen 197 und 222° schwankt. Der Schmelzpunkt der Citrylnaphtocinchoninsäure liegt bei 198°, jener der Citronellylnaphtocinchoninsäure bei 225°. Weitere Versuche über die Anwesenheit des Citrals und Citronellals müssen demnach noch angestellt werden.

Ob das Citral im Pomeranzenöl vorkommt, ist zweifelhaft.

Außer in dem Genus *Citrus* findet sich Citral auch im japanischen Pfefferöl (*Xanthoxylon piperitum* D. C.), ebenfalls einer zu den Rutaceen gehörige Pflanzenspezies. Die Früchte geben mit Wasserdampf destilliert ca. 3,16% eines im Geruch angenehmen, an Citronen erinnernden Öles, $d = 0,973$, Sdp. 160–230°. Bereits STENHOUSE (A. 104 [1857], 236) untersuchte dies Öl, isolierte einen Kohlenwasserstoff und einen kristallinischen Körper $C_{10}H_{16}O_4$. Als Hauptbestandteil wurde von SCH. u. Co. (SCH. 1890, II, 49) das Citral festgestellt.

Myrtaceae.

Die Familie der Myrtaceen enthält Pflanzenspezies, deren ätherisches Öl zum Teil sehr reich an Citral ist. Im Jahre 1904 untersuchten SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 98) ein Öl, welches unter dem Namen May-oil aus Portoriko stammte und aus *Calyptranthes paniculata* Ruiz et Pav. destilliert war. Es zeigte einen dem des Lemongrasöls sehr ähnlichen Geruch, $d_{15} = 0,9509$, Pol. = $-1^\circ 52'$; in 80%igem Alkohol sehr leicht dagegen in 70%igem unvollkommen löslich. Das Öl enthält 62,5% Citral

Auch im Bayöl (*Myrcia* und *Pimenta* spec.) wurde das Citral nach-

gewiesen. POWER und KLEBER (Pharm. Rundsch. N. Y. 13 [1895], 60) konstatierten außer Eugenol, Myrcen, Chavikol, Methyleugenol, Methylchavikol und Phellandren auch Citral, indem sie das Öl von den Phenolen und Terpenen befreiten und alsdann mit Natriumbisulfidlösung schüttelten. Es wurde eine feste Bisulfidverbindung erhalten, nach deren Zersetzung Citral in Form der Citryl- β -Naphtocinchoninsäure nachgewiesen wurde.

Das Pimentöl (*Pimenta officinalis* Lindl.) enthält in den Früchten sowie in den Blättern ätherische Öle, welche voneinander verschieden sind. — SCH. u. Co. (SCH. 1896, II, 77) untersuchten ein Öl, welches aus einer *Pimenta* spec. gewonnen war, die jedoch botanisch nicht genau festgestellt werden konnte; es bildete eine gelbe, stark nach Citronen riechende Flüssigkeit, $d_{25} = 0,882$, Pol. im 100 mm-Rohr bei $25^{\circ} = -0^{\circ} 37'$. Citral wurde nachgewiesen durch die Citryl- β -Naphtocinchoninsäure.

Wiederholt hatten wir Gelegenheit festzustellen, daß sich in dem Genus *Eucalyptus* und in den diesem nahe verwandten Geschlechtern sehr viele Spezies finden, welche durch großen Reichtum an ätherischem Öl ausgezeichnet sind. Wir konnten alle diese Öle in vier Gruppen einteilen, 1. in die Cineol- 2. Citronellal-, 3. Citral-haltigen Öle, 4. in die menthonartig riechende Gruppe. Die uns an dieser Stelle interessierende dritte Gruppe enthält nur wenige Öle, aber in diesen findet sich das Citral in solchen Mengen, daß sie sich zum Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Aldehyds entwickelt haben.

Nachdem bis zum Jahre 1888 im Citronenöl und in verwandten Ölen derselbe citronenähnlich riechende Körper vermutet war, gelang es BERTRAM (SCH. 1888, I, 19) in einigen frisch importierten Ölen, so in denjenigen von *Eucalyptus Staigeriana* F. v. Müll., einen Körper von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ aufzufinden, der sich durch starken Citronengeruch auszeichnete. Die Blätter dieses Baumes geben 2,75–3,36% eines angenehm und intensiv nach Citronen und Verbena riechenden Öles, $d = 0,880$ – $0,901$, Sdp. = 170 – 230° .

Ebenso konnte BERTRAM gleichzeitig in der nahe verwandten *Bacchousia citriodora* F. v. Müll. als Hauptbestandteil Citral nachweisen. Im nächsten Bericht (SCH. 1888, II, 17) wurde alsdann der Aldehyd weiter untersucht, er wurde gleichzeitig im Lemongrasöl, Citronenöl und in dem Öl der Citronellfrüchte nachgewiesen und für ihn der Name Citral vorgeschlagen. Die Blätter von *Bacch. citr.* liefern ca. 4% ätherisches Öl, welches fast ausschließlich aus Citral zu bestehen scheint, $d = 0,900$, Sdp. 223 – 233° . — Außerdem wurde Citral, wenn auch in geringen Mengen, im Öle von *Eucalyptus patentinervis* (Journ. and Proceed. of the Roy. Soc. of New. South Wales 34 [1900], 72) von SMITH konstatiert, welcher es durch Darstellung der α -Citryl- β -Naphtocinchoninsäure identifizierte.

Ferner gelang es BAKER (Proceed Linn. Soc. of N. S. Wales (1900), II, 303) in den höher siedenden Anteilen des Öles von *Eucalyptus vitrea* Citral nachzuweisen; das Öl war in einer Ausbeute von 1,48% gewonnen worden, es enthält außerdem viel Phellandren und bis zu 26% Cineol, $d_{15} = 0,886$, $[\alpha]_D = -33,92^{\circ}$.

Labiatae.

Durch den der Verbenapflanze (*Verbena triphylla* L.) sehr ähnlichen Geruch war man zuerst mit bewogen worden, nach einem Ersatz für das aus dieser Pflanze hergestellte teure Öl sich anderweitig umzusehen und war dadurch auf gewisse Eucalyptusöle usw. aufmerksam geworden. In der Tat hat es sich nun auch herausgestellt, daß in ihnen allen derselbe Körper, nämlich das Citral, vorhanden ist und ihnen den charakteristischen Geruch verleiht. Das Öl findet sich in *Verb. triph.* nur in geringen Mengen (0,09%). SCH. u. Co. konnten darin 35% Aldehyd nachweisen, welcher durch die bei 195–197° schmelzende α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure identifiziert wurde; das Öl selbst hatte $d = 0,900$, $\alpha_D = -12^\circ 38'$. Ein anderes Öl (Chem. and Drugg. 50 [1897], 218) zeigte 0,902, $\alpha_D = -12,7^\circ$ und enthielt 28% Aldehyde. UMNEY (Pharm. Journ. London 57 [1896], 257) untersuchte ein in Australien wahrscheinlich aus *Verb. triph.* destilliertes Öl, welches 74% Citral enthielt. BARBIER (Bl. III, 21 [1899], 635) untersuchte ebenfalls Verbenaöl, stellte 65–70% Aldehyd fest, welcher zwar dieselben Abbauprodukte wie Citral und das Semicarbazon des Citral b vom Smp. 171° lieferte, dessen Oxim jedoch verschieden von dem des Citral sein soll (Lippial). KERSCHBAUM (B. 33 [1900], 885) unterwirft ein französisches Verbenaöl im Laboratorium von HAARMANN und REIMER der Untersuchung; er ist der Ansicht, daß das Oxim BARBIERS ev. noch Beimengungen anderer Körper enthalten kann. Um den Aldehyd abzuscheiden, verfährt er nach der von TIEMANN gegebenen Methode, daß er 500 g des Öles mit 900 g Natriumsulfid, 350 g Bicarbonat und 2500 g Wasser 2 Tage auf der Maschine schüttelt; durch Zersetzung der Sulfidlösung mit Natronlauge werden nach dem Ausäthern 120 g Aldehyd erhalten, Sdp.₁₅ = 111–113°, $d_{20} = 0,888$, $n_D = 1,48809$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$; Smp. des Semicarbazons zuerst 135–140°, ließ sich aber bis auf 171° erhöhen. Die Trennung von Citral a und b wurde vorgenommen, indem 30 g des Aldehyds mit der berechneten Menge alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt, darauf schnell ausgeäthert wurden. In den Äther gingen 7 g Citral b, welches ein Semicarbazon vom Smp. 171° lieferte. Beim Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung wurden quantitativ 33 g Cyanessigsäureverbindung des Citral a vom Smp. 122° erhalten. Demnach waren im französischen Verbenaöl 26% Citral und 74% Terpene und Alkohole; das Citral selbst enthält neben Citral a 17–20% Citral b. Dieselben Verhältnisse wurden ermittelt beim Citral, welches durch die feste Bisulfidverbindung hindurch aus dem Verbenaöl abgeschieden wurde, so daß demnach eine Umlagerung des Citral nicht stattfindet. Gleichzeitig untersuchte KERSCHBAUM spanisches Verbenaöl, aus welchem er 13% Citral (davon 16–20% Citral b), 1% Verbenon und 86% Alkohole und Terpene nachwies.

Als dann liegt eine Untersuchung über Grasser Verbenaöl von THEULIER vor. Er konstatierte einen paraffinartigen Kohlenwasserstoff vom Smp. 62,5°, 20,8% Citral, ferner l-Limonen, Geraniol und wahrscheinlich ein linksdrehendes Sesquiterpen (Bl. III, 27 [1902], 1113).

In einer zweiten Labiate, und zwar im Öl von *Monarda citriodora* konnte BRANDEL Citral nachweisen (vgl. SCH. 1904, II, 59). Das getrocknete Kraut lieferte 1% Öl, $d_{20} = 0,9437$, welches zu 65% aus Phenolen bestand, unter denen Carvacrol und Hydrothymochinon nachgewiesen wurden, ferner ev. Cymol und 1,2% Citral, das nach dem SADTLERSchen Verfahren ermittelt wurde.

Im Melissenöl (*Melissa officinalis* L.) und zwar in einem Öl aus getrockneten Blättern konnten SCH. u. Co. (SCH. 1894, II, 37) Citral nachweisen, indem sie die α -Citryl- β -Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198° erhielten. Später (SCH. 1895, II, 58) wurde frisches Kraut der Melisse der Wasserdampfdestillation unterworfen, und zwar das frische Kraut der im Beginn der Blüte stehenden und dasjenige der sich in voller Blüte befindlichen Pflanze. Bei der Herstellung der Naphtocinchoninsäuren aus diesen Ölen wurde zwar ein Smp. von 208—225° erhalten, jedoch dürfte man hiernach die Gegenwart von Citral und Citronellal annehmen.

Die sogenannten Citronellfrüchte (*Tetranthera citrata*), welche kleine braune Beeren von Erbsengröße bilden, zeichnen sich durch einen starken citronen- und verbenaartigen Geruch aus. In Holländisch-Indien wird daraus ein ätherisches Öl hergestellt und gegen verschiedene Krankheiten angewandt. Der Gehalt an Öl ist ein sehr großer, nach SCH. u. Co. (SCH. 1888, II, 44) beträgt er 5½%; $d = 0,980$, Sdp. 180—240°; es enthält ein Terpen und Citral. —

Nach diesen Mitteilungen über das Vorkommen des Citrals in den ätherischen Ölen sind besonders reich an diesem Aldehyd die Gramineen, *Andropogon citratus* (Lemongrasöl), ferner die Myrtaceen, *Eucalyptus* und *Bacchousia* spec., auch *Calyptranthes paniculata*, ferner das Blätteröl der Lauracee *Cinnamomum Loureireii* und die Labiate *Verbena triphylla*. In allen anderen Ölen tritt das Citral mehr oder weniger zurück, selbst das Citronenöl enthält höchstens 7% von diesem Aldehyd, andere Citrusöle noch weniger. Im übrigen beschränkt sich das prozentische Vorkommen des Citrals in vielen Ölen auf ganz geringe Bruchteile desselben. Wir machen auch beim Vorkommen des Citrals die Beobachtung, daß es sich häufig vergesellschaftet mit anderen olefinischen Kampferarten, Aldehyden oder Alkoholen, findet oder aber doch in solchen Pflanzen hauptsächlich vorkommt, in deren nahen Verwandten derartige olefinische Verbindungen angetroffen werden; ich habe hierbei besonders die Andropogon- und Eucalyptusöle im Auge. — Zweifellos ist jedoch das Citral noch weiter verbreitet, als wie es bisher aufgefunden werden konnte; vielfach dürfte der angenehme citronen- und verbenaartige Geruch vieler Blätter, Rinden, Blüten usw. durch den Gehalt an Citral, wenn es auch nur in geringen Mengen zugegen sein sollte, bedingt sein.

Physik. Eig. des Citrals. SCH. u. Co. (SCH. 1888, II, 17) geben den ersten Siedepunkt für ungereinigtes Citral aus *Bacchousia citriodora* zu 222—227° an. DODGE (a. a. O.) isoliert das Citral 1889 bzw. 1890 aus dem Lemongrasöl durch die Bisulfitverbindung hindurch, erhält einen Sdp. 225°, gibt an, daß es im 1 cm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtstrahls

um $1^{\circ} 30'$ nach rechts dreht, er ist jedoch der Meinung, daß diese Drehung von Beimengungen herrühre.

SCH. u. CO. (SCH. 1890, II, 51) sprechen sich für die Identität des Citrals aus Citronen- und Lemongrasöl, den Eucalyptusölen und dem Öl der Citronellfrüchte aus, sie finden $\text{Sdp.}_{16} = 116^{\circ}$, bei gewöhnlichem Druck $228-229^{\circ}$, $d_{15} = 0,899$. SEMMLER findet (B. 24, 201) für das von ihm synthetisch hergestellte Citral (Geranial): $\text{Sdp.} 224-228^{\circ}$, $\text{Sdp.}_{12} = 110-112^{\circ}$, $d_{15} = 0,8972$, optisch inaktiv; auch SCH. u. CO. geben optische Inaktivität an.

TIEMANN und SEMMLER bestimmen die physikalischen Daten (B. 26, 2708) für Citral nochmals, welches aus der Natriumbisulfidverbindung des Citronen- und Lemongrasöls hergestellt war, wobei sie finden: $\text{Sdp.}_{12} = 110-112^{\circ}$, $\text{Sdp.}_{21} = 117-119^{\circ}$, $\text{Sdp.}_{23} = 120-122^{\circ}$, $d_{15} = 0,8972$, $d_{22} = 0,8844$, $n_{D_{20}} = 1,4931$, $n_{D_{22}} = 1,4886$.

1892 erhalten SEMMLER und TIEMANN aus Lavendel- und Bergamottöl Linalool, welches ihnen wie das gewöhnliche Linalool durch Oxydation eines dem Citral ähnlichen Aldehyd liefert. BERTRAM und WALBAUM untersuchen gleichzeitig diesen Aldehyd etwas näher und stellen für das Citral des Handels fest: $\text{Sdp.}_{10} = 105-107^{\circ}$, $d_{15} = 0,899$, $n_D = 1,489$; für Citral aus Linalool erhalten sie: $\text{Sdp.}_{10} = 105-107^{\circ}$, $d_{15} = 0,898$, $n_D = 1,495$. Beide Citrale sind optisch inaktiv (J. pr. II, 45, 600).

BARBIER (Bl. III, 9, 802) oxydiert 1893 ebenfalls Linalool (Licareol) und findet für Citral $\text{Sdp.}_{20} = 118-120^{\circ}$, unter Atmosphärendruck $\text{Sdp.} 224$ bis 226° , $d_0 = 0,9119$. —

Oxydiert man das Rhodinol bzw. Reuniol, so erhält man Gemische von Citral und Citronellal, da jene Präparate ein Gemenge von Geraniol und Citronellol sind; die physikalischen Daten dieser Aldehyde müssen demnach das arithmetische Mittel der Komponenten sein. Etwas Ähnliches gilt vom Licarhodol; dieses Gemenge von Alkoholen (Geraniol + Terpeneol) liefert bei der Oxydation mit Chromsäure hauptsächlich Citral, so daß die physikalischen Daten des Licarhodols jenen des Citrals sehr ähnlich sind, da aber diesem Citral gleichzeitig Ketone usw. beigemischt sind, so ändern sich diese Daten etwas. —

Über die Molekularrefraktion finden wir bei TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2710), daß sie zu 49,24 und 49,32 erhalten wurde, während sich für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}^{\text{f}}$ 47,53 berechnet. Schon früher hatte SEMMLER (B. 24, 201) 48,56 gefunden, während er für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}^{\text{f}}$ 47,65 berechnete. In beiden Fällen sehen wir demnach, daß die gefundene Molekularrefraktion der berechneten gegenüber ein bedeutendes Plus aufweist. Diese Erscheinung erklärt sich aus dem sehr hohen Dispersionsvermögen des Citrals. Die von BRÜHL berechneten Atomrefraktionszahlen sind aus Molekülen hergeleitet, welche nur geringes Dispersionsvermögen besitzen. Wir müßten demnach eigentlich für die Atomrefraktionen derartiger Verbindungen andere Werte einsetzen; jedoch kann ein Fehlschluß in bezug auf Konstitutionsfragen nicht erfolgen, wenn wir bei diesen Verbindungen beachten, daß ihre berechnete Molekularrefraktion stets eine kleinere sein muß, als

die gefundene, und daß z. B. in einer Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ niemals mehr wie zwei doppelte Bindungen vorkommen können (vgl. allgemeinen Teil unter Molekularrefraktion S. 64).

Für das Citral aus dem Verbenaöl erhält KERSCHBAUM (B. 33, 886) $Sdp_{15} = 111-113^{\circ}$, $d_{20} = 0,888$, $n_D = 1,48809$, $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$.

Über die physikalischen Daten der von STIEHL, sowie von BARBIER und BOUVEAULT angenommenen isomeren Aldehyde, welche sie durch verschiedene Reaktionen abgeschieden zu haben glaubten, s. oben unter Isolierung und Abscheidung des Citrals.

Für Citral a fand TIEMANN (B. 32, 117) $Sdp_{20} = 118-119^{\circ}$, $d_{20} = 0,8898$, $n_D = 1,4891$; dagegen für Citral b: $Sdp_{20} = 117-118^{\circ}$, $d_{20} = 0,8888$, $n_D = 1,4895$. In einer zweiten Abhandlung (B. 33, 880) werden nochmals die Konstanten bestimmt, Citral b: $Sdp_{12} = 102$ bis 104° , $d_{19} = 0,888$, $n_D = 1,49001$, $\alpha_D = \pm 0$. Auch BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 1159) konstatieren, daß aus den niedriger siedenden Anteilen ein Citral isoliert wird, welches ein Semicarbazon vom Smp. 171° gibt, das also wohl aus Citral b bestanden hat. — SCH. u. Co. (SCH. 1899, I, 72) finden für Citral aus saurem Natriumbisulfit dargestellt: $Sdp_{12} = 110-111^{\circ}$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_D = 1,49015$, $d_{15} = 0,8932$, für Citral aus der alkalischen Hydrosulfonsäurelösung dargestellt: $Sdp_{12} = 110-111^{\circ}$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_D = 1,49015$, $d_{15} = 0,8930$.

TIEMANN (B. 31, 3312) stellt die normale Natriumbisulfitverbindung des Citrals her und isoliert das Citral daraus; er findet $Sdp_{20} = 117$ bis 120° , $d_{16,5} = 0,8917$, $d_{20} = 0,889$, $n_D = 1,4884$, und (B. 32, 832) $Sdp_{12} = 110-111^{\circ}$, $d_{15} = 0,8930$ und $n_D = 1,49015$.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Citrals ist zu bemerken, daß ERDMANN (J. pr. II, 61, 227) konstatiert, daß Citral in flüssiger Luft löslich ist.

Chem. Eig. des Citrals. Die eigentümliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül des Citrals, seine Aldehydnatur und die beiden doppelten Bindungen bewirken die vielseitigen Reaktionen dieses Moleküls. Die aldehydische Natur bedingt eine ganze Anzahl von Derivaten: es resultieren Reduktionsprodukte, Oxydationsprodukte, alsdann zahlreiche Umsetzungen mit Ammoniakabkömmlingen wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin usw. Schließlich verursachen die beiden doppelten Bindungen einmal sowohl die Anlagerungsfähigkeit von Elementen, wie Radikalen an dieselben, alsdann sind wir imstande mit Hilfe dieser doppelten Bindungen Ringschlüsse auszuführen, so daß wir zu einer dem olefinischen Citral vollkommen isomeren Cyklocitralreihe kommen. Die Mannigfaltigkeit der bei allen diesen Reaktionen entstehenden Derivate ist demnach eine äußerst große.

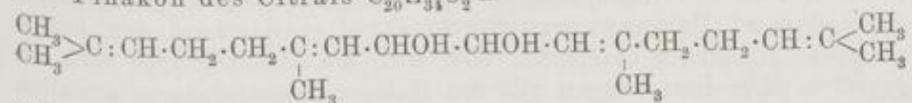
Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Reduktionsmitteln gegenüber ist das Citral, wenn in alkalischer Lösung gearbeitet wird, äußerst empfindlich, eine Erscheinung, die uns auch bei dem Aldehyd Citronellal begegnet; durch die anwesenden Alkalien wird die Aldehydgruppe sehr leicht polymerisiert, so daß hochmolekulare Verbindungen entstehen, teilweise Verharzung eintritt.

Um diesem Übelstande vorzubeugen, verfährt TIEMANN (B. 31, 828) ähnlich wie beim Citronellal, indem er das Citral in Alkohol löst und die Lösung durch Eisessig stets schwach sauer hält, als Reduktionsmittel wendet er Natriumamalgam an. Würde die Reaktion alkalisch bleiben, so tritt außer Verharzung auch Spaltung des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd ein. Aus diesem Grunde wird die Abtrennung etwa unveränderten Citrals von dem gebildeten Geraniol bewirkt, indem man mit Alkalilauge erhitzt. Am besten destilliert man mit Wasserdampf ab, verwirft die zuerst übergehenden Anteile und äthert später aus. Die Reindarstellung des Geraniols erfolgt alsdann am besten durch die Chlorcalciumverbindung hindurch oder aber auch, indem man die Geranylphalestersäure darstellt (vgl. Geraniol).

Betrachten wir die Formel des Geraniols, so läßt sie analog derjenigen des Citrals zwei physikalische Isomere voraussehen. Es ist jedoch bisher nicht festgestellt, ob bei der Reduktion des Rohcitrals die eine oder andere Form besonders entsteht; es liegen ferner keine exakteren Versuche vor über die Reduktion des Citrals a oder Citrals b, ob hierbei isomere Geraniole a und b entstehen. Genau so, wie sich Semicarbazone und Cyanessigsäurederivate von Citral a und Citral b durch ihre Schmelzpunkte usw. unterscheiden, so sollten auch die verschiedenen Geraniole in ihren Derivaten ähnliche Unterschiede zeigen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen scheint es allerdings, als ob der Siedepunkt des Geraniols konstanter ist als jener des Citrals, so daß wir es bei ersterem wohl hauptsächlich nur mit einer Form zu tun haben.

VERLEY (Bl. III, 21, 412) studiert im Jahre 1899 die Einwirkung reduzierender Agentien auf Citral, um ev. isomere Geraniole, wie oben angedeutet, zu erhalten. Er findet, daß die Reduktion zum Geraniol sich durch kein Reduktionsmittel glatt ausführen läßt. Das entstehende Geraniol gab stets bei der Oxydation dasselbe Citral wie jenes des Lemongrasöls. Bei der Reduktion von Citral in Eisessig, Alkohol und Wasser durch Zinkstaub gelang es VERLEY ein

Pinakon des Citrals $C_{20}H_{34}O_2 =$



Sdp.₁₅ = 203—205° zu erhalten.

Die weitere Reduktion des Citrals einerseits zum Dihydrocital = Citronellal, andererseits zum Tetrahydrogeranial = Dihydrocitraonellal oder aber auch zu den zugehörigen Alkoholen, zum Dihydrogeraniol = Citronellol bzw. zum Tetrahydrogeraniol = Dihydrocitraonellol ist bisher weniger durch Reduktion des Citrals bzw. Geraniols bewirkt worden, sondern alle diese Reduktionsprodukte erhält man auf Umwegen. So ist das Dihydrogeranial = Citronellal aus dem Citral zu gewinnen, indem man dieses zunächst zur zugehörigen Säure, der Geraniumsäure, oxydiert, alsdann aus letzterer durch Reduktion die Dihydrogeraniumsäure = Citronellsäure herstellt und deren Barytsalz mit ameisensaurem Baryum destilliert, wobei

sich Citronellal bildet. Das Dihydrogeraniol = Citronellol kann man ebenfalls aus der Geraniumsäure gewinnen, indem man letztere verestert und den Ester nach dem Verfahren von BOUVEAULT und BLANC reduziert. Das Tetrahydrogeraniol $C_{10}H_{22}O$ ist aus dem Citral direkt bisher nicht gewonnen worden, sondern mußte auf synthetischem Wege von BOUVEAULT und BLANC (Bl. III, 31 [1904], 1208) durch Reduktion aus dem β -Isohexylcrotonsäureester synthetisch hergestellt werden. HALLER und MARTINI (C. r. 140 [1905], 1298) reduzierten Citronellol zu Dihydrocitronellol ($Sdp_{15} = 109-111^{\circ}$).

Die vollständige Reduktion des Citrals $C_{10}H_{16}O$ zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ läßt sich durch alkalische Reduktionsmittel nicht ausführen, sondern man muß, um diese Körper zu gewinnen, schon sehr stark saure Reduktionsmittel anwenden, am besten dürfte sich noch Jodwasserstoffsäure und Phosphor eignen; aber die Ausbeute ist an diesem Kohlenwasserstoff eine sehr schlechte, da Jodwasserstoff eine Nebenreaktion bewirkt, die darin besteht, daß Ringschluß zum Cymol eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, um obigen Kohlenwasserstoff zu erhalten, nicht vom Citral, sondern vom Geraniol bzw. Citronellol auszugehen.

Tetrabromcitral $C_{10}H_{16}OBr_4$. SEMMLER (B. 24, 202) stellt 1891 dieses Tetrabromid dar, indem er das Citral in Eisessig löst, alsdann die für 4 Atome berechnete Menge Brom hinzusetzt. Gießt man alsdann in Wasser, so scheidet sich zunächst ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes Öl ab, welches sich jedoch sehr bald dunkler färbt, indem unter Entwicklung von großen Mengen Bromwasserstoff Zersetzung eintritt. In kristallinischem Zustande konnte es nicht erhalten werden.

Chlor wirkt ähnlich, nur noch heftiger als Brom, auf das Citral ein; es gelang nicht, auch nur einigermaßen einheitliche Produkte zu erhalten.

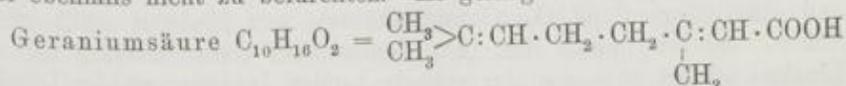
Jod wird von Citral absorbiert, und zwar die den beiden doppelten Bindungen ungefähr entsprechenden Mengen.

Die Halogenwasserstoffsäuren wirken verschieden, je nachdem man sie trocken und in einem indifferenten Lösungsmittel zur Reaktion gelangen läßt, oder indem man wäßrige Lösungen anwendet. In trockenem Zustande wird Halogenwasserstoff vom Citral entsprechend den beiden doppelten Bindungen absorbiert; aber auch die Aldehydgruppe wird angegriffen. Die Umsetzungen mit den Halogenwasserstoffsäuren gestalten sich demnach sehr kompliziert; waren schon die Einwirkungsprodukte derselben auf Geraniol recht zusammengesetzter Art, so ist dies beim Citral noch viel mehr der Fall, so daß es nicht gelingt, wohl charakterisierte Anlagerungsprodukte zu isolieren. Die Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren ist im wesentlichen analog jener anderer Säuren, wie der Schwefel-, Phosphorsäure und starker organischer Säuren, indem einmal Wasser abgespalten wird und Ringschluß zum Cymol eintritt, andererseits ebenfalls Ringschluß erfolgt, aber zwischen zwei andern Kohlenstoffatomen, so daß die Aldehydgruppe intakt bleibt. Aus diesem Grunde werden alle diese Umsetzungen, also auch die Wasseranlagerung usw., bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Citral Berücksichtigung finden.

Die Oxydationen des Citrals gestalten sich, wie beim Citronellal, je nach dem Oxydationsmittel verschieden. Freier atmosphärischer Sauerstoff wirkt wie auf alle Aldehyde oxydierend ein, so daß Säuren entstehen, außerdem aber auch Verharzungen statthaben. Energischer oxydiert Ozon; HARRIES (B. 36, 1933) läßt Ozon auf Citral reagieren, um ev. die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob sich im Citral analog dem Citronellal eine limonenartige doppelte Bindung befindet, oder ob die von TIEMANN und SEMMLER angenommene Terpinolenformel die richtige ist; bei der Oxydation mit Ozon sollte sich im letzteren Falle Pentanonal, der Aldehyd der Lävulinsäure bilden; HARRIES erhielt diesen Ketoaldehyd, wenn auch nur in geringer Ausbeute, daneben scheinen noch ein anderer Ketoaldehyd oder Dialdehyd zu entstehen.

Lassen wir die Oxydation mit naszierenden Hydroxylgruppen vor sich gehen, mit Salpetersäure, Silberoxyd, Chromsäure oder Kaliumpermanganat, so tritt sehr schnell Reduktion des Oxydationsmittels ein, indem das Citral zum Teil weitgehend oxydiert wird. Salpetersäure hat man als Oxydationsmittel alsbald ausgeschaltet, da die Einwirkung eine zu heftige ist, da man ferner erkannte, daß wegen der invertierenden Eigenschaften der Salpetersäure die erhaltenen Oxydationsprodukte nicht dem Citral direkt zukommen, sondern den Invertierungsprodukten desselben.

Die Oxydation mit Silberoxyd, Chromsäure und Kaliumpermanganat verläuft ganz verschieden; es treten auch hier dieselben Erscheinungen ein wie beim Citronellal. Um die Natur des Geraniols bzw. des durch Oxydation desselben erhaltenen Geraniols festzustellen, mußte von SEMMLER (B. 23, 3556) im Jahre 1890 ein Oxydationsmittel gesucht werden, welches einmal die doppelten Bindungen des Citrals intakt ließ, andererseits aber auch jede invertierende Nebenwirkung ausschloß. Salpetersäure erwies sich als ganz ungeeignet, ebenso Kaliumpermanganat; auch die Chromsäure konnte kein eindeutiges Resultat geben. SEMMLER griff deshalb zum ammoniakalischen Silberoxyd. Das letztere greift nur die Aldehydgruppe an und läßt die doppelten Bindungen intakt, Invertierungen sind dabei ebenfalls nicht zu befürchten. Es gelang die



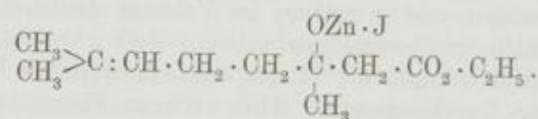
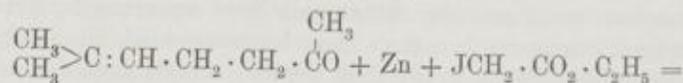
auf diese Weise darzustellen: 6 g Aldehyd werden mit 500 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, 13,5 g Silbernitrat durch Barytwasser gefällt usw. Das Silberoxyd wird in Ammoniak gelöst und diese Lösung zur Öl-emulsion unter gutem Umschütteln hinzugesetzt. Es wird mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit Soda ausgezogen, um die Säure in wäßrige Lösung zu bringen. Aus letzterer wird sie abermals durch eine anorganische Säure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, der Äther abgesiedet und die Säure im Vakuum destilliert. Das Silbersalz ist ein ziemlich lichtbeständiges weißes Pulver. Durch diese Säure $C_{10}H_{16}O_2$ war die Aldehydnatur des Citrals, sowie die primäre Alkoholnatur des Geraniols außer Zweifel gesetzt. Die weiteren Eigenschaften der Geraniumsäure

werden an der durch Verseifung des Nitrils erhaltenen Säure festgestellt, da das letztere Verfahren die Geraniumsäure leichter gewinnen läßt. Die von anderen Forschern mit Silberoxyd usw. aus dem Citral erhaltenen Säuren von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_2$ haben sich als identisch mit der von SEMMLER erhaltenen erwiesen, so diejenige von ECKART (B. 24, 4209) aus dem Rosenöl, sowie diejenige von BARBIER (C. r. 116, 1460).

TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2717) gewannen die Geraniumsäure, indem sie zuerst aus dem Aldehyd das Oxim, alsdann das Nitril, aus letzterem durch Verseifen die Säure darstellten. Bei dieser Verseifung tritt nun keineswegs quantitativ die Säure allein auf, sondern es findet nebenher eine Spaltung unter Bildung von Methylheptenol (vgl. dasselbe) statt. Man verseift am besten mit alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, destilliert mit Wasserdämpfen ab, säuert die alkalische Lösung an und äthert aus. Der Äther hinterläßt beim Abdestillieren ein Öl, welches man unter Umständen zur weiteren Reinigung nochmals in Äther löst, den Äther alsdann mit Soda auszieht usw. Die Geraniumsäure läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren; farbloses Öl, besitzt den Geruch der höheren Fettsäuren, ll. in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Sdp.₁₃ = 153°, $d_{20} = 0,964$, $n_D = 1,4797$, M.R. = 49,47, ber. $C_{10}H_{16}O_2$ = 49,35. Wir erkennen, wie sich die gefundene Molekularrefraktion mit der berechneten deckt, so daß wir hier nicht mehr die Differenzen haben wie beim Citral; der Einfluß der Carboxylgruppe neben einer doppelten Bindung ist demnach bei weitem nicht von so großem Einfluß auf die Dispersion, wie der einer der doppelten Bindung benachbart stehenden Keto-, besonders aber Aldehydgruppe, da ja die Anomalie in den Molekularrefraktionen nur durch die starke Dispersion in den betreffenden Verbindungen hervorgerufen war.

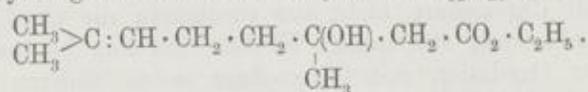
Sucht man die Geraniumsäure bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, so findet Kohlensäureabspaltung statt, und es wird Geraniolen (Dimethyl-2,6-Heptadien-1,3) C_9H_{16} gebildet.

BARBIER (Bl. III, 9, 802) beschäftigt sich mit dem Licareol (Linalool); er unterwirft es der Oxydation, erhält den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Citral) und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Geraniumsäure); von letzterer stellt er das Silber- und Baryumsalz dar. Die Bildung der Geraniumsäure aus dem Linalool erklärt sich aus der vorhergehenden Invertierung des Linalools zum Geraniol. Die partielle Synthese der Geraniumsäure gelang BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 393) im Jahre 1896. Sie gingen von dem natürlichen Methylheptenon aus und kondensierten es mit dem Jodessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink.



Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung in den Oxydihydrogeraniumsäureäthylester. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet derselbe Wasser ab, und es entsteht die Geraniumsäure. TIEMANN (B. 31, 825) gibt 1898 eine analoge Herstellung: 55,7 Teile Bromessigester, 42 Teile Methylheptenon und 1 Teil geraspeltes Zink werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, hierauf 21,8 Teile Zink in Form von Zinkfeile eingetragen usw. Das Reaktionsprodukt wird in verdünnte Schwefelsäure gegossen und 12 Stunden geschüttelt, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet usw.

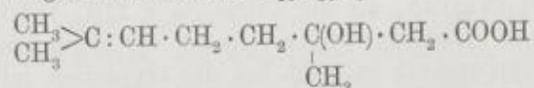
Oxydihydrogeraniumsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_3 =$



BARBIER (a. a. O.) findet: Sdp.₇ = 140°, Sdp. bei gew. Druck = 250°; TIEMANN gibt an Sdp.₂₅ = 150°; $d_{17,5} = 0,9621$, $n_D = 1,45759$, M.R. = 60,65, ber. $C_{12}H_{22}O_3$ $\bar{\Gamma} = 60,33$. Durch Behandlung dieses Esters mit Zinkchlorid in Eisessig entsteht der

Geraniumsäureäthylester = $C_{12}H_{20}O_2$, Sdp.₇ = 110—120°.

Oxydihydrogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_3 =$



erhalten B. u. B. durch Verseifen des Esters als zähe Flüssigkeit, Sdp.₇ = 170°. TIEMANN beschreibt sie als zähflüssiges, hellgelbes Öl, schwerl. in Wasser, ll. in Alkohol und Äther; Sdp.₈ = 168°, $d_{15} = 1,020$, $n_D = 1,46998$, M.R. = 50,87, ber. für $C_{10}H_{18}O_3$ $\bar{\Gamma} = 50,96$. Aus dieser Oxyssäure erhalten B. und B. die Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Sdp.₁₀ = 150°; sie identifizieren sie dadurch, daß sie dieselbe durch 80%ige Schwefelsäure nach TIEMANN und SEMMLER in Isogeraniumsäure vom Smp. 103—104° überführen. Auch TIEMANN wandelt a. a. O. S. 827 die Oxyssäure in Geraniumsäure um, Sdp.₁₈ = 157,5—159°, $d_{19} = 0,964$, $n_D = 1,48362$, M.R. = 49,82, während sich für $C_{10}H_{16}O_2$ $\bar{\Gamma} = 49,35$ berechnet; durch Destillation des Kalksalzes dieser synthetischen Geraniumsäure mit ameisen-saurem Kalk erhält er alsdann Citral.

Wie vorhin erwähnt, spaltet die Geraniumsäure beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Kohlensäure ab und geht über in das

Geraniolen $C_9H_{16} =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

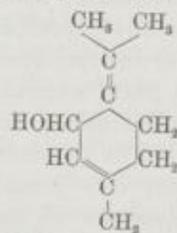
Durch wieder-

holte Destillation über Natrium erhält man das Geraniolen nach TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2724) als wasserhelles Öl, Sdp. 142—143°, $d_{20} = 0,757$, $n_D = 1,4368$, M.R. = 42,90, während sich für C_9H_{16} $\bar{\Gamma} = 43,04$ berechnet. Die Anwesenheit der beiden doppelten Bindungen wird auch bestätigt durch das Verhalten des Geraniolens gegen Brom; es entsteht das Geraniolentetrabromid $C_9H_{16}Br_4$ als zähflüssiges Öl. Durch hochprozentige Schwefelsäure lagert sich das Geraniolen in Cyklogeraniolen um.

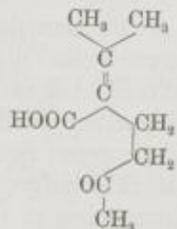
Die Konstitution der Geraniumsäure sowie des Geraniolens leiten TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2134) aus der Konstitution des Citrals ab, welches, wie das Geraniol und auch die Geraniumsäure selbst, wie wir sogleich sehen werden, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Aceton, Lävulin- und Oxalsäure liefern; auch das Geraniolens liefert diese Oxydationsprodukte zum Teil.

Bei der Oxydation des Citrals $C_{10}H_{16}O$ mit Silberoxyd entsteht Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$, wobei das Kohlenstoffskelett in beiden Molekülen dasselbe bleibt; dieser Verlauf der Oxydation mit Silberoxyd ist für uns von großer Wichtigkeit geworden insofern, als wir bei der Oxydation mit Chromsäure nicht von vornherein die Gewißheit hatten, daß keine Umlagerung stattfindet. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch bei der Oxydation mit Chromsäure neben anderen Oxydationsprodukten, welche von Invertierungen herrühren, die Geraniumsäure gebildet wird. Deshalb tritt diese Säure auch auf, wenn wir Geraniol, oder aber Linalool, welches zunächst zum Geraniol invertiert wird, mit Chromsäuregemisch oxydieren. Bei allen diesen Oxydationen entsteht außer der Geraniumsäure die

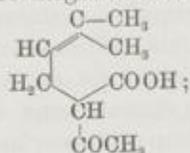
Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_3$. Diese Säure erhielten BARBIER und BOUVEAULT, als sie Citral (C. r. 118, 1050) und Licareol (Linalool C. r. 118, 1208) oxydierten. Außer der Geraniumsäure und der Methylheptenoncarbonsäure entsteht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch auch Aceton. Durch diese Oxydationsergebnisse fühlten sich B. und B. veranlaßt, ihre Formel für das Citral, Licareol usw. aufzustellen (vgl. Konstitution des Citrals), indem sie annahmen, daß alle diese Produkte direkte Abbauprodukte des Citrals sind. Nun ist aber die Methylheptenoncarbonsäure sicher ein Oxydationsprodukt eines intermediär gebildeten Moleküls. TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2135) sind der Ansicht, daß das intermediäre Produkt vielleicht folgende Konstitution hat:



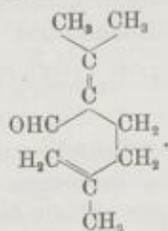
Durch Oxydation dieses Moleküls ließe sich alsdann eine Methylheptenoncarbonsäure folgender Konstitution ableiten:



Diese Art der Invertierung gewinnt für uns heute an Wahrscheinlichkeit, da wir jetzt wissen, daß sich das Dihydrocitral = Citronellal analog in das Isopulegol invertieren läßt, so daß wir in der obigen cyklischen Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ein Dehydroisopulegol hätten. — Wir haben in den Oxydationsprodukten des Citrals mit Chromsäure wiederum ein klassisches Beispiel dafür, daß die Oxydationsprodukte, in saurer Lösung erhalten, nicht immer in zuverlässiger Weise auf die Konstitution des Ausgangsmaterials schließen lassen, daß man sich erst vergewissern muß, ob nicht eine Invertierung stattgefunden hat. B. und B. (C. r. 118, 1208) geben für die Methylheptenoncarbonsäure folgende Konstitution an:



sie beschreiben sie als eine schwach gelblich gefärbte, klebrige Flüssigkeit. BARBIER und LÉSER (Bl. III, 17 [1897], 590) erhalten durch Oxydation des d-Licarhodols Methylheptenon, Citral und Methylheptenoncarbonsäure, indem sie die soeben angegebene Formel aufrecht erhalten $\text{Sdp.}_7 = 170-180^\circ$. Früher hatten BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 1052), als sie die Methylheptenoncarbonsäure aus dem Citral darstellten, die von TIEMANN und SEMMLER in Betracht gezogene Formel bereits besprochen, indem sie jedoch dem Citral folgende Konstitution zuschrieben:



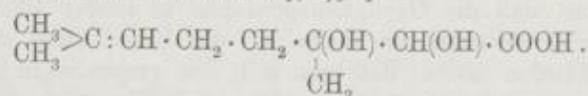
Durch Oxydation des Citrals sowohl, als auch des Linalools, demnach des durch Invertierung entstandenen Geraniols, erhielten B. und B. (C. r. 118, 1050 usw.)

Methylheptenon $C_8H_{14}O = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, aus welchem

sie durch weitere Oxydation Aceton gewannen. Demnach haben wir bei der Oxydation des Citrals mit Chromsäure zunächst die Geraniumsäure, alsdann das Methylheptenon, schließlich das Aceton zu konstatieren, außerdem entsteht aus dem invertierten Citral Methylheptenoncarbonsäure. Über die Konstitutionsaufklärung, sowie weitere Derivate und Herstellungsweisen des Methylheptenons wird auf letzteres selbst verwiesen. Hier sei nur erwähnt, daß BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983) das Methylheptenon aus dem Lemongrasöl bereits im Jahre 1894 isolierten und für dasselbe, obwohl sie es nicht als identisch mit dem von WALLACH aus

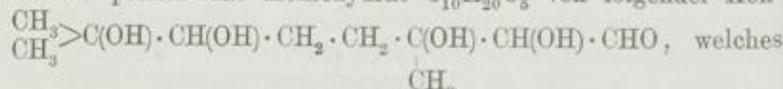
der Cineolsäure erhaltenen Methylheptonon ansahen, eine Formel aufstellten, die TIEMANN und SEMMLER auf Grund ihrer Oxydationsergebnisse mit Kaliumpermanganat (B. 28, 2126) (Aceton und Lävulinsäure) im Jahre 1895 als richtig erharteten.

Dihydroxygeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4 =$



Die Darstellung dieser Säure hat sich nach TIEMANN und SEMMLER (B. 26 [1893], 2718) folgendermaßen ausführen lassen: Citral wird in Eiswasser verteilt, dazu verdünnte Chromsäurelösung hinzugesetzt; nach vollendeter Oxydation wird ausgeäthert, der Äther mit Soda ausgezogen usw. Aus der alkalischen Lösung konnte eine ölige Säure erhalten werden, welche der trocknen Destillation unterworfen Methylheptonon lieferte; aus diesem Grunde dürfte die für diese Säure angegebene Konstitution gerechtfertigt erscheinen.

Ganz anders verläuft die Oxydation des Citrals mit Kaliumpermanganat. Wie wir beim Citronellal bereits feststellen konnten, werden bei dieser Oxydation zuerst doppelte Bindungen angegriffen. Selbstverständlich ist nicht ausgeschlossen, daß auch die Aldehydgruppe in geringer Menge bei einem derartigen Prozeß zunächst in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, wie denn auch in der Tat BARBIER bei diesem Oxydationsverfahren geringe Mengen von Geraniumsäure konstatieren konnte. Hauptsächlich entsteht primär das Kohlehydrat $C_{10}H_{20}O_5$ von folgender Konstitution:



natürlich durch weitere Sauerstoffzufuhr äußerst leicht in die zugehörige Säure umgewandelt wird. Ein derartiges Kohlehydrat resultiert auch, wenn das Tetrabromcital mit Bleihydroxyd behandelt wird; aber seine außerordentliche Unbeständigkeit hat bisher eine Isolierung verhindert. Um nun diese intermediären Produkte weiter zu oxydieren, kann man entweder durch Kaliumpermanganat weiter Sauerstoff zuführen, oder aber man verfährt nach TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2129) derart, daß man zu der von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrierten Flüssigkeit Chromsäure hinzusetzt. In beiden Fällen ergeben sich als Oxydationsprodukte

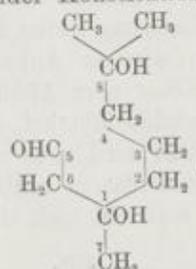
Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ und

Aceton $C_3H_6O = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Letzteres wurde durch das bei 94—95° schmelzende p-Bromphenylhydrazon identifiziert, während die Lävulinsäure an ihrem bei 32—33° liegenden Schmelzpunkt erkannt wurde; ferner siedet sie bei 18 mm Druck bei 146°, auch konnte ihr Phenylhydrazon vom Smp. 108° erhalten werden.

Während demnach die Oxydation des Citrals mit Silberoxyd bei der Geraniumsäure stehen bleibt, während Chromsäure hauptsächlich zur

Geraniumsäure, zum Methylheptonon und Aceton oxydiert, entstehen bei der Behandlung des Citrals mit Kaliumpermanganat Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure. Aceton und Lävulinsäure lernten wir auch als Oxydationsprodukte des Methylheptonons kennen. Demnach ist der Zusammenhang aller dieser Oxydationsprodukte nunmehr klargelegt. —

Wasser läßt sich an das Citral mit Hilfe von sauren Agentien anlagern, so daß wir a priori zwei Aldehydglykole und ein Aldehydglycerin, letzteres von folgender Konstitution, erwarten können:

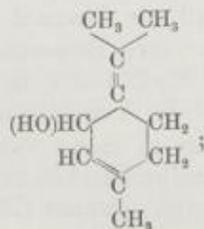


Diese Verbindungen, obwohl sie intermediär entstehen müssen, sind bisher nicht isoliert worden. Ihre Umlagerungsfähigkeit in cyclische Verbindungen verhindert ihre leichte Abscheidung. Wir haben bei diesen Ringschlüssen zwei Möglichkeiten; bei der ersten erhalten wir

Cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. SEMMLER (B. 24, 204) führte diese Umlagerung im Jahre 1891 aus, indem er auf Citral wasserabspaltende Mittel einwirken ließ; besonders Kaliumbisulfat führte diesen Ringschluß herbei, so daß wir aus einer olefinischen Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ mit zwei doppelten Bindungen unter Wasserabspaltung in glatter Weise zu einem Benzolderivat mit drei doppelten Bindungen gelangen. Gleichzeitig führte DONGE (a. a. O.) mit dem Aldehyd des Lemongrasöls die gleiche Reaktion aus. Gelegentlich der Invertierung anderer olefinischer Citralabkömmlinge in cyclische Verbindungen stellte es sich heraus, daß sich die Umwandlung des Citrals in Cymol noch glatter mittels Jodwasserstoff ausführen läßt. Bei diesem Ringschluß findet demnach eine Verkuppelung des Kohlenstoffatoms 4 mit dem Kohlenstoffatom 5 statt; wahrscheinlich bildet sich zuerst aus der

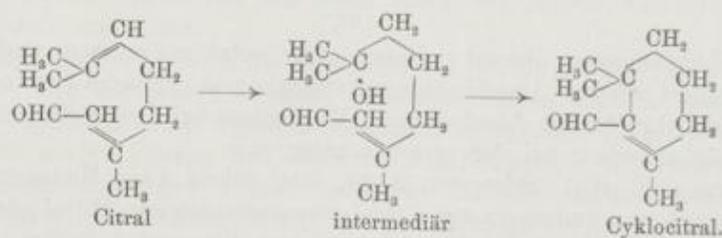
Aldehyd- die $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ -Gruppe, alsdann findet Wasserabspaltung statt, wobei

das Wasserstoffatom von dem Kohlenstoffatom 4 hergenommen wird, so daß primär das Dehydropulegol oder Dehydroisopulegol entstehen muß, je nachdem wir für Citral den Limonen- oder Terpinolentypus annehmen, im letzteren Falle also:



aus diesem Molekül entsteht sehr leicht der Benzoltypus, da eine doppelte Bindung direkt an den Kern gebunden ist. Aus diesem Grunde hat dies Zwischenprodukt bisher nicht gefaßt werden können, ebensowenig die oben erwähnten Glykol- und Glycerinaldehyde.

Der Ringschluß kann auch, wie oben angedeutet wurde, in anderer Weise erfolgen. Die neben der Aldehydgruppe stehende doppelte Bindung ist imstande Wasser oder Säure anzulagern, ebenso die zweite in dem Molekül vorhandene doppelte Bindung. Ist letzteres der Fall, so kann in statu nascendi dieser Anlagerung unter Ringschluß wiederum Wasser oder Säure austreten, wenn wir im Auge behalten, daß Wasserstoffatome, welche neben einer Keto- oder Aldehydgruppe stehen, besonders reaktionsfähig sind. Die Reaktionsfähigkeit des einer Aldehydgruppe benachbart stehenden Wasserstoffs wird aber wahrscheinlich dadurch noch erhöht, daß es an ein Kohlenstoffatom mit doppelter Bindung gebunden ist; der chemische Vorgang vollzieht sich demnach in folgender Weise:

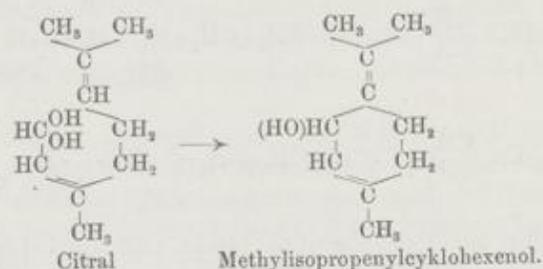


Wir haben es demnach auch hier mit einer Wasseranlagerung und -abspaltung zu tun; sie werden bewirkt durch Säure bzw. saure Salze, überhaupt durch alle diejenigen Einwirkungsmittel, welche imstande sind Wasser oder sich selbst anzulagern, aber auch gleichzeitig abzuspalten. Es ist nun sehr schwer die Frage zu entscheiden, wann der Ringschluß zwischen Kohlenstoffatom C₄ und C₅, wann zwischen C₅ und C₆ statthat, wann also ein p-Methylisopropylbenzol, oder wann ein hydrierter Trimethylbenzaldehyd entsteht. Zweifellos spielt hierbei die Aldehydgruppe selbst eine große Rolle, vor allen Dingen ihre Fähigkeit Wasser abzuspalten. Schalten wir demnach die Aldehydgruppe aus, d. h. wandeln wir den Aldehyd in ein Derivat um, welches selbst weniger zur Wasserabspaltung neigt, wandeln wir also die Aldehyd- in die Oxim-, Nitril-, Carboxylgruppe um, oder kondensieren wir das CHO mit Aceton, Cyanessigsäure, Acetessigester usw., und lassen wir nun wasseranlagernde und wasserentziehende Mittel einwirken, so findet die zweite Art der Ringschließung in überwiegendem Maße statt, so daß wir demnach bei allen diesen Derivaten zur Cyklocitralreihe gelangen; ihre Besprechung erfolgt unten im Zusammenhang. — Über den Einfluß der Säuren auf Citral hat auch TIEMANN (B. 32, 112) ausführliche Versuche angestellt.

Wie sich die Schwefelsäure in dieser Weise invertierend dem Citral gegenüber verhält, so tritt dieselbe Erscheinung auch bei der schwefligen Säure, beim Bisulfat usw. hervor. VERLEY (Bl. III, 21, 408) beschäftigte

sich im Jahre 1899 mit der Einwirkung verschiedener Säuren auf das Citral. Er will durch den Einblick in den Verlauf der Bildung des Cymols aus dem Citral festzustellen suchen, ob während dieser Umlagerung noch andere Produkte entstehen. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Citral in Gegenwart von Essigäther ist er imstande das Citral zu invertieren in das

Methylisopropenylcyclohexenol $C_{10}H_{16}O$ nach folgender Umsetzung:

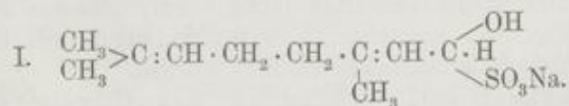


Eig. $\text{Sdp}_{12} = 96-97^\circ$, $d = 0,94612$, $n_D = 1,397$ (?).

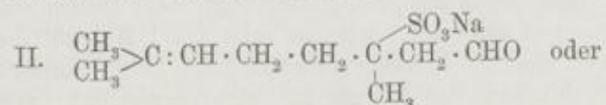
In dieser Isomerisierung des Citrals haben wir demnach einen analogen Vorgang, wie in der Umwandlung des Citronellals in das Isopulegol, so daß wir es in dem VERLEYSchen Alkohol ev. mit dem Dehydropulegol bzw. Dehydroisopulegol (vgl. oben) zu tun haben. Diese Verbindung ist sehr empfindlich gegen wasserabspaltende Mittel, so daß es VERLEY gelang diesen Alkohol mit Chlorzink, Jodwasserstoff usw. 'glatt in Cymol überzuführen. —

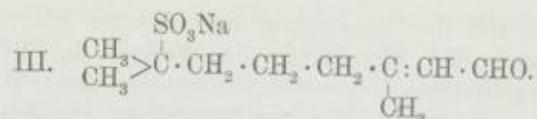
Wie erwähnt, verhalten sich die sauren Salze der Schwefelsäure und schwefligen Säure bei diesen Wasseranlagerungen und -abspaltungen dem Citral gegenüber oft genau so wie die Säuren selbst. Beim Natriumbisulfit haben wir außerdem einmal die Reaktionsfähigkeit des Citrals als Aldehyd in Betracht zu ziehen, sodann aber verhalten sich die doppelten Bindungen verschieden, indem die Wasser- bzw. Bisulfitabspaltung nicht so glatt vor sich geht, wie bei den Säuren selbst: es entstehen sulfonsaure Salze.

Reagiert das Citral mit seiner Aldehydgruppe, so erhalten wir folgende Normale Bisulfitverbindung des Citrals $C_{10}H_{16}OHNaSO_3 =$

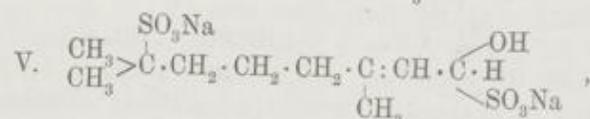
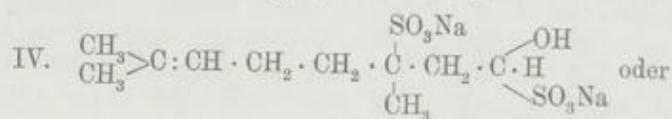


Reagiert dagegen das Bisulfit mit einer der beiden doppelten Bindungen, so können wir entweder erhalten

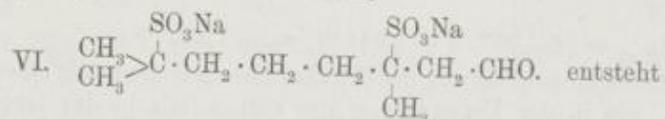




Treten 2 Moleküle Bisulfit gleichzeitig in Reaktion, so kann an ihr die Aldehydgruppe und eine der beiden doppelten Bindungen teilnehmen, so daß zwei Möglichkeiten vorliegen, es entstehen

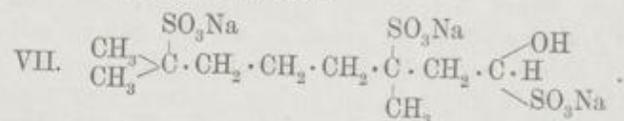


oder es bleibt die Aldehydgruppe intakt und die beiden doppelten Bindungen reagieren, so daß die Verbindung



Diese Verbindungen sind nicht sämtlich bekannt, die Möglichkeit ihrer Bildung liegt außerordentlich nahe beisammen, so daß die geringste Abänderung in den Reaktionsbedingungen bald die eine, bald die andere Form hervorbringt.

Schließlich können 3 Moleküle Bisulfit gleichzeitig einwirken, so daß dann folgendes Endprodukt entsteht:



TIEMANN (B. 31, 3297) hat im Jahre 1898 die Einwirkung des Natriumbisulfits auf das Citronellal und Citral eingehend studiert. Schon früher hatte man die Beobachtung gemacht, daß ungesättigte Aldehyde, auch Alkohole, mit Bisulfit reagieren, daß sie beim Kochen mit Alkalien teilweise das Sulfit wieder abspalten (labile Form), teilweise nicht (stabile Form). Von den oben erwähnten Citralverbindungen mit Bisulfit sind folgende dargestellt und besonders studiert worden.

Die normale Bisulfitverbindung des Citrals erhält man quantitativ, wenn die angewandte Natriumbisulfitlösung eine ausreichende, aber nie beträchtliche Menge freier Säure enthält. Dies kann erreicht werden, wenn man etwas Essigsäure hinzufügt, oder indem man kristallisiertes Natriumsulfit anwendet, welches man auf 1 Molekül dieses Salzes mit mehr als 1 Molekül Eisessig versetzt hat. Diese normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals ist leicht zersetzlich; versucht man

sie in Wasser zu lösen, so tritt alsbald Abspaltung von Citral ein. Dagegen läßt sie sich aus ihrer Mutterlauge, welche überschüssiges Natriumbisulfit enthält, umkristallisieren; sie bildet Nadeln. In reinem Zustande erhält man sie beim Umkristallisieren aus Methylalkohol, dem man etwas Eisessig zusetzt. Obwohl man also das Citral quantitativ in diese Bisulfitverbindung überführen kann, gelingt es doch nicht aus ihr das Citral quantitativ wiederzugewinnen; man arbeitet mit einem Verlust von 10—15%. Der Grund, warum sich das Citral nicht wiederum quantitativ abscheiden läßt, liegt darin, daß sich die Doppelverbindung schon unter Zersetzung in Wasser löst und hierbei teilweise eine Verbindung des Citrals entsteht, aus der es nicht mehr, auch nicht durch Kochen mit Alkalien abgeschieden werden kann.

Bei der Aufstellung obiger Formeln ist angenommen worden, daß der SO_3Na -Rest sich immer an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom anlagert; es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die Anlagerung dieses Restes auch an das andere Kohlenstoffatom erfolgen kann, so daß sich die Möglichkeit obiger Formeln noch bedeutend vermehrt. Wir müssen außerdem in Betracht ziehen, daß auch noch Ringschlüsse statthaben, daß auf diese Weise sulfonsaure Salze entstehen können, die nun nicht mehr imstande sind Bisulfit abzuspalten. Daß die eine oder andere Möglichkeit vorliegen muß, erkennen wir an der Existenz zweier Doppelverbindungen des Citrals, bei denen zwei Moleküle Bisulfit mit den beiden doppelten Bindungen reagiert haben, dagegen die Aldehydgruppe intakt geblieben ist.

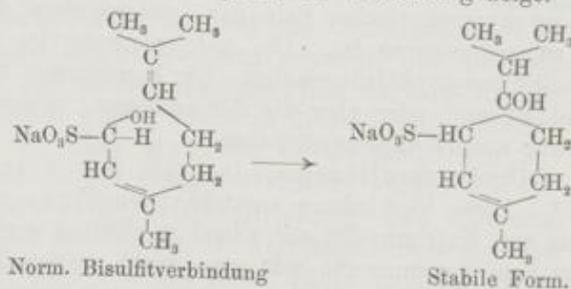
Stabiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals = $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot (\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot \text{CHO}$. Man gewinnt diese Verbindung quantitativ nach TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2710), wenn man die normale Bisulfitverbindung des Citrals mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung, welche andauernd eine saure Reaktion behalten muß, mehrere Stunden in Berührung läßt. Oder man verteilt nach TIEMANN (B. 31, 3314) die normale kristallisierte Verbindung in Wasser und destilliert sie im Dampfstrom, bis alles in Lösung gegangen ist, oder kocht sie unter Zusatz von Chloroform am Rückflußkühler. Die so erhaltene Doppelverbindung des Citrals stellt ein äußerst hygroskopisches Salz dar, aus welchem das Citral in keiner Weise zu regenerieren ist. Die Aldehydgruppe ist in ihm noch intakt, da es mit Phenylhydrazin reagiert. Die Konstitution muß demnach die von Formel VI sein, oder aber die der analogen, in der die SO_3Na -Gruppen sich nur anders angelagert haben.

Labiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals = $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot (\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot \text{CHO}$. Diese Verbindung entsteht nach TIEMANN, wenn eine wäßrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral geschüttelt wird. Die alkalische Reaktion vom Natriumsulfit hebt man durch wenige Tropfen einer verdünnten Säure auf. Eine durch wenig Phenolphthalein rotgefärbte Lösung von 350 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$) in 1 l Wasser wird mit 100 g Citral geschüttelt, indem man allmählich titrierte 20% ige Schwefelsäure dermaßen zusetzt, daß die Lösung immer hellrot bleibt. Das Reak-

tionsprodukt ist aus Methylalkohol in Kristallen zu erhalten. Daß die Aldehydgruppe intakt ist, geht aus der Reaktionsfähigkeit mit Semicarbazid hervor, womit ein weißes Pulver erhalten wird, das das Semicarbazon $C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ darstellt. Diese Natriumbisulfitverbindung regeneriert Citral mit Alkalien. Läßt man dagegen längere Zeit Säuren einwirken, so bildet sich das stabile Dihydrodisulfonsäurederivat.

Das citralhydrosulfonsaure Natrium $C_9H_{16}(SO_3Na)CHO$. Das labile Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals zersetzt sich, wenn man es in wäßriger Lösung mit Citral schüttelt; es ist leichter löslich in Methylalkohol als die dihydrodisulfonsauren Natriumsalze, deshalb kann es durch fraktionierte Destillation des Abdampfrückstandes mit Methylalkohol (B. 31, 3322) gewonnen werden. Die wäßrige Lösung scheidet sofort auf Alkalizusatz Citral ab. Diese monohydrosulfonsaure Verbindung enthält jedenfalls den Aldehydrest noch unverändert, so daß das Bisulfitmolekül sich an eine der beiden doppelten Bindungen angelagert haben muß, daß also Formel II oder III in Betracht kommen können, oder aber auch die beiden andern möglichen Formeln, wenn die SO_3Na -Gruppe sich an das andere Kohlenstoffatom der doppelten Bindung anlagert.

Bei sämtlichen labilen Hydrosulfonsäureabkömmlingen des Citrals bzw. Citronellals haben wir zweifellos noch die olefinische Kohlenstoffkette, da aus ihnen Citronellal bzw. Citral zurückerhalten werden kann. In den erwähnten stabilen Verbindungen, die also die Aldehyde nicht mehr regenerieren, können wir annehmen, daß entweder die Orientierung der SO_3Na -Gruppe bei der Anlagerung an die doppelte Bindung eine andere ist als in den labilen, oder daß wir es nicht mehr mit olefinischen sondern mit cyclischen Verbindungen zu tun haben. Behalten wir im Auge, daß sich die stabilen Formen sehr leicht aus den normalen Bisulfitverbindungen bilden, namentlich bei Anwesenheit anorganischer Säuren, so ist nicht von der Hand zu weisen, daß der zweite Fall vorliegt, d. h. daß wir analogen Ringschluß haben wie bei der Invertierung des Citronellals zum Isopulegol bzw. des Citrals zum Dehydropulegol. In der Tat haben die Ausgangsmaterialien die größte Ähnlichkeit, wie folgende ev. Umsetzung zeigt:



Für das Citronellal würden sich analoge Verhältnisse ergeben. —

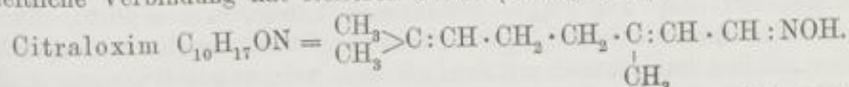
Auch STIEHL (J. pr. II, 58, 78 und 59, 498) hat die Reaktionen des Citrals mit Bisulfit ausführlich behandelt; die Abscheidungen seiner drei

Aldehyde des Lemongrasöls gehen teilweise durch die Bisulfitverbindungen hindurch.

DODGE (Am. 12, 553) hat die löslichen Verbindungen des Citrals mit Natriumbisulfit beobachtet und das Citral aus ihnen ebenfalls regeneriert. Vgl. ferner HEFELMANN (C. 1894, I, 45).

Citralbaryumbisulfitverbindungen. FLATAU und LABBE (Bl. III, 19, 1012) geben eine Methode an, um das Citral von dem Citronellal zu trennen. Sie stellen die normalen Bisulfitverbindungen beider Aldehyde her, lösen sie in Wasser auf und fällen alsdann mit Baryumchlorid. Hierbei soll nur das Citronellalbaryumbisulfit gefällt werden. Nach TIEMANN (B. 32, 812) liegt aber der Sachverhalt derartig, daß, wenn die normale Citralbisulfitverbindung als solche in Lösung geht, alsdann ebenfalls ein Niederschlag mit Baryumchlorid entsteht. In Wirklichkeit geht nun auch ein Teil der normalen Bisulfitverbindung als solche in Lösung, während allerdings der größere Teil sich in die stabile Verbindung umlagert, welche nicht gefällt wird. Deshalb ist die Trennung keine quantitative. —

Von den Wasserstoffverbindungen der dreiwertigen Metalloide reagiert jene des Stickstoffs, das Ammoniak, mit dem Citral, wenn man letzteres in absolutem Äther löst und trocknes Ammoniakgas einleitet. Ein großer Teil des Citrals verharzt jedoch hierbei, so daß sich bisher keine einheitliche Verbindung hat isolieren lassen (B. 26, 2717).

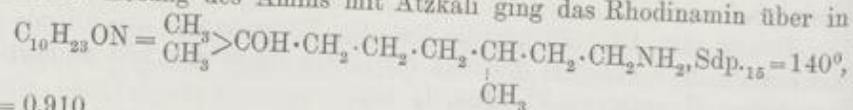


Diese Verbindung wurde von TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2716) glatt erhalten, als sie Citral mit alkoholischer Hydroxylaminlösung versetzten. Öl, Sdp.₁₂ = 143—145°, $d_{20} = 0,9386$, $n_D = 1,51433$, M. R. = 53,59, während sich für das Oxim $C_{10}H_{16}NOH$ 51,77 berechnet. Diese größere Differenz ist analog wie beim Citral aus dem starken Dispersionsvermögen des Oxims zu erklären. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Luftdruck spaltet das Oxim Wasser ab, indem einerseits das Nitril, andererseits eine Base gebildet wird. KERSCHBAUM (B. 33, 887) gibt für das Citraloxim aus Verbenaöl an: Sdp.₁₄ = 147—149°.

Das Nitril der Geraniumsäure $C_{10}H_{15}N$ bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn ein Gemenge von 1 Teil Citraloxim und 2,5 Teilen Essigsäureanhydrid etwa 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht wird. Farblose, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliche Flüssigkeit, Sdp.₁₀ = 110°, $d_{20} = 0,8709$, $n_D = 1,4759$, M. R. = 48,2, während sich für $C_{10}H_{15}N$ 47,5 berechnet. Wir haben hier ziemliche Übereinstimmung, da die Dispersion des Nitrils geringer ist. — Vgl. TIEMANN und SCHMIDT (B. 31, 888), wonach diese Verbindung leicht nur 2 Atome Brom aufnimmt. BOUVEAULT (Bl. III, 29 [1903], 1046) reduziert das Geraniumsäurenitril mit Natrium und Alkohol, er erhält eine Base, welche er

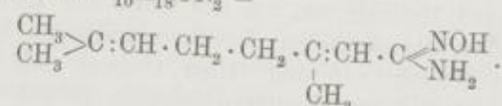
Rhodinamin $C_{10}H_{19}NH_2$ nennt, Sdp.₁₅ = 105°, $d_{20} = 0,839$,

Oxamid ($\text{COC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$), Smp. = 96° (vgl. Citronellol). Beim Trocknen einer ätherischen Lösung des Amins mit Ätzkali ging das Rhodinamin über in



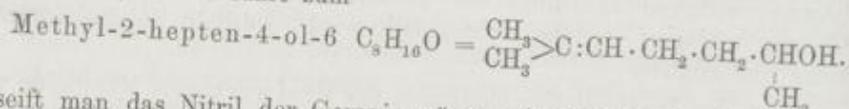
$d_{20} = 0,910$.

Citralamidoxim $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2 =$



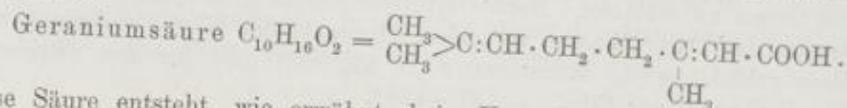
Diese Verbindung bildet sich, wenn man das Nitril mit alkoholischer Hydroxylaminlösung digeriert; Öl. —

Durch Verseifen des Nitrils wird die Geraniumsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ gebildet. Die Ausbeute ist jedoch keine quantitative, sondern es findet eine Nebenreaktion statt, welche führt zum



Verseift man das Nitril der Geraniumsäure mit alkoholischer Kalilauge, destilliert alsdann mit Wasserdämpfen ab, äthert das wäßrige Destillat aus, so hinterläßt der abdestillierte Äther ein Öl, welches, wenn man mit konz. alkoholischem Kali verseift hat, ziemlich einheitlich ist (T. u. S., B. 26, 2720), Sdp. 175° , $d_{20} = 0,8545$, $n_D = 1,4505$, M.R. = 40,40, während sich für den Alkohol $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 40,05 berechnet, riecht nach Linalool. Der Alkohol ist identisch mit dem Alkohol, welcher von WALLACH (A. 275, 171) durch Reduktion des durch trockne Destillation der Cineolsäure erhaltenen Ketons hergestellt worden war. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde daraus von T. und S. das

Methylheptenon $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ hergestellt. Eig. und Derivate vgl. den Bestandteil „Methylheptenon“, welcher sich ebenfalls in ätherischen Ölen findet.



Diese Säure entsteht, wie erwähnt, beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils. Farbloses, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliches Öl, Sdp.₁₃ = 153° , $d_{20} = 0,964$, $n_D = 1,4797$, M.R. = 49,47, während sich für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 49,35 berechnet (vgl. oben S. 654). — Über die Verseifung des Nitrils zur Säure s. die Methode von WALLACH (A. 324, 101); er erhält Geraniumsäure vom Sdp.₁₁ = 153° .

Sowohl das Citraloxim, als auch das Nitril und die Geraniumsäure lassen sich durch Behandlung mit hochprozentiger Schwefelsäure in die Cykloverbindungen überführen, welche sich von einem trimethylierten Tetrahydrobenzol ableiten; s. unten Cyklocitral-Reihe.

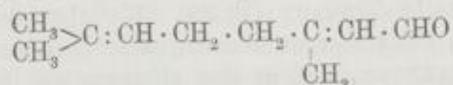
Das Phenylhydrazon des Citrals $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{16} : \text{NNHC}_6\text{H}_5$ wird erhalten (B. 26, 2716) beim Zusammenbringen von Citral und Phenyl-

hydrazin. Rotes Öl, welches sich auch bei der Destillation im Vakuum unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Das Anilid des Citrals $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_{16} : N \cdot C_6H_5$ bildet sich beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Citral und Anilin im Ölbad auf ca. 150° ; gelbes Öl, Sdp.₂₀ ca. 200° . —

Citralsemicarbazone $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$. WALLACH und NASCHOLD (B. 28, 1957) stellen im Jahre 1895 aus dem Citral das Semicarbazon her, sie erhalten zwei durch ihre Löslichkeitsverhältnisse sich wenig unterscheidende und daher schlecht zu trennende isomere Semicarbazone, von denen das eine in Nadelchen kristallisiert, die nicht ganz scharf bei 150° schmelzen, während das andere in Form bei etwa 160° schmelzender Schüppchen auftritt, und zwar erhält man beide Modifikationen, mag man vom Citral aus Geraniol oder vom natürlich vorkommenden Citral ausgehen. Die Forscher sprechen sich für eine physikalische Isomerie aus. TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2133) geben an, daß das Semicarbazon des Citrals sich nicht zur Charakterisierung des letzteren eignet, da die Schmelzpunkte in sehr weiten Grenzen liegen, indem sogar Schmelzpunkte von 130 — 135° erhalten werden.

Aus demselben Jahre 1895 liegt eine Abhandlung von BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 1159) vor „sur l'essence de Lémon gras“. Sie erhalten zwei Fraktionen, von denen die eine Sdp.₁₀ = 107 — 110° , die andere Sdp.₁₀ = 110 — 112° hat. Sie stellen aus beiden Semicarbazone dar und unterscheiden deren drei vom Smp. 171° , 135° und 160° ; vgl. auch B. und B. (C. r. 122, 84). Das bei 160° schmelzende kristallisiert in Nadeln, während das vom Smp. 171° Blättchen darstellt. BARBIER und BOUVEAULT zerlegen das bei 171° schmelzende Semicarbazon mittels 15% iger Schwefelsäure in der Siedehitze und erhalten neben viel Cymol ein Citral, welches ein bei 135° schmelzendes Semicarbazon liefern soll. Dieses letztere entsteht nach B. und B. immer als Hauptprodukt, wenn man die Hauptfraktion des aus Lemongrasöl abgeschiedenen Citrals mit Semicarbazid reagieren läßt. Sie verneinen die Strukturisomerie dieser Aldehyde und nehmen chemisch verschiedene Formen an. Sie geben diese Ansicht im Jahre 1896 (C. r. 122, 844) auf, indem sie die beiden Semicarbazone vom Smp. 135° und 171° von malenoiden und fumaroiden Konfigurationen des Citrals ableiten, wobei sie wörtlich sagen: „la transformation de l'une d'elles en lémonal, dont la constitution



est actuellement certaine, s'expliquera tout naturellement par une isomérisation stéréochimique maléol-fumarique.“

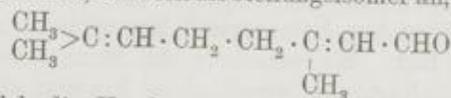
Im Jahre 1898 (B. 31, 821) kommen TIEMANN und KRÜGER auf die Reaktion des Citrals mit Semicarbazid zurück. Sie erhalten aus allen Citralen Semicarbazone vom Smp. 130 — 171° , aus welchen konstant schmelzende Fraktionen zu erhalten sind, die auch verschiedene Kristallformen zeigen.

In demselben Jahre 1898 (B. 31, 2313) betont TIEMANN nochmals, daß gerade für das auf verschiedenem Wege dargestellte Citral ein Semicarbazon vom Smp. 130—171° charakteristisch ist.

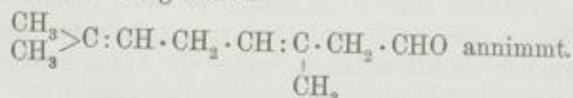
Vgl. ebenfalls STIEHL (J. pr. II, 58, 51 und II, 59, 498).

B. 31, 3330 bringt TIEMANN 1898 weitere Beobachtungen, indem er aus Citral, auf fünf verschiedenen Wegen dargestellt, stets ein bei 164° schmelzendes Citralsemicarbazon erhält, wenn man 5 Teile Citral in 30 Teilen Eisessig auflöst und mit 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt. Es fallen 60—70% eines in Nadeln kristallisierenden, bei 164° schmelzenden Semicarbazons aus. Aus der essigsauren Mutterlauge wird alsdann ein in Blättchen kristallisierendes bei 171° schmelzendes Semicarbazon erhalten. Dieses Semicarbazon ist identisch mit dem schwerlöslichen Semicarbazon, welches aus dem um 135° schmelzenden Semicarbazongemisch durch häufig wiederholtes Umkristallisieren gewonnen werden kann. Hieraus ist zu folgern, daß stets aus allen Citralen hauptsächlich das bei 164° schmelzende, dagegen nur zu 6—10% das bei 171° schmelzende zu erhalten ist. Wird das bei 164° schmelzende Semicarbazon mit nur wenig vom Smp. 171° vermischt, so bekommt man Depressionen von 130—171°.

BOUVEAULT (Bl. III, 21, 419) gibt ebenfalls an, daß man aus Citral verschiedenster Herkunft stets die beiden Semicarbazone vom Smp. 164° und 171° in verschiedenen Mengenverhältnissen erhält. Er modifiziert seine früher mit BARBIER (C. r. 121, 1160 und 122, 844) ausgesprochene Ansicht über das „Lémonal stable“ und „Lémonal instable“ dahin, daß dem ersteren das Semicarbazon vom Smp. 164°, dem letzteren das Semicarbazon mit dem Smp. 171° entspreche. In der zweiten Abhandlung (Bl. III, 21, 423) streicht er die Bezeichnung „Lémonal stable“ und „instable“, weil die Beständigkeit von dem Lösungsmittel abhängt; er spricht sie nunmehr nicht als stereoisomer, sondern als stellungsisomer an, indem er ev. für Citral a



und für Citral b die Konfiguration



Kurz vorher hatte TIEMANN (B. 32, 115) über das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid berichtet. In dieser Abhandlung gibt TIEMANN an, daß es ihm gelungen sei das Citral in zwei Fraktionen zu zerlegen, von denen die eine vorwiegend das bei 164° schmelzende Semicarbazon, die zweite vorwiegend das Semicarbazon vom Smp. 171° liefert. Aus den Semicarbazonen lassen sich diese Citrale nicht abscheiden. Dagegen gelang es TIEMANN aus der normalen Natriumbisulfidverbindung durch Soda und durch Zusatz von Äther ein Citral zu erhalten, welches in nahezu quantitativer Ausbeute das bei 164° schmelzende Citralsemicarbazon liefert; er bezeichnet diesen Aldehyd als Citral a. Das

Citral b erhielt er aus der ausgeätherten wäßrigen Lösung, indem er das Citral freimachte und in die normale Natriumbisulfidverbindung umwandelte; indem er nun obige Operation mit Soda und Äther wiederholte, konnte er schließlich eine Citralfraktion isolieren, die das bei 171° schmelzende Semicarbazon liefert; er nennt das diesem Semicarbazon zugrunde liegende Citral das Citral b, welches sowohl im natürlich vorkommenden, als auch im künstlich dargestellten Citral immer nur in geringen Mengen, zu 5—10% vorkommt. TIEMANN sieht in seinen Citralen a und b Raumisomere.

Es liegt sodann aus dem Jahre 1900 (B. 33, 877) die nächste Abhandlung von TIEMANN über die beiden raumisomeren Formen des Citrals vor. BARBIER hatte inzwischen (Bl. III, 19, 423) 1899 die Beweisführung TIEMANN'S als richtig anerkannt. Die Arbeit TIEMANN'S füllt nun die Lücke aus, daß das Citral b immerhin noch nicht ganz rein gewesen war; es wird nunmehr eine quantitative Trennung des Citrals in seine beiden stereoisomeren Formen a und b ausgeführt und damit der Einwurf STIEHLS (J. pr. II, 59, 497) widerlegt. A. a. O. S. 880 wird die Darstellung des Citral b beschrieben, indem seine Eigenschaft, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu kondensieren als die Modifikation a, benutzt wird.

KERSCHBAUM (B. 33, 885) isoliert aus dem Citral des Verbenaöls ebenfalls ein Citral a und ein Citral b, von welchen das erstere das Semicarbazon vom Smp. 164°, das zweite das vom Smp. 171° liefert.

Fassen wir die Resultate, welche bei der Einwirkung des Semicarbazids auf Citral erhalten wurden, zusammen, so ergibt sich, daß das Rohcitral, von welcher Darstellung es auch immer sei, stets ein Gemisch von Semicarbazonen liefert, welches naturgemäß einen niedrigen Schmelzpunkt, bis zu 130° herunter, besitzt; durch sehr oft ausgeführte fraktionierte Kristallisation gelingt es, einigermaßen konstante Schmelzpunkte von 171 und 164° zu erhalten. Diese Trennung wird jedoch leichter herbeigeführt, wenn man, wie oben erwähnt, nach TIEMANN in Eisessig gelöstes Citral mit Semicarbazidchlorhydrat behandelt. Auch kann man zuerst die Trennung von Citral a und Citral b nach der Cyanessigsäuremethode vornehmen. Dem Citral a entspricht das Semicarbazon vom Smp. 164°, dem Citral b jenes vom Smp. 171°. Das Rohcitral besteht hauptsächlich aus Citral a und enthält höchstens bis zu 10% des Citrals b (vgl. Citral a und b).

Citralthiosemicarbazon $C_{11}H_{19}N_3S = C_9H_{15} \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. FREUND und SCHANDER (B. 35, 2602) stellen diese Verbindung dar, indem sie 1 g Thiosemicarbazid in Essigsäure lösen und 1,75 g Citral hinzusetzen. Nach dem Durchschütteln erhält man Kristalle vom Smp. 107—108°, unl. in kaltem Wasser, Benzol, Toluol, Ligroin.

Semioxamazon des Citrals $C_{12}H_{19}N_3O_2 = C_9H_{15} \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Bereitung des Semioxamazons verfahren KERP und UNGER (B. 30, 590) so, daß sie die Semioxamazidlösung mit äquivalenten Mengen Citral reagieren lassen. Das Kondensationsprodukt bildet eine weiße schwammige Masse, unlöslich in Wasser und Äther, ll. in Alkohol. Smp. 190—191° ohne Zersetzung.

Citral a und Citral b und ihre Derivate. Schon seit dem Beginn der Arbeiten über das Citral hatte man beobachtet, daß sich dieser Aldehyd bei gewöhnlichem Druck nicht mit konstantem Siedepunkt destillieren läßt, daß er vielfach nur innerhalb mehrerer Grade übergeht; selbst im Vakuum ist der Siedepunkt nicht konstant, sondern auch in diesem Fall ist ein Sieden innerhalb von 4—6 Graden festgestellt worden. Dieselben Beobachtungen sind am Citral verschiedenster Herkunft gemacht worden, sei es, daß man es aus einem ätherischen Öl isolierte oder auf synthetischem Wege aus Geraniol, Linalool oder aus der Geraniumsäure gewann. Es konnte nun dieses nicht konstante Sieden, abgesehen von Beimengungen, von mehreren chemisch verschiedenen Citralen herrühren, oder aber von physikalischen Isomeren. Man versuchte zunächst eine Trennung durch fraktionierte Destillation herbeizuführen, besonders die französischen Forscher betraten diesen Weg; aber so sorgfältig man auch fraktionierte, es gelang nicht, zu Citralen zu kommen, die einheitlich waren bzw. einheitliche Derivate lieferten. Es hatte dies eben darin seinen Grund, daß in der Tat nicht chemisch verschiedene Citrale vorliegen, sondern nur physikalische Isomere, die sehr leicht ineinander übergehen. Daß verschiedene Citrale existieren, war aber nicht nur an dem ungleichen Sieden, sondern auch an der Verschiedenheit einiger Derivate alsbald auf chemischem Wege nahe gelegt worden. Namentlich waren es die Semicarbazone mit ihren verschiedenen Schmelzpunkten gewesen, welche immer wieder zu dem Versuch anregten das Rohcitral in seine Komponenten zu zerlegen. Man gelangte früher zu der Überzeugung, daß den beiden Semicarbazonen vom Smp. 164 und 171° zwei physikalische Isomere zugrunde liegen, als man diese Citrale isolieren konnte. Bis zum Jahre 1899 hatte man nun aus jedem Citral immer ein Gemisch von Semicarbazonen erhalten, es war nicht gelungen ein Citral herzustellen, welches nur das bei 164 oder nur das bei 171° schmelzende Semicarbazon ergab. Erst TIEMANN (B. 32, 117) isolierte das Citral a in nahezu reinem Zustande aus der normalen Natriumbisulfitverbindung (vgl. Semicarbazon des Citrals); dieses lieferte fast nur das Semicarbazon Smp. 164°. Es gelang ihm noch nicht, das Citral b in ganz reinem Zustande abzuscheiden. Für Citral a fand er: Sdp.₂₀ = 118—119°, $d_{20} = 0,8898$, $n_D = 1,4891$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte dieses Citral wie gewöhnliches Citral: Aceton und Lävulinsäure; bei der alkalischen Kondensation wurde ein Pseudojonon erhalten, welches ebenfalls dem aus gewöhnlichem Citral erhaltenen gleich, auch wurde bei seiner Invertierung sowohl α - wie β -Jonon gewonnen. Für Citral b (70% b, 30% a) fand TIEMANN: Sdp.₂₀ = 117—118°, $d_{20} = 0,8888$, $n_D = 1,4895$. Auch dieses Citral liefert bei der Oxydation: Aceton und Lävulinsäure; hieraus folgt, daß die chemische Konstitution beider Citrale dieselbe sein muß. Auch die Kondensation zu Pseudojonon und die Invertierung des letzteren zu Jonon verläuft ganz analog wie jene aus gewöhnlichem Citral und Citral a.

In dem nächsten Jahre 1900 erschien alsdann die Abhandlung TIEMANN'S (B. 33, 877), in welcher er auch die Reindarstellung von Citral b

beschreibt. Es wird zunächst festgestellt, daß sowohl Citral a, als auch b mit Bisulfit die normale kristallisierte Doppelverbindung liefern, aus welcher wiederum Citral a und Citral b als solche abgeschieden werden können; dagegen geben sie zwar auch mit Natriumsulfit und Natriumbicarbonat die labilen Sulfonsäuren, aber bei der Abscheidung aus denselben entstehen wiederum Gemische von Citral a und b, indem immer vorwiegend das erstere gebildet wird, dagegen nur bis zu ca. 10% Citral b. Auch bei der Spaltung der einheitlichen Semicarbazone findet eine Isomerisierung und keine Reinabscheidung der beiden Isomeren statt, auch wenn man die Semicarbazonspaltung durch Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfströme ausführt, wobei nur wenig Cymol gebildet wird. Es konnte jedoch nunmehr festgestellt werden, daß Citral a und Citral b mit Aceton kondensiert Pseudojonone liefern, welche verschieden schmelzende Semicarbazone ergeben. Citral a gab ein Pseudojonon, dessen Semicarbazon bei 142° schmolz, während das Semicarbazon des Pseudojonons aus Citral b einen Smp. 143—144° aufwies, dagegen schmolz das Gemenge beider von 110—115°; durch Umkristallisieren wurde aus dem Gemisch das Semicarbazon vom Smp. 142° erhalten, während jenes vom Smp. 143—144° in der Mutterlauge blieb. Citral b wurde gewonnen, indem seine Fähigkeit, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu kondensieren als Citral a, benutzt wurde; der Schmelzpunkt der Cyanessigsäureverbindung a liegt bei 122°, während b bei 94° schmilzt; Citral b Sdp. $t_{12} = 102-104^{\circ}$, $d_{40} = 0,888$, $n_D = 1,49001$, $\alpha_D = \pm 0$. Im Lemongrasöl wurden 73% Citral a, 8% Citral b und 19% Terpene festgestellt, im Verbenaöl ein Citral, welches aus 80% Citral a und 17—20% Citral b besteht.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß einmal beide Citrale oxydiert Lävulinsäure und Aceton liefern, daß sie sich ferner nach der VERLEYSchen Methode gleichmäßig in Methylheptenon und Acetaldehyd spalten. Hieraus müssen wir folgern, daß die chemische Konstitution dieselbe ist, daß demnach nur physikalische Isomerie im Sinne der Fumar- und Maleinsäure vorliegen kann. Die Derivate müssen verschieden sein, sobald diese Isomerie erhalten bleibt, deshalb schmelzen die Semicarbazone und Cyanessigsäuren verschieden, auch bei den Pseudojononen bleibt die Strukturisomerie bestehen; sie muß jedoch in der Cyklocitralreihe verschwinden, was auch in der Tat der Fall ist, da immer dieselben Jonone erhalten werden. Aber zweifellos muß es demnach auch verschiedene Geraniole geben, die sich ebenfalls durch die abweichenden Schmelzpunkte der Derivate werden konstatieren lassen.

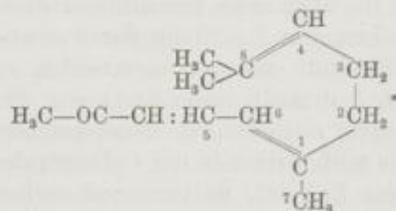
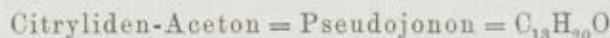
Der Unterschied in den Eigenschaften der Derivate der beiden Citrale tritt auch bei den Oximen noch hervor: das Oxim des Citrals b siedet unter 11 mm Druck bei 136—138°, während das aus Citral a unter 12 mm bei 143—145° destilliert. Dagegen konnte in den Naphtocinchoninsäuren kein Unterschied mehr konstatiert werden; die aus Citral b dargestellte schmolz bei ca. 200°, ein hergestelltes Gemisch der Naphtocinchoninsäuren aus a und b ließ kaum eine Depression des Schmelzpunktes erkennen. —

Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure usw. wirken auf Citral ebenfalls wasseranlagernd bzw. abspaltend, so daß auch hier Cymolbildung sowie Invertierung zu konstatieren ist; Salpetersäure wirkt alsbald stark oxydierend. Auch P_2O_5 wandelt das Citral leicht in Cymol um. —

Analog verläuft auch die Einwirkung der organischen Säuren, ihrer Anhydride bzw. Chloride; alle wirken wasserentziehend unter Cymolbildung, daneben findet aber auch Invertierung zur Dehydro-Pulegolreihe bzw. zur Cyclocitralreihe statt. —

Die wichtigsten Reaktionen des Citrals mit organischen Verbindungen sind die Kondensationen, wobei also das Sauerstoffatom der CHO-Gruppe mit 2 Wasserstoffatomen einer organischen Verbindung austritt. Besonders sind zu derartigen Kondensationen einmal Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester geeignet, welche neben der CO-Gruppe eine CH_2 -Gruppe mit zwei leicht austretenden Wasserstoffatomen enthalten, oder aber Amine oder Imine. Letztere Kondensationen sind zum größten Teil bereits beschrieben worden, es erübrigen noch jene, bei denen gleichzeitig ein anderes Molekül unter Ringschluß beteiligt ist. Alle diese Kondensationsreaktionen sind ausführlicher als beim Citronellal studiert worden, besonders ihre Umwandlungsprodukte, soweit sie der Cyclocitralreihe angehören.

Die Kondensationen lassen sich ausführen, wenn man in alkalischer oder saurer Lösung arbeitet; um jedoch die Invertierungen zu vermeiden, verfährt man am besten so, daß man Alkalien oder alkalische Erden in wäßriger Lösung zu diesem Zweck anwendet; auch Alkoholate sind vielfach mit Erfolg in vorliegendem Falle zur Anwendung gekommen; selbstverständlich wirkt in allen diesen Fällen das Alkali kondensierend.



Gelegentlich der Untersuchung des Aromas der Iriswurzel gelangten TIEMANN und KRÜGER zu dem Keton Iron $C_{13}H_{20}O$, welches der Träger des Veilchengeruchs ist. Um das Iron ev. zu synthetisieren, ließen sie Citral und Aceton mit wäßrigen Alkalien unter Schütteln in Berührung (B. 26, 1893, 2692). Es hatte sich Citryliden-Aceton nach folgender Umsetzung gebildet: $C_9H_{15}CHO + CH_3COCH_3 = C_9H_{15} \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$. Sdp.₁₂ = 143—145°, wasserhelles Öl, $d = 0,9044$, $n_D = 1,5275$, verbindet sich nicht zu einer kristallinischen Bisulfitverbindung, gibt mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin usw. Kondensationsprodukte, M. R. = 65,3 ber. für $C_{13}H_{20}O$ = 60,94; diese Differenz ist wie beim Citral und Citraloxim durch die

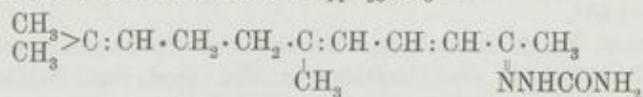
hohe Dispersion zu erklären. Das Phenylhydrazon und Oxim sind ölige Flüssigkeiten. Wie das Citral, so neigen auch das Pseudojonon und seine Derivate zu Ringschlüssen; wir haben nun wieder zwei Möglichkeiten, daß hierbei entweder der Cymoltypus entsteht, wenn Kohlenstoffatom 4 und 5 sich verbinden, oder aber der Cyklocitraltypus, wenn Kohlenstoffatom 8 und 6 miteinander verkuppelt werden. Der erstere Fall scheint nur in ganz untergeordneter Weise einzutreten, hauptsächlich haben wir den zweiten Ringschluß; wahrscheinlich ist es das an C₆ gebundene Wasserstoffatom, welches wegen der beiden benachbarten doppelten Bindungen als besonders beweglich abgespalten wird; die Bedingungen dieses Ringschlusses werden später erörtert.

Über die Darstellung des Pseudojonons vgl. auch D. R. P. 73 089, Frdl. III, 889.

In der nächsten ausführlichen Abhandlung über das Veilchenketon (B. 31, 808) bespricht TIEMANN im Jahre 1898 zunächst die Kondensationsbedingungen zwischen Citral und Aceton; er betont, daß die Alkalien, wie früher schon CLAISEN usw. gefunden haben, in starker Verdünnung kondensierend zwischen Aldehyd und Keton wirken, auch Cyankalium, Borax usw. bewirken diese Reaktion. — Pseudojonon neigt stark zu Verharzungen, ist schwer mit Wasserdämpfen flüchtig.

Pseudojononbisulfidverbindung. Wenn Pseudojonon mit der anderthalbfachen oder doppelten Menge konzentrierter käuflicher Natriumbisulfidlösung, verdünnt mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wird, so entsteht eine klare wäßrige Lösung der Doppelverbindung, welche durch Ausäthern von Beimengungen befreit werden kann. Diese wäßrige Lösung scheidet mit Natronlauge in der Kälte Pseudojonon ab.

Pseudojononsemicarbazon C₁₄H₂₃ON₃ =



bildet sich, wenn man einigermaßen durch Aussieden gereinigtes Pseudojonon anwendet. Der Schmelzpunkt liegt unregelmäßig von 110—142°. Durch fraktionierte Kristallisation läßt sich ein Semicarbazon vom Smp. 142° erhalten; alle Semicarbazone haben dieselbe Zusammensetzung. Die Semicarbazone lassen sich spalten, indem man die alkoholische Lösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt.

| | Sdp. 12 mm | d_{20} | n_D |
|---|----------------------------|----------|---------|
| 1. Pseudojonon, durch Fraktionierung gereinigt | 143—145° | 0,9044 | 1,5275 |
| 2. Pseudojonon, aus Natriumbisulfidverbindung gereinigt | a) 10,5 mm = 141—142,5° | 0,8980 | 1,53155 |
| | b) 11,5 mm = 141—143° | 0,8980 | 1,52868 |
| | c) 12 mm = 143—145° | 0,8984 | 1,53346 |
| 3. Pseudojonon, aus Semicarbazon gereinigt | aus Semicarbazon Smp. 123° | | |
| | a) 13 mm = 147—150° | 0,9025 | 1,5318 |
| | b) 12 mm = 146—148° | 0,898 | 1,5274 |

Der verschiedene Schmelzpunkt der Semicarbazone ist analog der Unregelmäßigkeit in den Schmelzpunkten der Citralsemicarbazone und auf physikalische Isomerien des Pseudojonons zurückzuführen.

Lävulinsäure und Aceton entstehen durch Oxydation des Pseudojonons mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung unter guter Eiskühlung (a. a. O. S. 845).

p-Bromphenylhydrazon des Pseudojonons $C_{15}H_{25}BrN_2 = C_{13}H_{20} : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (a. a. O. S. 846.) Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Pseudojonon in Eisessig mit einer etwa 10%igen Auflösung von p-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt; man gießt in Wasser, es scheidet sich ein Öl ab, welches allmählich erstarrt. Smp. 102—104°, außerordentlich zersetzlich.

DOEBNER (B. 31, 1888) untersucht ebenfalls die Kondensationsreaktion zwischen Citral und Aceton. Er erhält Rohöl Sdp.₂₅ = 160—175°, gereinigt durch die Bisulfitverbindung hindurch Sdp.₂₂ = 158—164°, $d_{18} = 0,900$, Semicarbazon Smp. 142°. Für ein nach dem Chlorkalkverfahren (vgl. unten) hergestelltes Pseudojonon wird ein Rohprodukt erhalten Sdp.₂₀ = 140—170°, gereinigt Sdp.₂₂ = 157—163°, $d_{18} = 0,901$, Semicarbazon Smp. 139—140°.

STIEHL (J. pr. II, 58, 51) hatte das Lemongrasöl untersucht und unterschied in ihm drei Aldehyde: Citriodoraledehyd, Citral=Geranial und Allolemonal (vgl. oben); diese drei Aldehyde kondensierte er mit Aceton. A. a. O. S. 79 gilt er für Citriodoryliden-Aceton Sdp.₁₂ = 149—152°, $d_{20} = 0,8980$, $n_{D20} = 1,52903$, M. R. = 65,94, ber. für $C_{13}H_{20}O^{\bar{5}} = 60,94$, Semicarbazon Smp. 105—140°, rein = 134—135°. A. a. O. S. 84 für Geranyliden-Aceton: Sdp.₁₂ = 143—145°, $d_{20} = 0,9037$, $n_D = 1,52736$, Semicarbazon Smp. 110—112°. A. a. O. S. 89 für Allolemonylden-Aceton: Sdp.₁₂ = 157—159°, $d_{20} = 0,900$, $n_D = 1,53150$, Semicarbazon Smp. 142—143°.

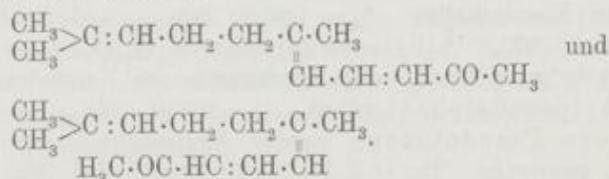
Außerdem liegen Darstellungsversuche über Pseudojonon von ZIEGLER (J. pr. II, 57, 493) und von FRITZSCHE u. Co., engl. Pat. 26 350, amerik. Pat. 601 193 und franz. Pat. 260 319 vor (Ch. Z. 1898, 339). Es wird zur Kondensation Chlorkalk usw. verwendet.

TIEMANN (B. 31, 2318 und 32, 827) wendet sich 1899 ausführlich gegen ZIEGLER, STIEHL und FRITZSCHE & Co. und gibt nochmals Daten über das Pseudojonon, die sich mit den früher von ihm erhaltenen decken; die drei Kondensationsprodukte STIEHLS enthalten wesentlich Pseudojonon, vermengt mit anderen Bestandteilen. Es wird gezeigt, daß die Kondensation mit Chlorkalk nur deshalb vor sich gehen kann, weil freies Calciumhydroxyd zugegen ist.

Der Schmelzpunkt der Semicarbazone des Pseudojonons, welcher innerhalb weiter Grenzen liegt, ließ jedoch noch eine Lücke bestehen, welche erst durch die Arbeiten über das Citral ausgefüllt wurde. Wie oben auseinandergesetzt wurde, besteht jedes Rohcitral, also auch die Rohöle, welche dieses Citral liefern, aus zwei strukturisomeren Verbindungen. Es gelang TIEMANN diese beiden Citrale a und b zu isolieren. Auch stellte

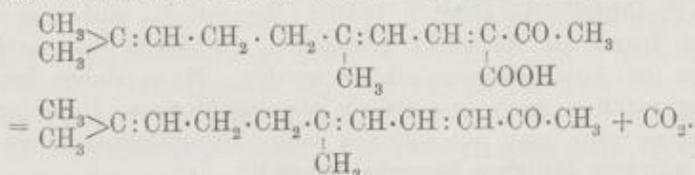
er alsbald (B. 32, 118) aus Citral a das Pseudojonon her, welches folgende Eigenschaften besaß (B. 32, 829): Sdp.₂₀ = 159—163°, $d_{20} = 0,8954$, $n_D = 1,5317$; dieses Pseudojonon gibt alsbald ein Semicarbazon vom Smp. 142°, während das Rohcitral ein Pseudojonon liefert, dessen Semicarbazon in sehr weiten Grenzen schmilzt. Das Citral b (B. 33, 882) gibt ein Pseudojonon: Sdp.₁₅ = 146—150°, $d_{18} = 0,898$, $n_D = 1,53446$, Semicarbazon vom Smp. 143—144°. Mischt man dieses Semicarbazon mit dem Semicarbazon vom Smp. 142°, so erhält man starke Depression auf 115—120°. Durch dieses Verhalten ist auch die eigentümliche Erscheinung des wechselnden Schmelzpunkts aller früheren Semicarbazone des Pseudojonons erklärt, da man zu der Herstellung des letzteren stets nur Rohcitral (a und b) verwendet hatte.

Es liegen demnach im Pseudojonon wahrscheinlich folgende beide stereoisomeren Formen vor:



Die Pseudojononsemicarbazone werden durch Schwefelsäure schon in der Kälte aufgespalten. —

VERLEY (Bl. III, 21, 417) kondensiert Citral mit Acetessigester bei Gegenwart von Pyridin; bei dem Erwärmen der Einwirkungsprodukte auf 90° entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht Pseudojonon:



HAARMANN und REIMER (C. 1901, II, 380, D. R. P. 122466) stellen Pseudojonon her, indem sie die schwach alkalisch reagierende Lösung von labilen citraldihydrosulfonsauren Alkalisalzen mit Aceton versetzen und das Gemisch 4—8 Stunden erhitzen. Das Pseudojonon wird durch überschüssiges Alkalihydrat aus den gebildeten pseudojononhydrosulfonsauren Alkalisalzen in Freiheit gesetzt.

KAYSER (C. 1902, I, 337, D. R. P. 127661) gewinnt Pseudojonon aus Citral und Aceton, indem er Wasser ausschließt; er kondensiert mit Superoxyden der Alkalimetalle oder mit den Oxyden und Superoxyden der Erdalkalimetalle. Beim Natriumsuperoxyd verläuft die Reaktion in der Kälte, während bei schwächer wirkenden Agentien erwärmt werden muß.

HAARMANN und REIMER (C. 1902, I, 1137, D. R. P. 130457) verwenden als Kondensationsprodukt Lanthanoxyd, Bleioxyd bzw. basische Salze; eine wesentliche Verharzung des Pseudojonons findet hierbei nicht statt.

Pseudojononhydrat $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ wird nach COULIN (C. 1903, II, 473, D. R. P. 143724) gewonnen, indem man konzentrierte Schwefel- oder

Phosphorsäure bei niedriger Temperatur in geringerer Menge, als zur Herstellung von Jonon erforderlich ist, einwirken läßt. Dicke, gelbe, beinahe geruchlose Flüssigkeit, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, Sdp.₉ = 176—178°, $d_{15} = 0,960$ und $d_{20} = 0,957$, Semicarbazon Smp. 144°. Es bleibt unentschieden, an welche doppelte Bindung sich das Wasser angelagert hat.

Homologe des Pseudojononhydrats stellt ebenfalls COULIN (D. R. P. 150771, C. 1904, I, 1307) her, indem er analog die angegebenen hochprozentigen Säuren auf homologe Pseudojonone einwirken läßt. Methylpseudojonon $C_{14}H_{22}O$, gewonnen durch Kondensation des Citrals mit Methyläthylketon hat $d_{20} = 0,896$, gibt Methylpseudojononhydrat $C_{14}H_{24}O_2$, $d_{20} = 0,950$, Sdp._{12,5} = 186—192°, liefert öliges Semicarbazon. Ein Gemisch aus mehreren Methylpseudojononen ($d_{20} = 0,912$) gibt Hydrat von folgenden Eigenschaften: $d_{20} = 0,956$, Sdp._{13,5} = 185—195°, Semicarbazon Smp. 193°. Äthylpseudojonon $C_{15}H_{24}O$, $d_{20} = 0,913$, aus Citral und Methylpropylketon durch Kondensation mit Natronlauge erhalten, gibt ein Äthylpseudojononhydrat, $d_{20} = 0,950$, Sdp._{17,5} = 198—205°.

Homologe Pseudojonone wurden hauptsächlich von HAARMANN und REIMER gewonnen. Im D. R. P. 75128 (B. 27, Ref. 768) finden wir, daß Citral auch mit den Homologen des Acetons kondensiert werden kann, wie z. B. mit Methyläthylketon usw.

Methylpseudojonon $C_{14}H_{22}O$ siedet bei 21,5 mm = 160—175°; dieses Homologe läßt sich ebenfalls zum homologen Jonon invertieren (C. 1902, I, 235 und II, 613). Weiter wird diese Reaktion ausgeführt im D. R. P. 150827 (C. 1904, I, 1379). Namentlich wird hier auf die vielfachen Isomeren Rücksicht genommen, die durch das verschiedene Eingreifen der Aldehydgruppe erklärt werden. Es entstehen bei der Invertierung natürlich auch verschiedene homologe Jonone. Diese homologen Pseudojonone kann man mit schwach saurer Bisulfidlösung in ein leichter und ein schwerer lösliches Isomeres zerlegen.

Citrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$. Citral und Acetessigester (HAARMANN und REIMER, D. R. P. 124227 und C. 1901, II, 902 und 1102) lassen sich kondensieren, wenn man auf das Gemisch der Komponenten Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig bei nicht zu hoher Temperatur einwirken läßt. Dieser Ester, ein farbloses Öl, lagert sich selbst beim Sieden unter vermindertem Druck in einen isomeren Körper um (vgl. C. 1898, I, 228). Die durch Verseifen des destillierten Esters erhaltene Säure $C_{14}H_{20}O_3$ schmilzt bei 138°. Dagegen läßt sich der Citrylidenacetessigester durch starke Säuren in einen cyclischen Ester umwandeln, welcher β -Jonon liefert; vgl. SEELER (Diss. Heidelberg 1897) und TIEMANN (B. 31, 866).

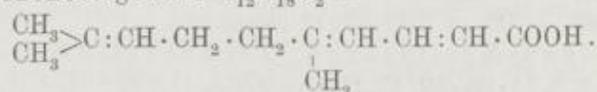
Acetylpseudojonon (HAARMANN und REIMER, D. R. P. 126960; C. 1902, I, 77) kann durch Kondensation von Citral mit Acetylaceton erhalten werden. Dabei entsteht zunächst das Citrylidenbisacetylaceton vom Smp. 46—48°; durch Erhitzen geht dieser Körper in ein Isomeres vom Smp. 121—122° über. Durch Einwirkung konzentrierter Säuren

wird Acetyljonon erhalten, welches seinerseits β -Jonon liefert. Vgl. WEDEMEYER (Diss. Heidelberg 1897, 24).

Zur Kondensation von Citral und Aceton wird von den Farbfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co. (D. R. P. 147839; C. 1904, I, 128) Alkaliamid verwendet.

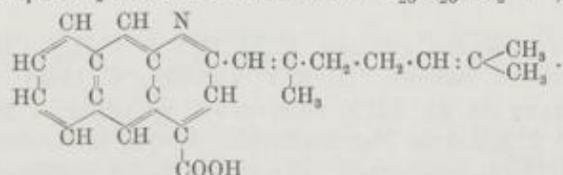
Das Pseudojonon ist nach allen diesen Mitteilungen ein leicht zersetzliches, dreifach ungesättigtes Keton, welches namentlich gegen Alkalien sehr empfindlich ist; Säuren invertieren es in das Jonon, ebenso gehen die homologen Pseudojonone in homologe Jonone über. Das Pseudojonon reagiert vermöge der Ketongruppe mit Semicarbazid, auch mit andern substituierten Ammoniaken. Die beiden benachbart stehenden doppelten Bindungen scheinen ein sterisches Hindernis dafür zu sein, daß sich bei dem Semicarbazon kein zweites Molekül Semicarbazid anlagert (vgl. RUPE und SCHLOCHOFF, B. 36, 4382), während das Citronellylidenacetone mit zwei Molekülen Semicarbazid reagiert. Reduktionsprodukte des Pseudojonons sind nicht dargestellt worden, ebensowenig Derivate, die durch Anlagerung an die doppelten Bindungen entstehen.

Citrylidenessigsäure $C_{12}H_{18}O_2 =$



Der Äthylester dieser Säure wird nach VERLEY (Bl. III, 21, 416) gewonnen, wenn man Citral mit Malonsäuremonoäthylester und Pyridin auf 95–100° erhitzt. Pseudojononartig riechendes Öl, Sdp.₂₄ = 160–162°. TÉTRY (Bl. III [1902], 27, 601) kondensiert Citral mit Jodessigester bei Gegenwart von Zink; das Reaktionsprodukt ist kein einheitliches, da es innerhalb weiter Grenzen siedet. Hauptfraktion Sdp.₉ = 129° ist der Äthylester $C_{14}H_{22}O_2$. Außerdem entsteht ein Lakton von der Formel $C_{14}H_{20}O_3$, welches bei 10 mm Druck gegen 160° siedet. Die Citrylidenessigsäure erhält TÉTRY, indem er den Äthylester mit alkoholischem Kali verseift; farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₈ = 175°, welche ein kristallinisches Kupfersalz gibt.

α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure $C_{23}H_{23}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O =$



DOEBNER (B. 27, 352) stellte im Jahre 1894 diese und analoge Naphthocinchoninsäuren her; sie haben sich für Identifizierungen sehr brauchbar erwiesen, auch für einigermaßen quantitative Abscheidung der betreffenden Aldehyde eignen sich diese Derivate. Brenztraubensäure und Citral (je 1 Mol.) mit einem geringen Überschuß des letzteren, bzw. des auf einen Aldehyd zu prüfenden Öles, werden in absolutem Alkohol gelöst, hierzu wird β -Naphthylamin (1 Mol.) ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung ungefähr 3 Stunden am Rückfußkühler im Wasserbade erhitzt.

inher nicht!

Man beachte indessen, daß die Brenztraubensäure allein mit β -Naphthylamin reagiert unter Bildung der α -Methyl- β -Naphthocinchoninsäure vom Smp. 310° , so daß man immer etwas Überschuß von Aldehyd anwenden muß. Den Schmelzpunkt der α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure gibt DOEBNER zunächst zu 197° an. 1898 kommt er (B. 31, 3195) auf diese Reaktion zurück; es wird hinzugefügt, daß erwähnte α -Methyl- β -Naphthocinchoninsäure noch weiter reagiert und einen neutralen Körper vom Smp. 232° gibt (vgl. TIEMANN, B. 31, 3324). Man muß deshalb diese Verhältnisse bei der Identifizierung des Citrals im Auge behalten. Der angegebene Smp. von 197° ist später etwas höher gefunden worden und liegt je nach dem Erhitzen bei 198 — 200° . Bei der Trennung des Citrals vom Citronellal kann man ebenfalls diese Methode benutzen (vgl. B. 27, 2026 und 31, 3328). Zum Zweck der Reinigung des Gemisches der beiden Naphthocinchoninsäuren wird das Gemisch in Ammoniak gelöst und durch Essigsäure wieder gefällt. Bei dem Umkristallisieren aus Alkohol scheidet sich zuerst die Citrylverbindung ab; aus der Mutterlauge kann durch Umkristallisieren reine bei 225° schmelzende Citronellyl- β -Naphthocinchoninsäure isoliert werden. — Der Schmelzpunkt der Citrylnaphthocinchoninsäure findet sich bei SCH. (1899, I, 72) zu 200 — 201° angegeben.

Citryliden-Mesityloxyd, Trimethyl-2,6,12-triskaidekatetren-2,6,8,11-on-10, $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. BARBIER (D. R. P. 118288; C. 1901, I, 711) gewinnt diesen Körper, indem er Citral mit Mesityloxyd kondensiert, $Sdp_{10} = 185^\circ$, $d_{20} = 0,9156$. Schon hier mag erwähnt werden, daß sich dieses Kondensationsprodukt mit sauren Kondensationsmitteln in ein Derivat der Cyklocitralreihe, in das Janthon $C_{16}H_{24}O$, invertieren läßt, $Sdp_{10} = 162^\circ$, $d_{20} = 0,9452$.

Citralamidophenylguanidin $C_{17}H_{24}N_4 = C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5N:CH:CH:C(CH_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2]$. Das Nitrat dieser Verbindung wird von PELLIZZARI und RICKARDS (G. 31, I (1901), 526) gewonnen, von 110° an erweichend und bei 120° etwas schmelzend; auch stellen sie das Pikrat $C_{16}H_{24}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$ vom Smp. 166 — 170° dar.

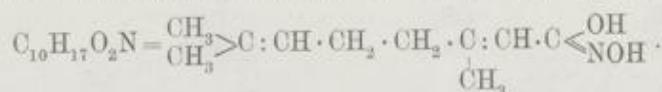
CN

Citrylidencyanessigsäure $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_{15} \cdot CH : \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot COOH$. Diese Säure stellte STREBEL (D. R. P. 108335; C. 1900, I, 1177) zuerst her, TIEMANN (B. 31, 3329) untersuchte sie näher; 1 Molekül Cyanessigsäure und 2 Moleküle Natriumhydrat werden in verdünnter Lösung mit 1 Molekül Citral geschüttelt; allmählich findet vollkommene Lösung des letzteren statt. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure ab. Durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin werden ca. 73 — 75% der theoretischen Ausbeute an reiner, bei 122° schmelzender Säure erhalten. Man kann das Citral als Rohcitrylidencyanessigsäure nahezu quantitativ abscheiden. Es wurde diese Cyanessigsäure aus den verschiedensten Citralen erhalten, immer bildete sich hauptsächlich eine hochschmelzende, daneben eine niedrig schmelzende, welche jedoch in geringerer Menge auftritt. Es liegen demnach hier dieselben Verhältnisse

vor wie beim Semicarbazon des Citrals, auch hier trat neben dem bei 164° schmelzenden Semicarbazon in geringerer Menge ein solches vom Smp. 171° auf. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daß jedes Rohcitral hauptsächlich aus Citral a und bis zu ca. 10% aus Citral b besteht. Die Trennung der beiden kann nach dem Bisulfitverfahren oder durch die Citrylidenessigsäuren bewirkt werden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß sich Citral b weniger schnell mit Cyanessigsäure kondensiert als Citral a. 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron in 600 g Wasser werden nach TIEMANN (B. 33, 880) mit Rohcitral bis zur Lösung geschüttelt. Nach ca. 3 Minuten wird sofort schnell zweimal ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Der Äther nimmt Citral b auf, welches mit Cyanessigsäure nicht reagiert hat. Aus der alkalischen Lösung wird Citrylidencyanessigsäure a vom Smp. 122° ausgefällt. Die Citrylidencyanessigsäure b erhält man alsdann, wenn Citral b mit Cyanessigsäure kondensiert wird, vom Smp. 94°; sie ist in Benzol bedeutend leichter löslich als die Citrylidencyanessigsäure a. Wir haben demnach in diesem Kondensationsprodukt ein Mittel an der Hand, nicht nur das Citral quantitativ abzuscheiden, sondern auch die beiden stereoisomeren Formen Citral a und b zu regenerieren und voneinander zu trennen.

Citrylidenbisacetessigester. KNOEVENAGEL (B. 35, 392) untersucht verschiedene Ester in bezug auf ihre Spaltung durch Alkalien. Es hat sich herausgestellt, daß Citryliden- und Citronellylidenacetessigester durch verdünnte Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden und selbst mit den konzentriertesten fast ausschließlich Ketonspaltung erleiden.

Citrylhydroxamsäure (VELARDI, G. 34 [1904], II, 66; C. 1904, II, 734).



Das Cu-Salz der Säure wird erhalten, wenn man zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 6 g Citral 7 g der Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NOH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ setzt, den

Alkohol verjagt, mit Äther extrahiert und den wäßrigen Teil mit Kupferacetat fällt; dunkelgrünes Kristallpulver. Die aus diesem Salz freigemachte Säure bildet ein dickes Öl. —

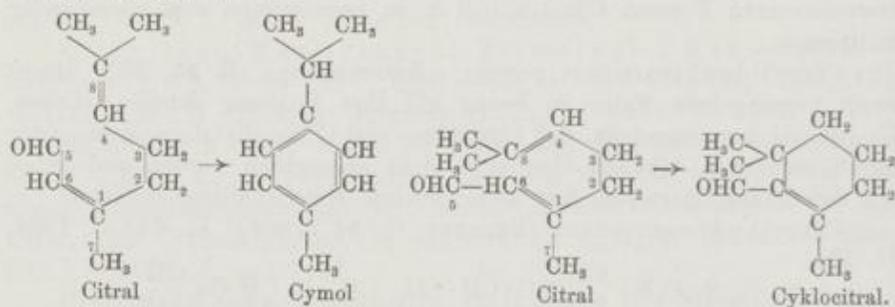
Die Hydroxyde der Alkalimetalle und die alkalischen Erden wirken in wäßriger Lösung auf das Citral namentlich beim Erwärmen energisch ein, so daß allmählich Verharzung eintritt. LABBÉ (Bl. III [1899], 21, 407) ließ einprozentige alkoholische Kalilauge auf Citral einwirken. Er erhielt ein Polymerisationsprodukt, welches ein weißes geruchloses Pulver vom Smp. 81—82° darstellt und ll. in Benzol, unl. in Ligroin ist; es hat dieselbe Zusammensetzung wie Citral; er nennt es Polycitral ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)_n.

Methylheptenon und Acetaldehyd erhält VERLEY 1897 (Bl. III [1897] 7, 175), als er 500 g Citral und 500 g K_2CO_3 in 5 l Wasser 12 Stunden lang kochte. Es stellte sich heraus, daß das Methylheptenon mit dem durch

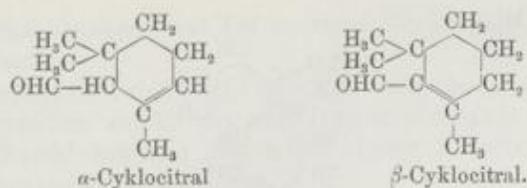
Oxydation des Methylheptenols von TIEMANN und SEMMLER erhaltenen Keton identisch war. Auch TIEMANN (B. 32, 107) konstatiert, daß das Citral bei einer derartigen Einwirkung alkalischer Agentien Acetaldehyd und Methylheptenon bildet. Er hat ferner ausführliche Versuche darüber angestellt, ob die doppelte Bindung durch Alkalien verlegt wird und kam dabei zu dem Resultat, daß dies nicht der Fall ist; nach wie vor wurde dieselbe α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure vom Smp. 198—200° erhalten.

Cyklocitralreihe.

Geraniol, Citral, Citraloxim, Geraniumsäurenitril, Geraniumsäure, Pseudojonon, Geraniolen, sowie viele Derivate dieser Verbindungen sind befähigt, durch Ringschluß in zum Teil isomere Verbindungen überzugehen. Dieser Ringschluß kann, wie oben auseinandergesetzt wurde, in zwiefacher Weise vor sich gehen, entweder kommen wir zu einem p-Methylisopropyl-, also Cymolderivat, oder aber es resultiert ein hydrierter trimethylierter Benzolabkömmling, so daß am Citral selbst diese Umwandlung folgendermaßen vor sich geht:



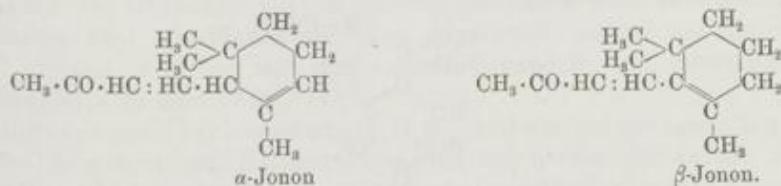
Die Bedingungen, unter denen der eine oder andere Ringschluß stattfindet, sind nicht ganz klar gestellt. Das Citral selbst neigt dazu, Cymol zu bilden; dies hängt wohl damit zusammen, daß das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe sehr leicht mit 2 Wasserstoffatomen austreten kann. Ist dies Sauerstoffatom substituiert oder liegt die Aldehydgruppe nicht direkt vor, so scheint der Übergang in die Cyklocitralreihe bevorzugt zu sein. Die Umlagerung selbst wird durch saure Agentien bewirkt, namentlich ist hochprozentige Schwefelsäure in dieser Beziehung ausführlich studiert worden. Da wir jedoch in saurer Lösung arbeiten, so ist noch folgendem Umstände besonders Rechnung zu tragen. Trotzdem der Ringschluß stattgefunden hat, bleibt für diese Cyklocitralreihe noch eine doppelte Bindung im Kern übrig; diese doppelte Bindung kann nun durch Einwirkung der angewandten Säure umgelagert werden, so daß wir in dieser ganzen Cyklocitralreihe noch Isomeren haben können. Allerdings hat sich herausgestellt, daß es besonders zwei Möglichkeiten sind, die hierbei hauptsächlich in Frage kommen, das sind für das Cyclocitral selbst folgende beiden Konfigurationen:



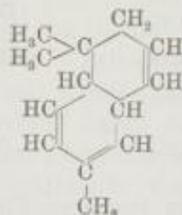
Die Entstehung dieser beiden isomeren Formen geht nebeneinander vor sich; je nach der zu invertierenden olefinischen Verbindung herrscht in dem invertierten Produkt bald die eine, bald die andere Form vor; ausführlich wird diesen Verhältnissen bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen Rechnung getragen werden.

Wir müssen demnach streng auseinanderhalten einmal die physikalische Isomerie des Citrals a und Citrals b — ebenso natürlich einiger seiner olefinischen Derivate —, sowie die Isomerie der Cyklocitralreihe; diese ist jedoch eine chemische Isomerie. Die Abbauprodukte, namentlich die Oxydationsderivate sind in diesem Falle von beiden cyclischen Reihen verschieden, während sie in der olefinischen Citral a- und b-Reihe gleich sind. Die Umlagerung der Citral a- und b-Reihe in die Cykloreihe liefert nun stets dieselben Derivate, so daß wir immer bei dieser Invertierung in gleicher Weise ein Gemenge von α - und β -Isomeren erhalten. — Da es eine der aliphatischen vollkommen korrespondierende cyclische Reihe gibt, so wird die Besprechung der letzteren wie die jener erfolgen; da jedoch diese ganze Reihe besonders wichtig in bezug auf das Jonon ist, so soll die Besprechung dieses Moleküls zuerst erfolgen.

α - und β -Jonon $C_{13}H_{20}O =$

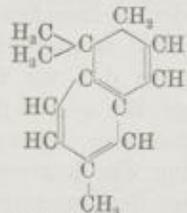


Gelegentlich der Untersuchung des Aromas der Veilchenwurzel, bei welcher als riechender Bestandteil das Keton Ionon $C_{13}H_{20}O$ festgestellt wurde, gelangten TIEMANN und KRÜGER (B. 26, 2693) im Jahre 1893 zu einem isomeren Keton $C_{13}H_{20}O$, als sie Citral und Aceton kondensierten: es entstand das Pseudojonon. Diese Verbindung war olefinisch und konnte analog der Überführung der Geraniumsäure usw. in cyclische Verbindungen ebenfalls in ein cyclisches Isomeres, das Jonon, umgewandelt werden. 20 Teile Pseudojonon, 100 Teile Wasser, 2,5 Teile Schwefelsäure und 100 Teile Glycerin werden im Ölbad mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Durch fraktionierte Destillation wird ein Jonon erhalten vom $Sdp_{12} = 126-128^{\circ}$, $d_{20} = 0,9351$, $n_D = 1,507$, ll. in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; M. R. = 61,1, ber. für das Keton $C_{13}H_{20}O^{\bar{F}} = 59,54$.

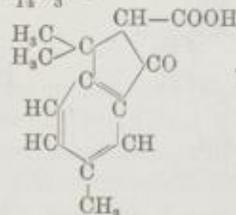
Jonen $C_{13}H_{18}$ =

Dieser Kohlenwasserstoff wird nach T. und Kr. (a. a. O. S. 2693), analog dem Iren aus dem Iron, durch Erhitzen des Jonons mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Farbloses, in Wasser unl. Öl, Sdp.₁₀ = 106—107°, d_{20} = 0,9338, n_D = 1,5244, M.R. = 57,00, während sich für $C_{13}H_{18}$ 56,56 berechnet.

Oxydationsprodukte des Jonens. Wird das Jonen mit Chromsäure oxydiert, so treten ähnliche Erscheinungen auf wie beim Iren, es werden 2 Wasserstoffatome aboxydiert und es entsteht beim Jonen zuerst der hypothetische Kohlenwasserstoff

Dehydrojonon $C_{13}H_{16}$ =

Dieser Kohlenwasserstoff ist bisher nicht isoliert worden, aber bei allen Oxydationen des Jonens ergeben sich seine Abbauprodukte.

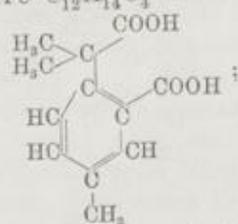
Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ =

(A. a. O. S. 2694). T. und Kr. oxydieren 25 Teile Jonen, in 25 Teilen Eisessig gelöst, unter sorgfältiger Eiskühlung mit 50 Teilen CrO_3 in 150 Teilen Wasser usw. Die Oxydation wird mit dem zurückbleibenden Kohlenwasserstoff wiederholt. Um das entstandene Säuregemisch zu trennen, werden mittels Calciumcarbonat die Calciumsalze dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert zuerst das Calciumsalz der Jonengondicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ aus, während die Calciumsalze der Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ und der Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ in der Mutterlauge zurückbleiben. Diese wird angesäuert und mit Äther extrahiert; den Ätherrückstand nimmt man mit wenig Alkohol auf, versetzt die Lösung mit viel heißem Wasser und kocht bis zur Entfernung des Alkohols. Beim Erkalten scheidet sich Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ aus,

während die Tricarbonsäure erst bei weiterem Eindampfen der Flüssigkeit herauskristallisiert.

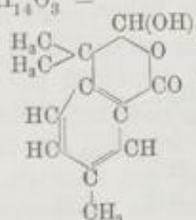
Die Jongenogonsäure bildet bei 237° schmelzende Nadeln. Bei energischer Oxydation ergibt sie nur Joniregentricarbonsäure, während sie mit verd. Chamäleonlösung usw. neben dieser Tricarbonsäure die

Jonegenticarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4 =$



Smp. 130—131° liefert, die beim Schmelzen in das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_3$ vom Smp. 105° übergeht. Destilliert man die Dicarbonsäure über Natronkalk, so entsteht Cymol. Durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie glatt in die Joniregentricarbonsäure über.

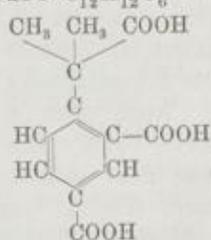
Das Jonegenalid $C_{12}H_{14}O_3 =$



Diese Verbindung von weniger sauren Eigenschaften wird erhalten, wenn man nach der Oxydation mit Chromsäure in Wasser gießt und ausäthert. Der Äther wird mit Bicarbonatlösung geschüttelt, an welches die Säure geht; alsdann wird er mit Natronlauge behandelt, die ihrerseits das Jonegenalid aufnimmt; Smp. 175°.

Jonegenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$. Diese Säure gewannen T. u. Kr., als sie Jonen direkt mit Kaliumpermanganat oxydierten. Sie enthält 2 Mol. Kristallwasser, schmilzt bei 140—145°, wird um 150° wieder fest, sintert zwischen 199—201°, um gegen 207—208° abermals zu schmelzen; es ist dies der ungefähre Smp. des Anhydrids der Joniregentricarbonsäure.

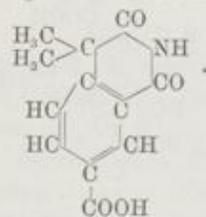
Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6 =$



Wie der Name andeutet, ist diese Säure sowohl ein Oxydationsprodukt des Irens, als auch des Jonens und wird bei direkter Oxydation erhalten,

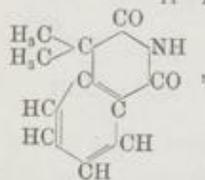
wenn man das Iren und Jonen zuerst mit schwachen, alsdann mit starken Oxydationsmitteln behandelt; weiße Nadeln, verliert gegen 150° 1 Mol. Wasser und geht in das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_5$ vom Smp. 214° über. Der Trimethylester dieser Tricarbonsäure $C_9H_9(CO_2CH_3)_3 = C_{15}H_{18}O_6$ kristallisiert in bei 93° schmelzenden Nadeln.

Imidsäure aus Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{11}O_4N =$



(S. 2686). Das Ammoniumsalz der Joniregentricarbonsäure wird erhalten, wenn man die Auflösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft. Durch trockne Destillation desselben im Kohlensäurestrom entsteht das entsprechende Imid, weißes Pulver, Smp. über 300° , Sdp. wenige Grade höher.

Dimethylhomophtalsäureimid $C_{11}H_{11}O_2N =$



gewinnt man bei der trocknen Destillation des Silbersalzes der vorigen Säure im Kohlensäurestrom; Smp. 118° , identisch mit dem anderweitig durch Synthese erhaltenen Imid.

Alle diese letzteren Oxydationsprodukte und Derivate sind gleichmäßig aus dem Iren und Jonen gewonnen worden. —

v. BAEYER (B. 32, [1899] 2438) behandelt das Jonen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure. Das hierbei entstehende gelbe Öl wird im Kältemisch mit der zehnfachen Menge trocknen Broms versetzt, alsdann wird Jod usw. hinzugefügt; es entsteht hierbei das Tetrabromid $C_{13}H_{10}Br_4$; das Rohprodukt schmilzt bei $217-220^{\circ}$. Es leitet sich von einem 1, 2, 6-Trimethylnaphtalin ab, welches in der 1-Methylgruppe einmal und im Naphtalinkern dreimal bromiert ist. Dieses Rohprodukt wird in Eisessig mit Silberacetat gekocht. Der Schmelzpunkt des Rohacetats = $C_{15}H_{13}Br_3O_2$ liegt bei 181 bis 183° . Auch der Äthyläther = $C_{13}H_{10}Br_3O_2H_5$ wurde dargestellt; Smp. $141-142^{\circ}$. Der Alkohol $C_{13}H_{10}Br_3OH$ vom Smp. $230-231^{\circ}$ wurde aus dem Acetat mit Chinolin und methylalkoholischem Kali gewonnen. Durch Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure entsteht der Aldehyd $C_{13}H_9Br_3O$ vom Smp. $200-204^{\circ}$. Dieser Aldehyd wird von verd. Salpetersäure zur Tribromdimethyl- α -Naphtoesäure $C_{13}H_9Br_3O_2$ vom Smp. $244-245,5^{\circ}$ oxydiert, deren

Athyläther ebenfalls dargestellt wurde; Smp. 138—142°. Alsdann wurde die Säure entbromt, aus der entbromten Säure durch Oxydation die Dimethyl- α -Naphthoësäure $C_{13}H_{12}O_2$ vom Smp. 168—171° erhalten. Aus dieser Säure entsteht durch Destillation mit Kalk 2, 6-Dimethylnaphthalin $C_{12}H_{12}$ vom Smp. 110—111°, das schwach nach Orangenblüten riecht.

Außerdem stellte v. BAEYER noch her das 2, 6-Dimethyl- α -Naphtochinon, die Trimellithsäure, den Alkohol des Trimethylnaphthalins, das Bromid des Alkohols und das 1, 2, 6-Trimethylnaphthalin. —

In einer zweiten Abhandlung bringt TIEMANN (B. 31, 814ff.) im Jahre 1898 weitere Mitteilungen sowohl über das Jonon, als auch dessen Derivate. Zum Nachweis des Pseudojonons führte er es mit Jodwasserstoffsäure durch das Jonon hindurch, ohne dieses Keton zu isolieren, in Jonen über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält er alsdann die Joniregentricarbonsäure vom Smp. 150°, wobei sie unter Wasserverlust in das Anhydrid vom Smp. 214° übergeht.

Über die Darstellung des Jonons und über seine Reinigung gibt er an, daß man diese durch die mit substituierten Ammoniaken erhaltenen Derivate hindurch vornehmen kann.

Das Phenylhydrazon des Jonons bildet ein Öl und kann durch Destillation im Dampfstrom von flüchtigen Beimengungen befreit werden.

Das Oxim des Rohjonons (vgl. auch D.R.P. 73089) wird zunächst immer als Öl erhalten; es ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Sowohl aus dem Oxim, als auch aus dem Phenylhydrazon und Semicarbazon kann das Jonon regeneriert werden.

Die Natriumbisulfitverbindung des Jonons wird wie jene des Pseudojonons erhalten, indem man das Rohjonon mit der doppelten Menge käufliche Natriumbisulfitlösung, verdünnt mit Wasser, am Rückflußkühler 6—8 Stunden erwärmt. Auch aus dieser Lösung läßt sich das Jonon durch Alkalihydrat regenerieren.

Das Jononsemicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20} : N \cdot NHCONH_2$ wird erhalten (B. 28, 1754), wenn man in Eisessiglösung arbeitet; in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol lösliche, in Ligroin fast unlösliche Nadeln, Smp. 109—110° (vgl. weiter unten).

Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}BrN_2 = C_{13}H_{20} : N \cdot NHC_6H_4Br$ scheidet sich nach wenigen Minuten als kristallinischer weißer Niederschlag ab, wenn zu einer kalt bereiteten Auflösung von p-Bromphenylhydrazin in Eisessig Jonon hinzugesetzt wird, Smp. bei 140—145°, gegen Säuren ziemlich beständig; (B. 31, 852) wird der Smp. 140—143° angegeben, wahrscheinlich monoklin (vgl. ebenfalls unten). —

Über die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α - und β -Jonon, berichtet TIEMANN (B. 31, 897) im Jahre 1898. Nach einer Beobachtung von DE LAIRE (Am. Pat. Nr. 600429) wird bei der Invertierung des Pseudojonons mit konz. Schwefelsäure ein Jonon erhalten, dessen p-Bromphenylhydrazon und Semicarbazon sich etwas anders verhalten als die

bekanntem Verbindungen des Jonons. Diese Art der Invertierung ist im Wesen dieselbe wie die früher angegebene, nur entstehen trotzdem dabei die beiden Jonone in etwas anderem Mengenverhältnis. —

β -Jonon wird erhalten, wenn man 1 Teil Pseudojonon oder Jonon tropfenweise in 3—4 Teile gut gekühlte, konz. Schwefelsäure fließen läßt (a. a. O. S. 870); man gießt in Wasser, äthert aus usw., Sdp. des Rohöls bei 18 mm = 135—145°. Zur Abtrennung des α -Jonons wird diese Fraktion in Alkohol gelöst und eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wäßrige Lösung von Semicarbazidchlorhydrat im Überschuß hinzugefügt; es kristallisiert aus das

Semicarbazon des β -Jonons, Smp. 148—149°. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung dieses Semicarbazons mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure wird es bereits bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt; es entsteht das β -Jonon vom Sdp.₁₈ 140°, d_{17} = 0,946, n_D = 1,521, M. R. = 61,70, ber. für Keton $C_{15}H_{20}O$ = 59,24.

Das p-Bromphenylhydrazon des β -Jonons, Smp. 115—116°; bildet rechteckige Tafeln.

Das Oxim des β -Jonons ist ein Öl.

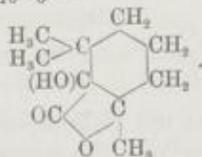
β -Jononoximessigsäure $C_{15}H_{23}O_3N$ = $C_{15}H_{20} : NOCH_2COOH$ bildet sich, wenn man die alkoholische Auflösung von 1 Mol. β -Jononoxim, 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. Kaliumhydrat mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt; Smp. 103°.

Ketazin des β -Jonons $C_{26}H_{40}N_2$ = $C_{15}H_{20} : N \cdot N : C_{15}H_{20}$ entsteht, wenn man in verdünnter alkoholischer Lösung Jonon mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Essigsäure zusammenbringt, Smp. 104—105°.

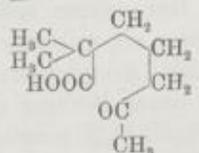
Das β -Jonon wird auch erhalten (B. 33, 3722), indem man β -Cyklocitral mit 3 Teilen Aceton mischt und mit der Lösung von etwa 0,05 Teilen Natrium in absolutem Alkohol versetzt; es liefert das bei 148° schmelzende Semicarbazon und das bei 116—118° schmelzende p-Bromphenylhydrazon. Das β -Jonon entsteht ferner (D. R. P. 124228 (C. 1901, II, 1102), wenn man die Jononcarbonsäure $C_{14}H_{20}O_3$ vom Smp. 208° über ihren Schmelzpunkt erhitzt; letztere Säure wird dargestellt durch Verseifen des Jononcarbonsäureäthylesters: Sdp.₁₁ = 160°, d_{19} = 1,0387, n_D = 1,5110, Smp. 49°. Dieser Ester wird seinerseits gewonnen aus dem aliphatischen Citrylidenacetessigester durch Einwirkung von konzentrierter oder wenig verdünnter Schwefelsäure in der Kälte. — Schließlich wird das β -Jonon gewonnen aus dem Acetyljonon durch Erwärmen mit Alkalien, Sdp.₂₅ = 170—172°, d_{15} = 1,03, n_D = 1,521 (HAARMANN und REIMER, D. R. P. 126960; C. 1902, I, 77). Das Acetyljonon erhält man aus dem Acetylpseudojonon durch Einwirkung konz. oder wenig verd. Säuren.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht aus dem β -Jonon etwas α -Jonon neben viel Harz.

Aoxydation des β -Jonons mit Kaliumpermanganat (TIEMANN, B. 31, 857 und B. 33, 3703):

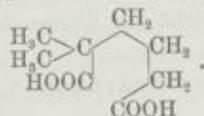
Oxyjonolakton $C_{10}H_{16}O_3 =$ 

TIEMANN oxydiert β -Jonon mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung. Die durch Säuren abgeschiedenen Produkte werden mit Äther ausgeschüttelt, welcher ein Öl hinterläßt, das nur teilweise an Natriumbicarbonat geht. Der nicht mit diesem Reagens sich verbindende Anteil wird ausgeäthert; es hinterläßt der Äther nach dem Absieden bei 130° schmelzende Kristalle, welche sich als ein Lakton erweisen. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht ein Bromlakton von der Formel $C_{10}H_{15}BrO_2$, welches beim Kochen mit Alkalilauge in eine bei $177,5^\circ$ schmelzende Dioxydihydrocyklogeraniumsäure übergeht. Diese Säure ist verschieden von der von TIEMANN und SEMMLER erhaltenen (B. 26, 2726) Dioxydihydrocyklogeraniumsäure aus der Isogeraniumsäure.

Geronsäure $C_9H_{16}O_3 =$ 

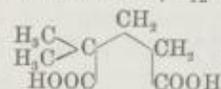
Die bei der eben erwähnten Oxydation des β -Jonons an Bicarbonat gehenden Säuren werden aus der alkalischen Lösung durch Ansäuernwiedergewonnen; das Säuregemisch wird mit Kupferacetatlösung $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein unlösliches Kupfersalz, ferner bleibt eine freie Säure gelöst in der wäßrigen Kupferacetatlösung, welche mit letzterem keinen Niederschlag gibt. Um diese Säure zu gewinnen, äthert man wiederholt aus; der Äther hinterläßt ein essigsäurehaltiges, farbloses Öl, welches in wäßriger Lösung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat versetzt das

Semicarbazon der Geronsäure $C_{10}H_{19}O_3N_3 = C_9H_{16}O_2:N \cdot NH \cdot CONH_2$, Smp. 164° , abscheidet; aus diesem Semicarbazon kann die freie Geronsäure als farbloses, dickflüssiges Öl abgeschieden werden.

as- α , α -Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4 =$ 

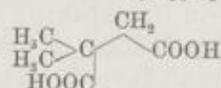
Diese Säure wird gewonnen, indem man eine alkalische Lösung der Geronsäure mit alkalischer Bromlösung versetzt usw.; sie gibt ein schwerlösliches Kupfersalz, ferner geht sie mit Acetylchlorid erhitzt nicht, wenigstens nicht erheblich, in ein Anhydrid über, wie es ihrer Natur als Adipinsäure entspricht.

as- α , α -Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4 =$



Bei der Oxydation des β -Jonons mit Kaliumpermanganat wurde vorhin ein Säuregemisch erwähnt, welches mit Kupferacetat teilweise einen Niederschlag gibt. Diese Säure ist hauptsächlich as- α , α -Dimethylglutarsäure; vermengt mit etwas der soeben erwähnten as- α , α -Dimethyladipinsäure; sie schmilzt bei 85° und läßt sich mit Acetylchlorid in das Anhydrid $C_7H_{10}O_3$ überführen, welches mit Anilin die as- α , α -Dimethylglutaranilsäure $C_{13}H_{17}O_3N$ vom Smp. 143° liefert.

as-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4 =$



Diese Säure befindet sich unter denjenigen Oxydationsprodukten des β -Jonons, welche, wie die Geronsäure, kein unl. Salz mit Kupferacetat liefern. Hat man mittels Semicarbazid die Geronsäure entfernt, und dampft man die vorhandene Essigsäure mit Wasser ab, so erstarrt die Lösung allmählich zu Kristallen vom Smp. 142° . Mit Acetylchlorid liefert diese Säure das Anhydrid, welches mit Anilin unter Bildung der bei 189° schmelzenden Dimethylsuccinanilsäure $C_{12}H_{15}O_3N$ reagiert. —

α -Jonon. Das gewöhnliche Jonon (B. 31, 874), wie es durch Invertierung des Pseudojonons erhalten wird, besteht aus den beiden chemischen Isomeren α - und β -Jonon; das letztere läßt sich darin nachweisen durch das bei 148 — 149° schmelzende β -Jononsemicarbazon, welches durch Abscheidung aus letzterem regeneriert werden, alsdann durch das bei 115 — 116° schmelzende β -Jonon-p-Bromphenylhydrazon weiterhin identifiziert werden kann. Dieses Semicarbazon ist weniger löslich in Alkohol als jenes des α -Jonons. Das Oxim des β -Jonons wird als Öl erhalten, wogegen das

Oxim des α -Jonons $C_{13}H_{20}:NOH$ bei 89 — 90° schmilzt. Aus diesem Oxim läßt sich folgendes α -Jonon regenerieren: Sdp.₁₁ = 123 — 124° , Sdp.₁₇ = 134 — 136° , $d_{20} = 0,932$, $n_D = 1,4980$, M.R. gef. 60,38, ber. für $C_{13}H_{20}O$ = 59,24.

Semicarbazon des α -Jonons $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Smp. 107 — 108° ; demnach besteht das früher dargestellte Semicarbazon aus Rohjonon hauptsächlich aus α -Jonon.

α -Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}BrN_2 = C_{13}H_{20}N:NH \cdot C_6H_4Br$, Smp. 142 — 143° .

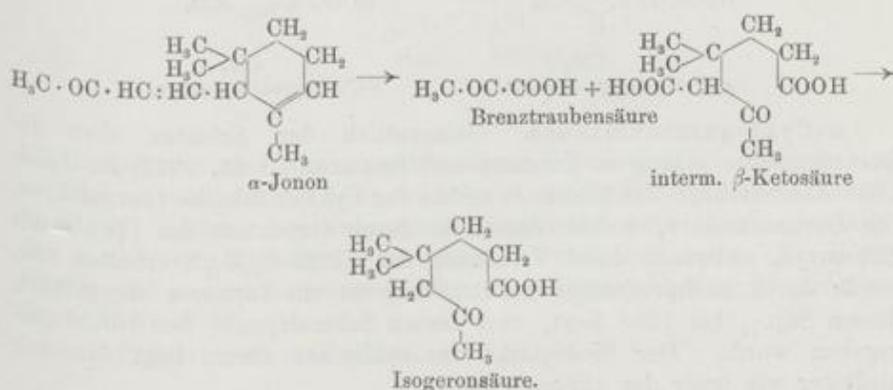
α -Jononoximessigsäure $C_{15}H_{23}NO = C_{13}H_{20}:NO \cdot CH_2COOH$, Smp. 98 — 99° .

Ketazin des α -Jonons $C_{26}H_{40}N_2 = C_{13}H_{20}:N:N:C_{13}H_{20}$, Smp. 99° . — Zur Darstellung von reinem α -Jonon empfehlen TIEMANN und LEMME (D. R. P. 106512; C. 1900, I, 576) folgendes Verfahren: Man reinigt das

Jonon durch Auflösen in Natriumbisulfit und Regeneration des Jonons. Aus der neutralen oder schwach alkalischen Lösung des Jonons in Bisulfit bzw. Sulfit kristallisieren beim Eindampfen zuerst die Alkalisalze der Hydrosulfonsäurederivate des α -Jonons aus. Bei der Destillation der Lösung in einem starken Dampfstrom wird im wesentlichen nur β -Jonon in Freiheit gesetzt, worauf aus der restierenden Lösung α -Jonon durch Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge abgeschieden wird. Bei einem β -Verbindung armen Jonon empfiehlt es sich beide Trennungsmethoden nacheinander auszuführen. α -Jonon kann, wenn erforderlich, durch das bei 87° schmelzende Oxim, β -Jonon durch das bei 148° schmelzende Semicarbazon weiter gereinigt werden.

Aboxydation des α -Jonons. Um sicher zu sein, daß nur die α -Modifikation des Jonons vorlag, oxydierte TIEMANN (B. 33, 3726) das kristallisierte Oxim mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung. Mit Hilfe von Kupferacetat wurde alsdann die Trennung vorgenommen (vgl. Cyklogeraniumsäure). Es wurde nun nicht die Geron-, sondern die Isogeronensäure gewonnen.

Isogeronensäure $C_9H_{16}O_3$. Wir haben folgende Übergänge vom α -Jonon zur Isogeronensäure



Die intermediär entstehende β -Ketosäure spaltet bei ihrer Abscheidung Kohlensäure ab und geht in die Isogeronensäure über. Letztere liefert ein Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ vom Smp. 198° . Über die weiteren Abbauprodukte der Isogeronensäure vgl. Cyklogeraniumsäure. —

Bei sämtlichen Darstellungsweisen des Rohjonons geht man entweder vom Pseudojonon bzw. dessen Derivaten aus und invertiert diese Verbindungen mit Säure, oder aber man geht vom Cyklocitral aus und kondensiert mit Aceton. Da es α - und β -Cyklocitral gibt, so kommt man natürlich auf diese Weise auch zu einem α - und β -Jonon. (STREBEL, D. R. P. 108335 und HAARMANN und REIMER, D. R. P. 116637).

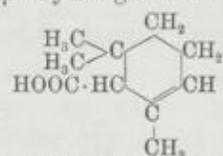
Über die Darstellung von Jonon vgl. auch ferner BARBIER und BOUVEAULT (Bl. III, 15, 1003), welche Pseudojonon zu einer im Kältegemisch sich befindenden Schwefelsäure von 65—70% hinzutropfen lassen, nach

erfolgter Lösung kurze Zeit auf 100° erwärmen und alsdann in kaltes Wasser gießen.

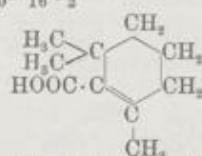
Jonon ist in flüssiger Luft deutlich löslich (ERDMANN, J. pr. II, 61, 225).

Die Darstellungsweisen von α - und β -Jonon haben wir ausführlich erörtert; es ist noch zu erwähnen, daß sich das α -Jonon durch Schwefelsäure in β -Jonon überführen läßt. Hiernach scheint es fast so, als ob bei der Invertierung des Pseudojonons zum Jonon zuerst das α -Jonon, alsdann das β -Jonon entsteht. Ist diese Auffassung richtig, so haben wir einen wichtigen Fingerzeig für die Wasseranlagerung und -abspaltung, indem daraus hervorgeht, daß die beiden doppelten Bindungen des Citrals sofort durch Wasseranlagerung gelöst, alsdann zwei Moleküle Wasser abgespalten werden, indem Ringschluß zur Cyclocitralreihe statthat und die doppelte Bindung im Kern des α -Jonons entsteht. Durch stärkere Säuren wird alsdann wiederum Wasser angelagert, die darauffolgende Wasserabspaltung findet aber im anderen Sinne, und zwar zum β -Jonon, statt. Beide Jonone geben, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, dasselbe Jonon $C_{10}H_{18}$. —

α - und β -Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2 =$



α -Cyklogeraniumsäure



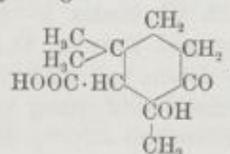
β -Cyklogeraniumsäure.

α -Cyklogeraniumsäure. Gelegentlich der Arbeiten über die Geraniumsäure gelang es TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2725) im Jahre 1893 Abkömmlinge des Citrals in solche der Cyclocitralreihe überzuführen. Die Geraniumsäure, welche einerseits durch Oxydation des Citrals mit Silberoxyd, andererseits durch Verseifung des Nitrils $C_{10}H_{15}N$ erhalten war, wurde durch hochprozentige Schwefelsäure in ein Isomeres übergeführt, dessen Sdp.₁₁ bei 138° liegt, und dessen Schmelzpunkt bei 103,5° angegeben wurde. Der Siedepunkt der cyclischen Säure liegt demnach niedriger wie jener der aliphatischen.

Das Dibromid der α -Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2Br_2$ wird erhalten durch Bromierung der Säure in Chloroformlösung; Smp. 121°.

Dihydroxy- α -Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_4$. Oxydiert man Isogeraniumsäure unter guter Eiskühlung mit 1 Atom O mittelst Kaliumpermanganatlösung, so erhält man eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$ und vom Smp. 195—196° bzw. 198—200° (B. 33, 3716), welche nur durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen an die doppelte Bindung entstanden sein kann.

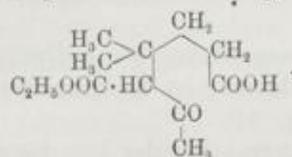
Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_4 =$



Aus der Dihydroxysäure entsteht durch weitere Oxydation die zugehörige Ketosäure; man erhält sie auch neben der Dihydroxysäure gelegentlich der Oxydation der α -Cyklogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat; Smp. 145°. Sie bildet ein Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_4N_3$ vom Smp. 216°.

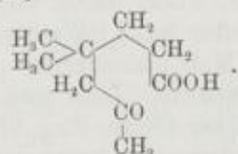
Dioxydihydrocyklogeraniumsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_4$. Der Ester wird gewonnen, indem man zum Natriumsalz der Dihydroxysäure Jodäthyl hinzusetzt und mehrere Stunden am Rückflußkühler kocht; Smp. 92°.

Dimethylacetyl adipinestersäure $C_{12}H_{20}O_5 =$



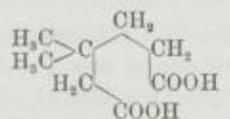
Wird der eben erwähnte Äthylester in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, so läßt sich mit Semicarbazid das Semicarbazon der Ketosäure $= C_{13}H_{23}N_3O_5$ gewinnen; Smp. 157°.

Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3 =$



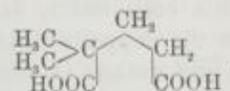
Durch Verseifen des Natriumsalzes dieser Ketosäure tritt Ketonspaltung ein und es resultiert die Isogeronsäure, welche ein Semicarbazon vom Smp. 198° liefert. Die Isogeronsäure entsteht auch durch Oxydation der α -Cyklogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat neben der Dioxydihydrocyklogeraniumsäure und neben der Ketoxydihydrocyklogeraniumsäure (B. 31, 883).

α - β , β -Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4 =$



Wird die Isogeronsäure mit alkalischer Bromlösung behandelt, so scheidet sich Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff ab und es entsteht eine Säure vom Smp. 87°; sie gibt kein Anhydrid.

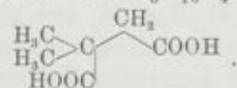
α - α , α -Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4 =$



Durch Kochen der bei der Oxydation entstandenen Säuren mit Kupferacetat entsteht ein Kupfersalz der α - α , α -Dimethylglutarsäure, Smp. 85°;

sie läßt sich in die bei 143° schmelzende α -Dimethylglutaranilsäure $C_{13}H_{17}O_3N$ überführen.

α s-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4 =$

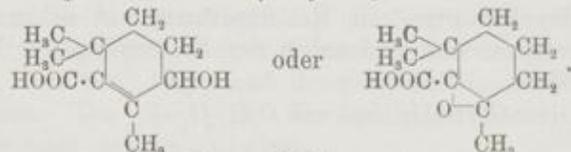


Bei der Oxydation der α -Cyclogeraniumsäure entsteht ein Säuregemisch, welches mit Kupferacetat gekocht einen Niederschlag gibt, während neben wenig Isogeronsäure die α s-Dimethylbernsteinsäure in Lösung bleibt; Smp. 141—142°.

Durch diese Oxydationsprodukte der α -Cyclogeraniumsäure, welche sich stufenweise verfolgen lassen, ist die Konstitution dieser Säure aufgeklärt worden. —

β -Cyclogeraniumsäure. Bei der Invertierung der Geraniumsäure in die Cyclogeraniumsäure entsteht zweifellos neben der α - stets auch die β -Modifikation. Konzentration der invertierenden Säure, sowie Dauer der Einwirkung scheinen von wesentlichem Einfluß auf die Bildung der einen oder anderen Modifikation zu sein. In reinem Zustande wurde die Säure von TIEMANN (B. 33, 3722) durch Oxydation des β -Cyclocitrals erhalten. 17 g Aldehyd werden mit 1 l Wasser geschüttelt und allmählich 3 Atome Sauerstoff (34 g $KMnO_4$) hinzugefügt. Hierbei entsteht neben der Geronsäure β -Cyclogeraniumsäure. Läßt man β -Cyclocitral an der Luft stehen, so oxydiert es sich zur Säure, Smp. 93—94°; diese ist eine sehr schwache Säure, zersetzt Natriumbicarbonat nicht, wird andererseits jedoch nicht durch Kohlensäure aus ihren Salzen abgeschieden und entfärbt Brom sehr langsam.

Oxydationsprodukte der β -Cyclogeraniumsäure. $C_{10}H_{16}O_3 =$

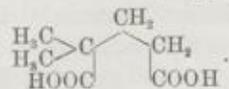


Kaliumpermanganat greift die β -Cyclogeraniumsäure nur langsam an. 10 g Säure werden mit einer Lösung von 1 g Ätznatron in 1 l Eiswasser gelöst, dazu 2 Atome Sauerstoff (15 g $KMnO_4$) gegeben. Das entstandene Säuregemisch enthielt noch 5 g unveränderte β -Cyclogeraniumsäure; außerdem konnte durch Semicarbazid eine Säure abgetrennt werden. Es schied sich ein Semicarbazid vom Smp. 240° ab. Die nicht reagierende Säure zeigt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und Smp. 186°. TIEMANN sieht diese Säure als ungesättigte Oxysäure an; Br- und $KMnO_4$ -Lösung werden nur sehr langsam entfärbt. Ich halte dafür, daß eine Oxydsäure vorliegt, da Kaliumpermanganat zuerst die doppelte Bindung angreifen sollte. Mit dieser Auffassung steht auch die weitere Oxydation dieser Säure im Einklang, indem mit Chromsäure α -Dimethylglutarsäure entsteht.

Ketosäure $C_9H_{12}O_3$. Wie oben angegeben, scheidet Semicarbazid aus den bei der Oxydation entstandenen Säuren ein Semicarbazid vom

Smp. 240° ab. Zersetzt man das letztere mit Schwefelsäure, so resultiert eine Säure vom Smp. 189° und der Zusammensetzung C₉H₁₂O₃; die Säure entsteht nur in geringer Menge.

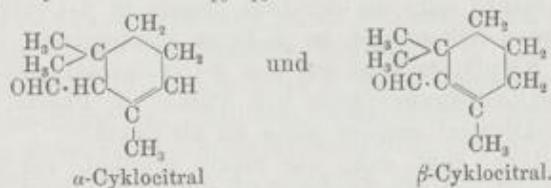
as- α , α -Dimethylglutarsäure C₇H₁₂O₄ =



Die Bildung dieser Säure wurde bereits erwähnt, die Oxydation geht gewöhnlich bis zu ihr weiter, Anilsäure Smp. 143,5°. Es ist auffallend, daß die Oxydation der β -Cyklogeraniumsäure bis zu dieser Säure verläuft, daß hingegen nicht Geronsäure gebildet wird, während aus dem β -Cyklocitral gerade diese Säure erhalten wird. Die Carboxylgruppe muß demnach die Oxydbildung begünstigen, so daß die weitere Oxydation nicht mehr zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an welche das Sauerstoffatom gebunden ist, statthaben kann, sondern an benachbarter Stelle einsetzt.

Es liegen in der α - und β -Cyklogeraniumsäure dem α - und β -Jonon ganz analoge Verbindungen vor, welche mut. mut. dieselben Oxydationsprodukte liefern. —

α - und β -Cyklocitral C₁₀H₁₆O =



Das olefinische Citral geht durch wasserabspaltende Mittel in Cymol über, wobei der Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 stattfindet; es entsteht demnach p-Methylisopropylbenzol. Geringe Mengen dürften aber auch einer anderen Art der Ringschließung unterliegen. Es findet nämlich auch die Verkuppelung zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 6 statt, so daß sich Cyklocitral bildet. Die Bildung dieses Aldehyds läßt sich jedoch auf andere Weise besser durchführen. STREBEL (D. R. P. 108335; C. 1900, I, 1177) geht von der Citrylidencyanessigsäure aus und invertiert diese mit Schwefelsäure (nach D. R. P. 75062), die Cyklocitrylidencyanessigsäure verseift er alsdann mit Alkalilauge. Das entstehende Cyklocitral rötet fuchsin-schweifige Säure, reduziert ammoniakalische Silberlösung und bildet ein kristallisiertes Semicarbazon. Mit Aceton kondensiert bildet es β -Jonon, so daß hauptsächlich β -Cyklocitral vorliegen muß (vgl. auch D. R. P. 116637; C. 1901, I, 148); das durch Kondensation erhaltene Jonon hat $d_{21} = 0,9435$. — Ferner werden Cyklocitralverbindungen erhalten (HAARMANN und REIMER, D. R. P. 123747; C. 1901, II, 716), wenn man Citral mit primären Aminen oder solchen Substanzen kondensiert, welche eine freie Amidogruppe enthalten, und diese Derivate mit konz. Säuren behandelt. Das Citrylidenanilin z. B. läßt man in konz.

Schwefelsäure eintropfen, gießt auf Eis und destilliert mit Wasserdämpfen das Cyclocitral über; auch das Citrylidenäthylamin, ein dickflüssiges Öl, läßt sich analog verwenden. Ebenso nach D. R. P. 138141 (C. 1903, I, 266) läßt sich Cyclocitral aus dem Cyklogeraniol erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert letzteres Cyclocitral. War das Cyklogeraniol durch Invertierung mit Phosphorsäure dargestellt, so erhält man fast reines α -Cyclocitral, während sich bei Verwendung von Schwefelsäure neben α -Cyclocitral auch mehr oder weniger β -Cyclocitral bildet. —

β -Cyclocitral. TIEMANN (B. 33, 3719) geht zur Herstellung des Cyclocitrals sowohl von der Citrylidencyanessigsäure vom Smp. 122°, als auch von der physikalisch isomeren Citrylidencyanessigsäure b aus. Beide Säuren liefern im wesentlichen ein Gemenge von α - und β -Cyclocitral. Diese werden durch die Semicarbazone getrennt.

β -Cyclocitralsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$. 50 g rohes Cyclocitral (Sdp.₁₂ = 80—110°) werden in 300 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 40 g Semicarbazidchlorhydrat in 200 g Wasser versetzt; Smp. 166—167°. Läßt sich mit Säuren, so auch mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom quantitativ spalten, das entstehende β -Cyclocitral ist ein fast farbloses Öl, dessen Geruch an den des Carvons erinnert, Sdp.₁₀ = 88—91°, d_{20} = 0,957, $n_{D,20}$ = 1,49715, M.R. = 46,39, für den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ berechnet sich 45,82. Der Aldehyd geht an der Luft bereits in β -Cyklogeraniumsäure über. Mit Aceton läßt er sich zu β -Jonon kondensieren. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht aus ihm β -Cyklogeraniumsäure, außerdem Geronsäure. HILDEBRANDT (Arch. exp. Pathol. u. Pharm. 46, 266) gibt an, daß das Cyclocitral weniger giftig sei als Citral.

α -Cyclocitral läßt sich, wie vorhin erwähnt, bei der Oxydation eines Cyklogeraniols erhalten, welches durch Invertierung der Geraniolester mit konz. Phosphorsäure entstanden war. Smp. des Semicarbazons 204°. —

Über ein Geranial (Sdp.₆₋₇ = 110—117°) (Cyklogeranial?), erhalten durch Behandlung von Gummigutt mit konz. NaOH (vgl. TASSINARI G. 26 [1896] II, 248); mit Silberoxyd entstand Säure $C_{10}H_{16}O_2$ Smp. 103—104°.

α - und β -Cyklogeraniol. Genau so wie das Citral neigt auch das Geraniol bei der Invertierung dazu, in cyclische Verbindungen des Methylisopropylbenzols, in Terpene, Terpeneol usw. überzugehen, während die Invertierung in die Cyclocitralreihe fast vollständig zurücktritt. Man kann jedoch auch diese Umlagerung bewirken, wenn man die Alkoholgruppe festlegt und z. B. von den Estern ausgeht. Man erhält hierbei die Cyklogeraniolester.

Cyklogeranylformiat, $C_{11}H_{18}O_2$, Sdp.₂₀ = 102—108°, d_{18} = 0,967.

Cyklogeranylacetat $C_{13}H_{20}O_2$, Sdp.₃₀ = 130—132°, d_{18} = 0,96, n_D = 1,46—1,47.

Cyklogeranylvalerianat $C_{15}H_{26}O_2$, Sdp.₂₀ = 145—155°. Diese Angaben unterliegen geringen Schwankungen, je nachdem das Cyklogeraniol mehr von der α -Verbindung oder von der β -Verbindung enthält.

Cyklogeraniol zeigt Sdp.₁₂ = 95—100°, d_{20} = 0,935—0,995, n_D = 1,48, es enthält α - und β -Cyklogeraniol, indem sich bei der Invertierung durch

Phosphorsäure hauptsächlich α -Cyklogeraniol bildet, während bei der Invertierung mit Schwefelsäure in größerer Menge β -Cyklogeraniol entsteht.

HILDEBRANDT (Z. f. d. ges. Biochemie 4 [1903], 251) untersucht die biologische Wirkung von Nerol, Geraniol und Cyklogeraniol. Das letztere verhält sich anders als die olefinischen Alkohole, indem es erst in der vierfachen Dosis einen tiefen Betäubungszustand hervorruft. Cyklogeraniol und Cyclocitral liefern auch nicht die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. 192—194°, sondern erscheinen im Harn als gepaarte Glukuronsäuren wieder. —

Cyklocitrylidenessigsäure, -ester, -nitril. Die olefinische Citrylidenessigsäure usw. läßt sich invertieren, wenn man sie nach VERLEY (D. R. P. 153575; C. 1904, II, 677) mit sirupöser Phosphorsäure, welche 6—8% Schwefelsäure von etwa 60° Bé. enthält, versetzt. Die Cyclocitrylidenessigsäure kristallisiert nach langer Zeit. Der Methyl ester der olefinischen Citrylidenessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$, erhalten durch Einwirkung von Malonsäuremethylester und Pyridin auf Citral bei 100°, siedet unter 16 mm Druck bei 133°. Der Methyl ester der Cyclocitrylidenessigsäure ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Resedageruch, Sdp.₁₇ = 138°. Der Äthylester der Cyclocitrylidenessigsäure $C_{14}H_{22}O_2$ siedet unter 17 mm Druck bei 141° und besitzt Veilchengeruch. Das Nitril der Cyclocitrylidenessigsäure, Sdp.₁₇ = 141°, erinnert im Geruch etwas an Jonon.

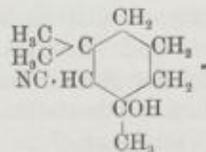
Cyklocitrylidenessigsäuren bilden sich analog den übrigen Cycloverbindungen des Citrals (vgl. STREBEL, C. 1900, I, 1177). —

Nitril der Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{15}N$. TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2727) lassen auf das Nitril der Geraniumsäure 70%ige Schwefelsäure einwirken, dabei bildet sich ein isomeres Nitril cyclischer Konstitution, Sdp.₁₁ = 87—88°, $d_{20} = 0,9208$, $n_D = 1,4734$, M.R. = 45,43, während sich für $C_{10}H_{15}N$ $\bar{c} = 45,53$ berechnet. Durch Verseifen, welches außerordentlich schwer erfolgt, entsteht die Cyklogeraniumsäure, außerdem das

Amidoxim der Cyklogeraniumsäure, Smp. 165°.

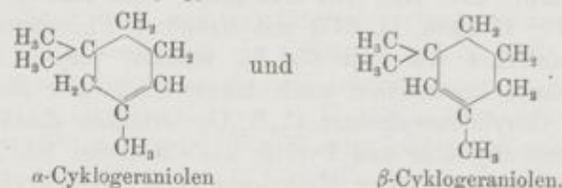
BARBIER und BOUVEAULT (Bl. III, 15, 1002) beschäftigen sich 1896 ebenfalls mit der Invertierung des Geraniumsäurenitrils, sie geben für letzteres an: Sdp.₁₀ = 87—88°. Indem sie Cyklogeraniumsäurenitril bei 170° unter Druck verseifen, erhalten sie zwei Amide. Das eine Amid siedet bei 10 mm Druck bei 208° und schmilzt bei 121°, während das zweite schwerer in Äther und Benzol löslich ist, bei 202° schmilzt und bei einem Druck von 10 mm bei 165° leicht sublimiert. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß diese beiden Amide den beiden chemisch isomeren α - und β -Cyclonitrilen entsprechen.

Hydrat des Cyklogeraniumsäurenitrils $C_{10}H_{17}ON =$



Bei der Invertierung des Geraniumsäurenitrils müssen sich primär 2 Mol. Wasser anlagern, alsdann spaltet sich unter Ringschluß 1 Mol. Wasser ab, während das andere sich schwerer abtrennen läßt. Äthert man deshalb die Inversionsflüssigkeit aus, so hinterläßt der Äther ein Öl, welches bei 10 mm Druck bei 95—130° übergeht (B. 31, 887); es erstarrt teilweise. Der Schmelzpunkt der festen Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ liegt bei 118°, $Sdp_{10} = 135^\circ$. — Durch Oxydation des Cyklonitrils mit Chromsäure erhielten BARBIER und BOUVEAULT *as*-Dimethylglutarsäure und *as*-Dimethylbernsteinsäure, sowie Aceton, Blausäure und die Verbindung $C_{10}H_{17}ON$.

Cyklogeraniolen $C_9H_{16} =$



TIEMANN und SEMMLER gewannen das olefinische Geraniolen, indem sie Geraniumsäure am Rückflußkühler kochten; diese zersetzt sich dabei nach folgender Gleichung: $C_9H_{15}COOH = C_9H_{16} + CO_2$. Bei der Behandlung mit Säuren war nach der Konstitution des Geraniolens eine Invertierung in die Cymolreihe ausgeschlossen; wenn also überhaupt eine Umlagerung statt hatte, so konnte nur jene in die Cyklocitralreihe vor sich gehen. In der Tat erhielten T. und S. (B. 26, 2727) bei der Behandlung des Geraniolens mit konz. Säuren einen isomeren Kohlenwasserstoff, den sie Isogeraniolen nannten: $Sdp. 138-140^\circ$, $d_{22} = 0,7978$, $n_D = 1,4434$, $M.R. = 41,2$, ber. für C_9H_{16} $\bar{r} = 41,18$. Auch hier fällt der Siedepunkt gegenüber demjenigen der olefinischen Verbindung, während das Volumgewicht zunimmt.

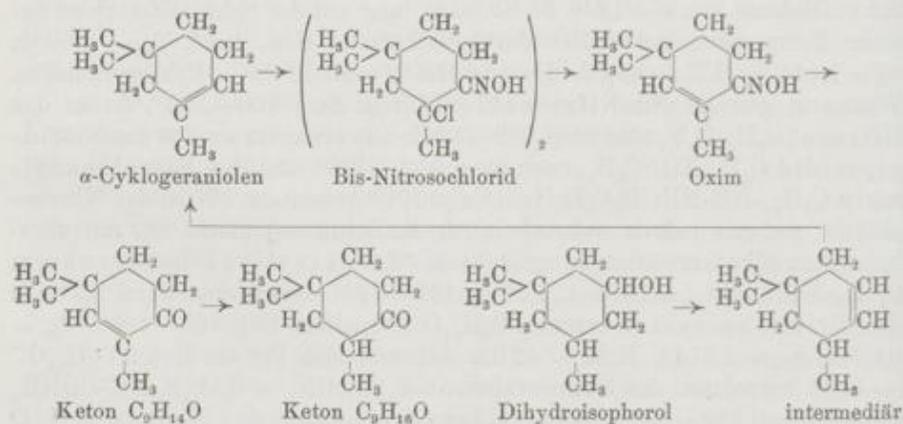
v. BAEYER (B. 32, 2435) führte das Isogeraniolen im Jahre 1899 in Trimethylbenzolderivate über. Durch die Behandlung des Isogeraniolens mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure, alsdann des hierbei entstehenden Produkts mit Brom und Jod wurde ein Gemenge von Tetrabromiden zweier Trimethylbenzole erhalten, von denen das eine von 137 bis 139° schmolz. Durch Behandlung des kristallisierten Bromierungsproduktes mit Silberacetat in Eisessiglösung schied sich ein Gemenge von Nadeln und Blättern der Acetate ab, welche verseift wurden. Das Gemenge der Alkohole hatte den Smp. 227—228,5° und die Zusammensetzung $C_9H_9Br_3O$. Zunächst wurde mit Natriumamalgam entbromt; es entstand ein Öl, welches mittels Chromsäuremischung in den Aldehyd, dieser hinwiederum mit Kaliumpermanganat in die entsprechenden Säuren übergeführt wurde. Die flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf abgetrieben, die nichtflüchtigen Säuren erwiesen sich als ein Gemenge von *p*-Xylylsäure, α -Hemellithylsäure und Hemimellithsäure. Hieraus ist zu folgern, daß das eine Methyl der gem.-Dimethylgruppe im Isogeraniolen in eine der beiden möglichen Orthostellungen wandert, um einmal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol zu bilden.

Diese Umwandlungsprodukte des Isogeraniolens durch Säuren usw. in Benzolderivate zeigen so recht die Umlagerungsfähigkeit der cyklisch-hydrierten Reihe; wir können aus den Endprodukten dieser Reaktion keinen Schluß auf die Konstitution des Ausgangsmaterials ziehen; ebenso gut, wie wir diese Umlagerung eines gem.-Dimethylabkömmlings annehmen, könnte sich das Endprodukt auch aus einer anderen Konfiguration bilden.

TIEMANN (B. 33, 3711) berichtet über weitere Untersuchung des Cyklogeraniolens. Es war inzwischen konstatiert worden, daß sich die α -Cyklocitralreihe durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat in die Isogeron- und β, β -Dimethyladipinsäure überführen läßt, während die β -Reihe Geron- und α, α -Dimethyladipinsäure liefert. Auch für das Cyklogeraniolen müssen wir zwei chemisch Isomere annehmen, der Sdp. des Cyklogeraniolens liegt zwischen 130—140°, hauptsächlich um 138°. Dieses Rohcyklogeraniolen wird mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die entstandenen Säuren werden durch die Semicarbazone getrennt, sie lassen sich in das in Essigester unlösliche Semicarbazone der Isogéronsäure Smp. 198° und das in Essigester lösliche Semicarbazone der Géronsäure Smp. 164° zerlegen; ungefähr 75% Isogéronsäure und 25% Géronsäure waren entstanden, also bildet sich auch hier hauptsächlich bei der Invertierung das α -Cyklogeraniolen.

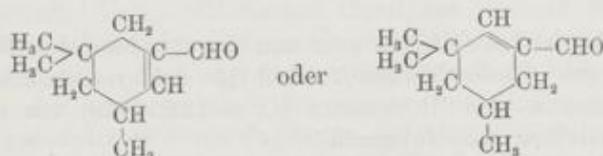
Bestätigt werden diese Versuche und Konstitutionsauffassungen von WALLACH (A. 324, 97 und 112). WALLACH hatte aus der Pulegensäure ebenfalls einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} erhalten; es stellte sich heraus, daß der letztere mit dem Cyklogeraniolen nicht identisch ist. Zur Invertierung des Geraniolens wurden 100—150 g Geraniolen mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (von $d = 1,56$) 36 Stunden lang auf der Schüttelmaschine bei einer Temperatur unter 15° durchgeschüttelt; Sdp. 139°, $d_{20} = 0,8030$, $n_D = 1,44406$, M.R. = 41,02. Hauptsächlich entsteht das α -Cyklogeraniolen. WALLACH gewann das Nitrosochlorid vom Smp. 100—120°, ferner das Nitrosat $C_9H_{16}O_4N_2$ vom Smp. 102—104°; aus ersterem wurden das Nitrolpiperidid $C_9H_{16}NONC_5H_{10}$ vom Smp. 136—138° und das Nitrolbenzylamin $C_9H_{16}NO \cdot NHCH_2C_6H_5$ vom Smp. 106° gewonnen. Wird das Nitrosochlorid, welches jedoch wahrscheinlich ein Bisnitrosochlorid ist, mit alkoholischem Alkali erwärmt, so entsteht das Trimethylcyklohexenonoxim $C_9H_{14}:NOH$, Sdp.₁₅ = 131—132°, Smp. 128—129°. Aus diesem Oxim läßt sich das Trimethylcyklohexanon $C_9H_{14}O$ abspalten, Sdp. 195—196°, $d_{25} = 0,9245$, $n_D = 1,4749$, M.R. = 42,02, während sich für ein Keton $C_9H_{14}O$ = 41,22 berechnet; das Semicarbazone $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}N \cdot NH \cdot CONH_2$ schmilzt bei 158—159°; Benzylidenverbindung des Ketons $C_9H_{12}O : CHC_6H_5$, durch Kondensation der Komponenten mittels Natriumäthylat dargestellt, Smp. 54—55°. Trimethylcyklohexanol $C_9H_{17}OH$ aus dem Keton durch Reduktion erhalten, Sdp. 192—193°; gleichzeitig entstehen Pinakone, von denen das eine bei 142—143°, das andere bei 128 bis 130° schmilzt. Trimethylcyklohexanon $C_9H_{16}O$ entsteht durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäure, Sdp. 191°, $d_{19} = 0,902$, $n_D = 1,4545$; Semicarbazone $C_9H_{16}NNHCONH_2$, Smp. 164—165°, Oxim $C_9H_{16}:NOH$,

Smp. 108—109°, Isoxim hieraus, Smp. 115—116°; aus letzterem erhält man die Amidosäure $C_8H_{10}NH_2COOH$, indem man das Isoxim mit der dreifachen Gewichtsmenge 20%iger Salzsäure 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, Smp. 160—161°. Durch Oxydation des Trimethylhexanons mit Kaliumpermanganat gelangt man zur Isogeronsäure, welche durch alkalische Bromlösung in die β, β -Dimethyladipinsäure vom Smp. 85—86° übergeht. Hieraus wird durch Destillation des Kalksalzes das β, β -Dimethylcyclopentanon $C_7H_{12}O$ vom Sdp. 154—155° erhalten, dessen Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3$ bei 174—175° schmilzt. Das Keton liefert das Monobenzyliden- β, β -Dimethylpentanon $C_{14}H_{16}O = C_7H_{10}O:CHC_6H_5$ vom Smp. 66—67° und das Dibenzyliden- β, β -Dimethylpentanon $C_{21}H_{20}O = C_7H_{10}O(CHC_6H_5)_2$, lebhaft gelb gefärbte Nadeln vom Smp. 138—139°. — Alsdann weist WALLACH nach, daß das aus Aceton dargestellte Isophoron, welches sich zum Dihydroisophorol, das sich seinerseits nach KNOEVENAGEL durch Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} verwandeln läßt, ein Stellungsisomeres obigen Ketons $C_9H_{14}O$ ist, daß das Isophoron sich aber in dieses Keton umwandeln läßt, daß ferner der Kohlenwasserstoff C_9H_{16} identisch ist mit dem Geraniolen. Deshalb muß bei der Wasserabspaltung aus dem Isophorol $C_9H_{16}O$ zuerst ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} entstehen, der sich durch die Einwirkung des sauren Reagens unter Verschiebung der doppelten Bindung in Geraniolen umwandelt. — Diese Derivate des α -Cyklogeraniolens einerseits, welches sich vorzugsweise aus dem aliphatischen Geraniolen bildet, sowie sein Zusammenhang mit dem Isophorol ergeben folgende Formeln:



Die Farbwerke HÖCHST vorm. MEISTER LUCIUS und BRÜNING (D. R. P. 141699 und 142139) gehen vom Dihydroisophoron aus und kondensieren es mit Cyanwasserstoff zum Dihydroisophoroncyanhydrin, welches sich zu zwei Oxysäuren verseifen läßt. Aus diesen sind die Amide zu gewinnen; durch Behandlung mit geringen Mengen Säure entsteht eine Verbindung, die die Zusammensetzung einer Cyklogeraniolencarbon-

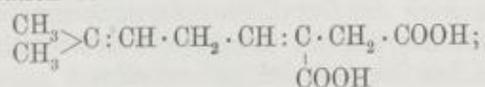
säure hat, von der es aber noch ungewiß ist, ob sie die Konstitution der letzteren besitzt. Durch Destillation des Kalksalzes dieser Säure wird ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ erhalten, $Sdp_{10} = 87-88^\circ$, der eine der folgenden Konstitutionsformeln haben soll:



Zusammenfassendes über die chemischen Reaktionen des Citrals und seine Synthese. Obwohl das Citral mit dem Citronellal (Dihydrocitral) sehr nahe verwandt ist, und obwohl sehr viele Ähnlichkeiten in den Reaktionen zwischen beiden Molekülen bestehen, so bewirkt andererseits die der Aldehydgruppe im Citral benachbart stehende doppelte Bindung durchgreifende Unterschiede vom Citronellal. In gleicher Weise lassen sie sich mit Silberoxyd zu den zugehörigen Säuren oxydieren und mit Natriumamalgam und Alkohol usw. zu den zugehörigen Alkoholen reduzieren; beide geben normale Bisulfitverbindungen, Oxime, Nitrile, Semicarbazone, auch gehen sie mit Aceton, Cyanessigsäure usw. analoge Kondensationsprodukte ein. Beide Moleküle erleiden auch einen Ringschluß, wobei p-Methylisopropylbenzol (Cymol und Dehydroisopulegol) oder Derivate desselben (Terpene und Isopulegol) gebildet werden. Abweichende Reaktionen bedingt die der CHO-Gruppe benachbarte doppelte Bindung im Citral, indem eine ganze Anzahl seiner Derivate in neuer Weise einen Ringschluß eingehen, wobei die Cyklocitralreihe gebildet wird, deren Muttersubstanz ein hydriertes Trimethylbenzol ist. Auch gegen Bisulfitlösung verhält sich das Citral wesentlich verschieden in einigen Punkten vom Citronellal. Schließlich tritt als durchgreifender Unterschied des Citrals vom Citronellal hervor, daß es in zwei physikalisch verschiedenen Isomeren existiert, in der a- und b-Form, welche die Isomerie der Malein- und Fumarsäure zeigen. Die Cyklocitralreihe existiert ebenfalls in zwei parallelen Reihen, in der α - und β -Reihe, welche jedoch durch chemische Isomerie untereinander verschieden sind; scharf unterscheiden sich die letzteren in ihren Derivaten chemisch voneinander. Interessant ist, daß bei der Invertierung sowohl der olefinischen Citralreihe a, als auch b die physikalische Isomerie bei dem Übergang in den Ring verschwinden muß, dafür aber gleichmäßig die neue chemische Isomerie der α - und β -Reihe auftritt. Hauptsächlich kommt in der Natur das olefinische Citral a vor; bei der Invertierung der olefinischen Citrale findet vornehmlich die Bildung der α -Cyklocitralreihe statt. — Lehrreich ist dieser Übergang der olefinischen in cyclische Verbindungen, zeigt er doch, mit welcher Leichtigkeit bald der eine, bald der andere Ringschluß zur Cymol- oder reduzierten Trimethylbenzolreihe statthat. Auch in der Pflanze müssen bei der Hervorbringung cyclischer Verbindungen genau dieselben Invertierungen vor sich gehen. Mit den Terpenen steht das Citral durch das Geraniol (s. dasselbe)

Methylheptenon läßt sich die Geraniumsäure synthetisieren (vgl. letztere S. 659). Das Kalksalz dieser Geraniumsäure destilliert TIEMANN (B. 31, 827) mit Ameisensäurem Kalk und erhält Citral. Demnach gelingt die Synthese des Citrals zweifellos aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Vom synthetischen Citral aus kommen wir nun zu den Citronellalderivaten, indem wir aus ihm die Geraniumsäure gewinnen, diese durch Reduktion in die Citronellsäure und deren Ester überführen. Durch Reduktion der letzteren nach BOUVEAULT und BLANC wird Citronellol gebildet, aus welchem durch Oxydation der Aldehyd Citronellal darstellbar ist; mithin sind das Citronellal und Citronellol ebenfalls aus den Elementen aufzubauen. Vom Citronellal aus kommt man leicht durch Invertierung zum Isopulegol, alsdann zum Isopulegon, dieses lagert sich um in Pulegon, welches seinerseits zum Menthol reduziert, dieses zum Menthon oxydiert werden kann; vom Menthol gelangt man zum Menthen und Menthenon: also sind auch diese ganzen Verbindungen durch Synthese aus den Elementen zu gewinnen. Ferner ist aus dem synthetischen Citral durch Reduktion das Geraniol zu erhalten und dieses selbst zum Linalool zu invertieren. Das Linalool seinerseits lagert sich leicht mit Essigsäureanhydrid in Terpeneol um, aus diesem ist Terpin, sowie Limonen usw., Terpinolen und Terpinen zu erhalten. Demnach ist die Totalsynthese auch aller dieser Moleküle über das Citral hinweg ausführbar; hiermit ergibt sich klar der Zusammenhang des Citrals mit den Terpenen, Terpenalkoholen, -ketonen und -aldehyden.

Physiologische Wirkungen des Citrals. Das Citral zeichnet sich durch einen intensiven Citronengeruch aus. Im Organismus wird es innerlich eingegeben in ein Stoffwechselprodukt übergeführt, welches eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. 192—194° darstellt (Arch. f. exper. Pharm. und Path. 45 [1901], 121). Dieser Säure kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu



danach scheint es so, als ob zuerst Wasseranlagerung, alsdann Oxydation der CH_3 - zur Carboxylgruppe und nunmehr Wasserabspaltung, aber in anderem Sinne, stattgefunden hat. Auch das Geraniol liefert diese Säure, jedoch nicht das Linalool, Citronellol und Citronellal. Von den beiden physikalischen Isomeren wurde aus dem Citral a die Säure erhalten, jedoch nicht aus Citral b (vgl. HILDEBRANDT, Arch. f. exper. Pharm. und Path. 45 [1900], 110 und FROMM und HILDEBRANDT: HOPPE-SEYLER'S Z. f. phys. Ch. 33, 579). — Über die ev. Giftigkeit des Citrals vgl. MATZEL (Diss. Halle 1905).

Identifizierung und Abscheidung des Citrals. Die Identifizierung des Citrals erfolgt, indem man es entweder in reinem Zustande abscheidet und dann Derivate darstellt, oder aber bei Anwesenheit von nur geringen Mengen dieses Aldehyds direkt charakteristische Derivate zu gewinnen sucht. Gewöhnlich handelt es sich um Abscheidung des Roh-

citral bzw. um Darstellung eines Derivates, welches sich in unlöslicher Form abscheidet. Da es sich sowohl bei dem natürlich vorkommenden, als auch künstlich gewonnenen Citral hauptsächlich um Citral a und weniger um Citral b handelt, so sind auch in den meisten Fällen, wenn es sich um Identifizierung des Citrals schlechthin handelt, Derivate des Citrals a heranzuziehen. Noch besser ist es allerdings, wenn man ein Derivat des Citrals wählt, bei welchem die physikalische Isomerie verschwunden ist, so daß also Produkte von verschiedenen Schmelzpunkten, welche die Identifizierung erschweren, nicht auftreten können. Dies ist der Fall bei der Herstellung der Naphtocinchoninsäure, ferner der Cykloderivate des Citrals, z. B. des Jonons, usw. Oder man wählt Derivate des Citrals, bei denen man gleichzeitig gut charakterisierte Derivate sowohl des Citrals a, als auch des Citrals b erhält; dies trifft z. B. für die Semicarbazone zu.

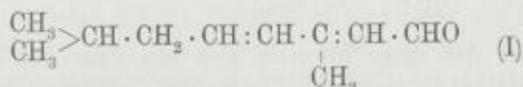
Die Abscheidung des Citrals geschieht entweder durch die Bisulfitverbindungen hindurch, seien dieselben kristallinischer Natur oder labile Disulfonsäurederivate, oder aber man benutzt die Semicarbazone oder Cyanessigsäurederivate zur Abtrennung.

In allen Fällen läßt sich ein Citral abscheiden, welches schon an seinen physikalischen Konstanten als solches zu erkennen ist. Ob man diese Abscheidung aus einem ätherischen Öl oder aus einem synthetischen Produkt vorgenommen hat, immer wird sich dasselbe Citral ergeben. Die genauere Identifizierung, sowohl dieses abgeschiedenen Citrals, als auch, wenn es sich in geringen Mengen in dem Rohprodukt selbst befindet, geschieht stets in gleicher Weise; man stellt entweder die α -Citryl- β -Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198—200° her, oder aber man sucht die Semicarbazone abzuscheiden, wobei man ev. hauptsächlich das bei 164° schmelzende und in geringerer Menge jenes vom Smp. 171° erhält; auch die Citrylidencyanessigsäuren eignen sich nicht minder zur Charakterisierung des Citrals, jene des Citrals a schmilzt bei 122°, während die des Citrals b bei 94° schmilzt.

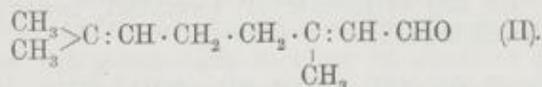
Auch das Kondensationsprodukt des Citrals mit Acetylaceton läßt sich zur Identifizierung verwerten. Es wird mut. mut. erhalten, wenn man 15,2 g Citral mit 20 g Acetylaceton bei Zimmertemperatur mit 10 Tropfen Piperidin kondensiert. Nach mehr oder weniger langem Stehen scheiden sich Kristalle des Citrylidenbisacetylacetons ab, die man durch Umkristallisieren in hellgelben Warzen vom Smp. 46—48° erhalten kann. Auch läßt sich das Citral zum Nachweis zunächst in Pseudojonon umwandeln, dieses hinwiederum zum Jonon invertieren; von beiden Molekülen sind wohlcharakterisierte Derivate vorhanden. Hieraus ist zu erkennen, daß wir das Citral mit aller Schärfe schnell nachweisen können; nur bei Gegenwart von Citronellal, welches ähnliche Reaktionen gibt, muß auf die Reinigung aller dieser Derivate, namentlich der Naphtocinchoninsäuren, große Sorgfalt verwendet werden. — Will man die beiden Modifikationen, Citral a und b, nebeneinander nachweisen, so kann dies sowohl durch

die Semicarbazone, als auch durch die Cyanessigsäuren, wie angegeben, geschehen.

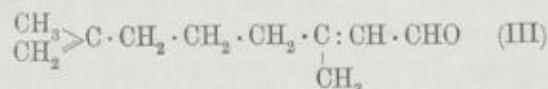
Konstitution des Citrals. Die Bruttoformel des Citrals $C_{10}H_{16}O$ konnte in allen Fällen der Abscheidung aus den verschiedensten natürlichen oder künstlichen Rohmaterialien ohne jeden Zweifel festgestellt werden, zuerst durch SCH. u. Co. im Jahre 1888. Seine Natur als Aldehyd wurde von SEMMLER 1891 nachgewiesen, ebenso die Zugehörigkeit des Citrals zur aliphatischen Reihe, so daß man demnach im Jahre 1891 das Citral als aliphatischen Aldehyd mit zwei doppelten Bindungen charakterisiert hatte. Ferner stand fest, daß eine verzweigte Kohlenstoffkette vorliegen mußte, da sich das Citral durch Wasserabspaltung in Cymol umwandeln ließ; demnach war nur die Lage der doppelten Bindungen strittig. Auf Grund dieser seiner Beobachtungen nahm SEMMLER 1891 (B. 24, 205) folgende Formel an:



vgl. ebenso DODGE (Am. 12, 557). Diese Formel erklärte alle bis dahin bekannten Reaktionen, auch den Übergang in Cymol. Zur weiteren Aufklärung des Citrals oxydierten TIEMANN und SEMMLER es mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung; sie erhielten Aceton, Lävulin- säure und Oxalsäure. Durch diese Bruchstücke veranlaßt zogen sie 1895 (B. 28, 2132) folgende Formel in Betracht:

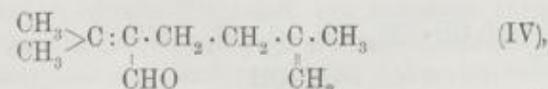


Diese Formel erklärte ungezwungen den Abbau des Citrals zu diesen Oxydationsprodukten, ferner konnten aus ihr die beiden physikalischen Stereoisomeren, Citral a und b, erklärt werden. Gegen Formel (I) zeigt sich demnach nur die eine doppelte Bindung verschoben. Eine nochmalige Verschiebung derselben zum Limonentypus können wir für Bestandteile des Rohcitrals in Betracht ziehen; HARRIES wies 1900 nach, daß im Rohcitronellal derartige Konfigurationen anzunehmen sind. Demnach ist für das Citral auch die Formel:

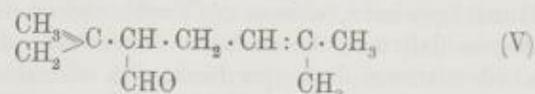


in Betracht zu ziehen.

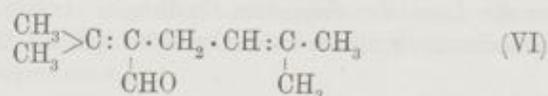
DODGE hatte (a. a. O.) den Aldehyd des Lemongrasöls Citriodoraledehyd genannt. BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983 und 1050) akzeptierten diesen Namen für den Hauptbestandteil des Lemongrasöls und gaben ihm folgende Konstitution:



da diese Formel die Entstehung von Methylheptenon, Methylheptenon-carbonsäure, Terakonsäure (Terebinsäure) usw. erkläre. In der nächsten Abhandlung von BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 1159) finden wir die Ansicht ausgesprochen, daß mindestens zwei Aldehyde im Lemongrasöl vorhanden seien, welche sie „aldéhyde instable“ und „aldéhyde stable“ nennen. Sie stellen für den „aldéhyde instable“ die Formel:

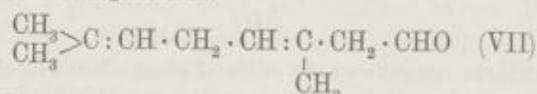


und für den „aldéhyde stable“:

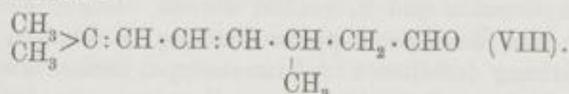


auf. Wir erkennen, daß diese Formeln sich von jener von TIEMANN und SEMMLER (II) im wesentlichen durch das Kohlenstoffskelett unterscheiden; auch diese Formeln erklären den Übergang in Cymol, würden aber nicht die Entstehung der Lävulinsäure herleiten lassen. Die in diesen Formeln eigentümliche Bindung der CHO-Gruppe geben BARBIER und BOUVEAULT auf und bevorzugen dann (Bl. III, 15, 594) für das Citral die Formel (II).

STIEHL (J. pr. II, 58, 93) ist ebenfalls der Ansicht, daß im Lemongrasöl nicht ein, sondern mehrere Aldehyde vorkommen (vgl. oben), und zwar der Citriodoraledehyd, für den er Formel (II) vorschlägt, ferner das Geranial (Citral) von der Konfiguration:

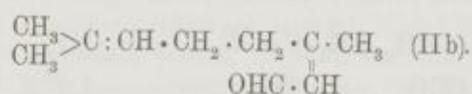
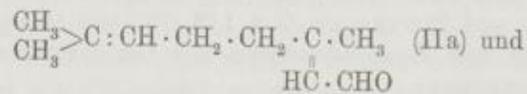


und das Allolemonal:



Von diesen Formeln werden alsdann die verschiedenen Pseudojonone und Jonone abgeleitet. —

Es hatte sich gezeigt, daß bei der Darstellung der Semicarbazone sich stets zwei Isomere bildeten vom Smp. 164° und 171°. Man nimmt an, daß diesen beiden Verbindungen zwei physikalische isomere Citrale zugrunde liegen, für welche TIEMANN (B. 32, 115) folgende beide Formeln vorschlägt, die sich aus Formel (II) ergeben:



Es bleibt natürlich unentschieden, welche von beiden Formeln dem Citral a, welche dem Citral b zukommt. —

Um uns für die eine oder andere der obigen Formeln zu entscheiden, ist es nötig die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat in Betracht zu ziehen; sie bestehen aus Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure. Dieses Ergebnis fordert mit aller Bestimmtheit, daß mindestens ein Teil des Citrals nach der von TIEMANN und SEMMLER angenommenen Formel II zusammengesetzt ist. Da nun Citral a der Hauptbestandteil jedes Rohcitrals ist, so kommt ihm jedenfalls diese Formel zu. Auch Citral b gibt mit Kaliumpermanganat oxydiert Lävulinsäure. Immerhin wäre es noch denkbar, daß ev. dem Citral a der Terpinolentypus, dem Citral b der Limonentypus entspricht; wir müßten aber alsdann annehmen, daß die Umlagerungsfähigkeit dieser beiden Citrale ineinander eine sehr große wäre, da wir bei der Abscheidung aus kristallisierten Produkten der einen oder andern Modifikation in vielen Fällen hauptsächlich immer ein Gemenge von vorherrschend Citral a und wenig Citral b bekommen, so daß die Annahme TIEMANN'S einer physikalischen Isomerie zwischen Citral a und b durchaus berechtigt erscheint. Entscheidend für die Konstitution des Citrals ist aber auch seine Synthese. Das natürlich vorkommende und künstlich hergestellte Methylheptenon hat zweifellos den Terpinolentypus; stellen wir nun aus diesem Keton die Geraniumsäure her, so müßte schon während ihrer Synthese eine Umlagerung in den Limonentypus stattfinden. Das gleiche gilt von dem Abbau des Citrals zum Methylheptenon, welcher sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung erfolgt; auch hier müßte eine Umlagerung der Terpinolenmodifikation in die andere vor sich gehen. Die Sachlage ist demnach die, daß für das Citral nur in Betracht kommen können Formel II und Formel III (Terpinolen- und Limonentypus). Es ist aber ebenso zweifellos, daß ein großer Teil des Citrals nach der ersteren Formel konstituiert sein muß. Daß sich Citral vom Limonentypus findet, ist ebenfalls äußerst wahrscheinlich, da auch in der Pflanze der Übergang der einen in die andere Modifikation statthaben dürfte. Es hat diese Frage auch wenig Bedeutung, da ein Zweifel über die sonstige Konstitution des Citralmoleküls nicht mehr obwalten kann; es ist jedoch Aufgabe der Zukunft auch diese Lücke auszufüllen und neue Derivate beider Modifikationen zu finden.

Geschichte des Citrals. Die Zugehörigkeit des Citrals zur aliphatischen Reihe und sein flüssiger Aggregatzustand lassen schon voraussehen, daß die Geschichte in jeder Hinsicht der allerjüngsten Zeit der Chemie angehört. In der Tat konnte sowohl die Isolierung, als auch die Aufklärung der chemischen Konstitution auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie seine Synthese erst in den letzten zwanzig Jahren durchgeführt werden. Der intensive Citronengeruch vieler Pflanzen ließ vermuten, daß in ihnen ein und derselbe Riechstoff vorhanden sei. Das Streben, diesen Riechstoff aus billigeren Ölen als Citronenöl zu isolieren, gab Ende der achtziger Jahre Veranlassung, sich auch mit gewissen Eucalyptus- und Andropogonölen näher zu beschäftigen. 1888

konnten SCH. u. Co. das Citral mit Hilfe der Bisulfitverbindung aus verschiedenen Ölen abscheiden. Schnell mehrten sich die Angaben über das Vorkommen des Citrals in anderen Ölen; die Möglichkeit, das Citral durch die Naphthocinchoninsäure, durch die Semicarbazone usw. in kurzer Zeit zu identifizieren, bewirkte, daß das Citral bis zur Gegenwart immer häufiger nachgewiesen wurde. Die anderweitige Gewinnung des Citrals durch Synthese konnte 1890 durch die Oxydation des Geraniols erfolgen; eine weitere Partial- bis zur Totalsynthese wird alsdann 1896—1898 ausgeführt.

Die Festlegung der physikalischen Eigenschaften erfolgte im wesentlichen im Jahre 1890, als auf Grund derselben die Zugehörigkeit zur aliphatischen Reihe erkannt wurde. Ebenso beginnt der weitere Ausbau der chemischen Reaktionen in diesem Jahre. Es gelingt die Oxydation zur Geraniumsäure, alsbald auch die Reduktion zum Geraniol. Die Oxydation zur Lävulinsäure, zum Aceton usw. erfolgte 1895. Kurz vorher war auch die Aboxydation zum Methylheptenon ausgeführt worden. 1893 konnten TIEMANN und SEMMLER die Spaltung in das Methylheptenol vornehmen, so daß mit dem Jahre 1895 die Spaltungsprodukte Methylheptenon und Oxalsäure, sowie jene des ersteren, das Aceton und die Lävulinsäure, vorlagen. Auch die Herstellung der Stickstoffabkömmlinge, des Oxims, Nitrils, der Semicarbazone usw. fällt in diese Jahre. Ebenfalls 1893 gelang die Überführung der olefinischen Citralreihe in die cyclische Cyclocitralreihe und damit die Synthese des Jonons, des Veilchenaromas. Bei dieser Invertierung erhielt man zuerst ein Gemisch. Das unermüdliche Arbeiten TIEMANNs auf diesem Gebiet stellte bis 1899 alsdann fest, daß diese Invertierung zwei parallele Reihen von Verbindungen schafft, die α -Cyklo- und die β -Cyclocitralverbindungen, welche beide chemisch isomer sind. Die gleiche Zeit bringt auch die Erkenntnis, daß das olefinische Citral aus zwei Isomeren, dem Citral a und dem Citral b, besteht, deren Isomerie aber eine physikalische ist, kurzum, wohin wir in der Chemie des Citrals blicken, sie drängt sich in die zehn Jahre 1890 bis 1900 zusammen. Es war die Anwendung der physikalischen Methoden, welcher wir die erste Erkenntnis der aliphatischen Natur des Citrals verdanken, es war alsdann besonders die Entwicklung der Chemie des Phenylhydrazins, des Hydroxylamins, des Semicarbazids usw., welche die Arbeiten über das Citral schnell förderten, es war die Methode, durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat einen Einblick in die Konstitution des Moleküls zu erhalten, welche auch hier reiche Früchte trug. Die Geschichte des Citrals hängt eng mit jener der übrigen olefinischen Kampferarten zusammen, die Fortschritte in der Konstitutionserkenntnis des einen Moleküls förderten auch jene der anderen.

Auch die Anwendung des Citrals in der Parfümerie als reine Verbindung fällt natürlich in die letzten 20 Jahre, wenn auch die Rohöle, in denen es vorkommt, schon lange für die Herstellung von Wohlgerüchen Verwendung fanden. Geringe Mengen des reinen Aldehyds genügen häufig, um große Mengen von Rohöl zu ersetzen, ferner ist die Anwendung

von Citral jener von Rohölen in vielen Fällen vorzuziehen, namentlich da, wo es sich um Löslichkeitsverhältnisse handelt; Citral löst sich in verdünntem Alkohol leichter als die Rohöle, indem sich besonders die Kohlenwasserstoffe durch Unlöslichkeit in diesem Lösungsmittel auszeichnen. Auch zur Herstellung seiner Derivate, welche sich vielfach durch Wohlgeruch auszeichnen, findet das Citral Anwendung. Die wichtigste von diesen Verbindungen ist das Jonon, das sich aus dem Pseudojonon, welches letzteres durch Kondensation aus Citral mit Aceton gewonnen wird, durch Invertierung bildet. Wir sehen, daß das Citral sowohl selbst, als auch seine Derivate eine ausgedehnte Anwendung finden.

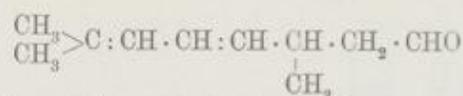
In Zukunft wird die Chemie die Frage des Terpinolen- und Limonentypus, sowie eine einfachere Synthese zu erledigen haben, welche besonders von einem leichter herzustellenden Methylheptenon ausgehen muß.

Vgl. Tabelle Citral S. 708 und 709.

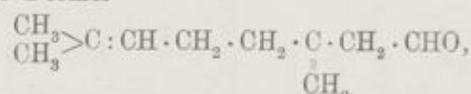
Nachträglich ist zu bemerken, daß im Lemongrasöl außer dem Citral von SCH. u. Co. (SCH. 1905, II, 42) n-Decylaldehyd und ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ ($d_{15} = 0,9081$, $n_{D_{20}} = 1,45641$, $\alpha_D = +0^{\circ}50'$, $Sdp._6 = 68^{\circ}$) aufgefunden wurde, über welchen später berichtet werden wird (vgl. auch DOEBNER, B. 31 [1898], 1891). — Gleichzeitig sei eine neue Synthese der Aldehyde erwähnt, welche HOUBEN (Chem. Z. 29 [1905], 667) unter Anwendung der GRIGNARDSchen Reaktion ausführt.

Betrachten wir das Vorkommen sämtlicher aliphatischer Aldehyde in den ätherischen Ölen, so sind die wichtigsten unter ihnen die ungesättigten, unter diesen wiederum das Citronellal = Dihydrocitral $C_{10}H_{18}O$ und das Citral $C_{10}H_{16}O$. Der Ölsäurealdehyd hat eine ganz untergeordnete Bedeutung; unter den gesättigten Aldehyden sind es wiederum die höheren Glieder, der Nonyl- und Decylaldehyd, welche größere Wichtigkeit erlangt haben. Während die gesättigten Aldehyde normale Struktur besitzen, weisen das Citronellal und Citral jene verzweigte Anordnung der Kohlenstoffatome auf, welche in der Terpenchemie, überhaupt unter den cyclischen Verbindungen, eine so große Rolle spielt. Es ist unverkennbar, daß genetisch ein Zusammenhang zwischen diesen olefinischen und cyclischen Verbindungen auch in der Pflanze bestehen muß. Sehr eng hängen das Citral und Citronellal mit den Kampferarten und Terpenen der cyclischen Reihe zusammen. Es verursacht keine Schwierigkeiten, von ihnen aus zu cyclischen Verbindungen zu gelangen. Es bestehen aber sicherlich noch viel mehr Übergänge; der Zusammenhang aller dieser Verbindungen muß in Zukunft noch mehr aufgeklärt werden, um die Entstehung dieser Produkte in der Pflanze erkennen lassen zu können.

Einen Übergang zu dieser Erkenntnis bilden vielleicht die Isomeren des Citrals, die sicher noch in einigen Ölen vorkommen werden, die wir aber bis heute nicht kennen; so ist das dem Iron zugrunde liegende Citral von der Konstitution:



bisher in der Natur nicht aufgefunden worden; ferner muß ein Citral existieren von der Formel



welches der von mir angenommenen Formel des Nerols entspricht. Jedenfalls muß letzteres Citral, wenn es in dem Rohcitral zugegen sein sollte, auch bei der Invertierung Rohjonon liefern. In allen ihren Eigenschaften werden diese Citrale sich nur wenig voneinander unterscheiden.

d) Ketone der Methanreihe.

Da die Monoketone und auch viele Diketone mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen wir von Hause aus annehmen, daß wir Vertreter dieser Klasse ev. auch in den ätherischen Ölen begegnen werden. Genau so wie die Aldehyde Oxydationsprodukte der primären Alkohole sind, so müssen wir die Ketone als Oxydationsprodukte der sekundären ansehen. In den Pflanzen finden Oxydationsprozesse statt, welche auch diese beiden Gruppen von Verbindungen aus den Alkoholen entstehen lassen können. In den Glukosen haben wir ebenfalls Aldehyd- und Ketoalkohole; wie die Glukosen mit Alkoholen, Säuren usw. Glukoside bilden können, so kann auch eine ähnliche Verkuppelung zwischen Aldehyd und Keton einerseits und diesen Gruppen andererseits statthaben. Namentlich werden bei der Fortbewegung der ätherischen Öle in der Pflanze diese glykosidartigen, in Wasser löslichen Verbindungen eine große Rolle spielen, welche sich dort, wo die Abscheidung erfolgen soll, wiederum in ihre Bestandteile trennen.

Aliphatische Ketone sind in ätherischen Ölen nicht stark vertreten; die ersten Glieder der gesättigten Reihe dürften vielfach von Zersetzungen der Cellulose während der Destillation herrühren, jedoch ist es andererseits nicht ausgeschlossen, daß sie auch ein Produkt der lebenden Zelle sind. Sie finden sich in Pflanzen, die Familien angehören, welche über das ganze Pflanzenreich verbreitet sind; ihre künstliche Darstellung ist in allen Fällen geglückt. Einzelne unter ihnen, wie das Methylonylketon im Rautenöl, sind seit sehr langer Zeit bekannt, andere hingegen, so das ungesättigte Methylheptonon, sind in ätherischen Ölen erst in den letzten 16 Jahren aufgefunden worden.

Die Abscheidung der Ketone erfolgt analog jener der Aldehyde. Besonders sind bisher Methylketone aufgefunden worden, so daß sie sämtlich mittels der kristallinischen Bisulfitverbindungen abgeschieden werden können. Wo diese Abtrennung, namentlich bei den niederen Gliedern, nicht gut angeht, bewirkt man die Abtrennung durch die Oxime, Phenylhydrazone, p-Bromphenylhydrazone, Semicarbazone usw.