

Ich behaupte nicht etwa, dass das Bild, welches ich für das *o*-Diamidodiphenyl gebrauche, den wirklichen Lagerungsverhältnissen vollkommen entspricht, denn wir können nicht annehmen, dass die beiden Benzolkerne in ein und derselben Ebene liegen, indessen dürfte es der Wahrheit näher kommen als das andere, das die beiden Amidogruppen benachbart darstellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 37. F. W. Semmler: VII. Ueber olefinische Bestandtheile ätherischer Oele.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Greifswald.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

#### 1. Ueber Geranial.

Um zur Feststellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Geranials,  $C_{10}H_{16}O$  (= Geraniumaldehyd) eine grössere Menge dieses Körpers herzustellen, verfuhr ich nach der früher angegebenen Methode<sup>1)</sup>; ich habe diesem Verfahren, welches ich bisher durch kein anderes ersetzen konnte, nur hinzuzufügen, dass während der Oxydation ein fortwährendes Umschütteln stattfinden muss.

Das Geranial bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, welche durch Destillation im Vacuum farblos zu erhalten ist; der Geruch ist unzweifelhaft derjenige der Citronen und Apfelsinen. Der Siedepunkt lässt sich überaus schwer für gewöhnlichen Luftdruck feststellen, da stets eine geringe Zersetzung stattfindet; nach wiederholten Versuchen fand ich den Siedepunkt 224—228° bei 760 mm; bei 12 mm Druck siedet das Geranial unzersetzt bei 110—112°. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° 0.8972 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; optisch erweist es sich inactiv. —

Es war nun überaus interessant festzustellen, wie sich das Geranial in Bezug auf sein Lichtbrechungsvermögen verhalten würde, ob in ihm noch 2 Aethylenbindungen durch dasselbe nachzuweisen sind oder nicht. Auch hier haben die Versuche unzweifelhaft ergeben, dass 2 Aethylenbindungen vorhanden sind; ich fand für Natriumlicht das Molecularbrechungsvermögen, indem ich die Brühl'schen Werthe zu Grunde legte, 48,56; es berechnet sich für einen Körper  $C_{10}H_{16}O$  der

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XXIII, 2965.

Refractionswerth 47,65, wenn wir zwei Aethylenbindungen annehmen. Es darf durchaus nicht in Abrede gestellt werden, dass diese Differenz eine ziemlich bedeutende ist; ich möchte jedoch beiläufig bemerken, dass ich mit der Höhe des Lichtzerstreuungsvermögens aller dieser hierher gehörigen Substanzen beschäftigt bin, sowie mit dem Einfluss des Aldehydsauerstoffs auf das Lichtbrechungsvermögens einer Substanz überhaupt. Die von Brühl berechneten einzelnen Werthe für die Atomrefraction sind ja Durchschnittswerthe, und von diesem Standpunkt will dieser Forscher dieselben ja auch nur betrachtet wissen; ich glaube einer Meinung mit Brühl zu sein, wenn ich annehme, dass für jede homologe Reihe diese Grössen für Atomrefraction geringen Aenderungen unterworfen sind, und dass selbst innerhalb einer jeden homologen Reihe diese Grössen einer Aenderung in aufsteigendem oder absteigendem Sinne unterliegen. Nichts desto weniger sind die von Brühl berechneten Werthe zur Entscheidung in Constitutionsfragen überaus brauchbar und haben namentlich in vorliegendem Falle sehr viel zur Klärung der Verhältnisse beigetragen. Gerade durch Feststellung der Brechungsverhältnisse innerhalb dieser Körpergruppe werden wir im Stande sein, diese physikalische Prüfungsmethode zu einer noch sicheren gestalten zu können.

Das Geranial in Eisessig bromirt nimmt 4 Atome Brom auf; setzt man Wasser bis zur Trübung hinzu, so setzt sich diese Bromverbindung als zähflüssiges Oel zu Boden; es gelang mir bisher nicht, dasselbe zum Krystallisiren zu bringen. Es lassen sich jedoch diese 4 Atome Brom durch Hydroxyl ersetzen; mit der Untersuchung der hierbei entstehenden Körper bin ich noch beschäftigt.

## 2. Ueber Apfelsinenschalenöl.

Es liegt über dieses Oel eine Untersuchung von Völckel vor (cfr. Ann. Chem. Pharm. 39, 120); dieser Forscher gibt an, dass das Oel sauerstofffrei sei. Trotz meiner zahlreichen Analysen konnte ich niemals 100 Procent erreichen, sondern stets ergab sich ein Sauerstoffgehalt von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Procent. Specificisches Gewicht bei 20° C. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen = 0,8435. Schüttelt man das Oel mit einer gesättigten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron, so bilden sich in dem Oel nach einem Stehen von mehreren Wochen Krystalle einer Doppelverbindung. Durch Abfiltriren und Abpressen erhält man dieselben leicht in reinem Zustande; durch Zersetzung mit Soda und Destilliren mit Wasserdämpfen ergibt sich aus diesen Krystallen ein intensiv nach Apfelsinen riechendes Oel, welches jedoch nicht homogen ist. Es gelang mir durch fractionirte Destillation einen Bestandtheil vom Siedepunkt 224—228° zu trennen, welcher identisch ist mit Geranial.

Die Analyse ergab:

78.62 pCt. Kohlenstoff, 10.71 pCt. Wasserstoff.

Der Körper  $C_{10}H_{16}O$  verlangt 78.95 pCt. Kohlenstoff, 10.52 pCt. Wasserstoff.

Oxydirt erhielt ich eine Säure  $C_{10}H_{16}O_2$ , welche ein überaus voluminöses Silbersalz gab, ganz gleich dem Silbersalz der Geraniumsäure.

Die Analyse ergab:

39.31 pCt Silber.

Der Körper  $C_{10}H_{15}AgO_2$  verlangt 39.27 pCt. Silber.

Ausser diesem Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  ist nun 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.

### 3. Ueber Citral.

Von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig wird ein ätherisches Oel unter dem Namen Citral in den Handel gebracht, über welches sich in den Handelsberichten genannter Firma folgende Angaben finden. P. sp. bei  $15^0 = 0.899$ ; Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck  $228-229^0$ ; bei 16 mm Druck bei  $116^0$ . Ferner giebt diese Verbindung mit Natriumbisulfid eine krystallinische Verbindung; das Vorkommen des Citrals wurde unter Anderem constatirt zu 6—8 pCt. im Citronenöl; in grossen Mengen findet es sich im Lemongrass-Oel, sowie zu ca.  $30^0$  im Oel der Citronellfrüchte. Die chemische Natur dieses Körpers als Keton oder Aldehyd wird unentschieden gelassen. Genannte Firma hat mir nun in liebenswürdiger Weise die Untersuchung dieses Körpers überlassen, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die bereits angegebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften fand ich bestätigt. Für mich kam es in erster Linie darauf an, zu entscheiden, ob Geranial oder Citral chemisch identisch sind oder nicht. Es hat nun die Untersuchung in bejahendem Sinne diese Frage entschieden; es war mir unmöglich, einen chemischen Unterschied zwischen Geranial und Citral zu finden. Durch Oxydation mit Silberoxyd<sup>1)</sup> erhielt ich auch hier in durchaus befriedigender Ausbeute Geraniumsäure, welche ein voluminöses Silbersalz lieferte.

Analyse:

0.2342 g Silbersalz gaben 0.0918 pCt. Silber = 39.20 pCt. Silber.

Der Körper  $C_{10}H_{15}AgO_2$  verlangt 39.27 pCt. Silber.

Optisch erweist sich das Citral ebenfalls als vollkommen inactiv. Das übrige chemische Verhalten ist ganz analog jenem des Geranials;

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XXIII, 3556.

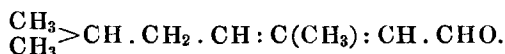
es addirt wie dieses überaus leicht 4 Atome Brom, welche durch Hydroxyl vertreten werden können.

Wir haben demnach im Geranial einen in der Natur überaus verbreiteten Körper; der intensiv charakteristische Geruch der Citrusarten gehört zum grössten Theil diesem Körper an. Ausser in dem bereits angeführten ätherischen Oelen habe ich das Geranial bereits in vielen anderen Oelen konstatiren können. Die specielle Beschreibung der letzteren wird in besonderen Berichten erfolgen.

#### 4. Ueber Anhydro-Geranial gleich Cymol.

Es war von überaus grosser Wichtigkeit festzustellen, wie sich das Geranial wasserentziehenden Mitteln gegenüber verhalten würde. Von den verschiedensten Körpern, welche in dieser Hinsicht angewendet wurden, hat sich am besten das Kaliumbisulfat bewährt. Phosphorpentoxyd und Zinkchlorid sind nicht gut brauchbar, weil sie zu leicht polymerisirend und isomerisirend einwirken. Es kam mir vor allen Dingen darauf an, festzustellen, ob bei der Wasserentziehung die kettenförmige Anordnung der Atome erhalten bleibt, oder ob die Ringschliessung stattfindet.

Ich hatte bei Beginn meiner Untersuchungen über diese olefinischen Verbindungen<sup>1)</sup> zwei Constitutionsmöglichkeiten für Geraniol in Betracht gezogen. Da es mir inzwischen gelungen ist, den Geraniumaldehyd und die Geraniumsäure zu erhalten, so fällt die eine Formel weg, und es bleibt für Geraniumaldehyd nur folgende übrig:



Zur Darstellung des Anhydrogeranials verfährt man auf folgende Weise: 50 g Geranial werden mit 100 g  $\text{KHSO}_4$ , welches überaus fein gepulvert und getrocknet angewendet werden muss, am Rückflusskühler auf ca.  $170^\circ$  20 Minuten hindurch erwärmt. Das Ganze färbt sich dunkelbraun; destillirt man das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen ab, so erhält man nach Trennung des übergelassenen Oels vom Wasser ein wasserhelles, klares Oel, welches bei der Rectification über Natrium vom ersten bis zum letzten Tropfen von  $174\text{--}176.5^\circ$  siedet. Spec. Gewicht 0.8628 bei  $15^\circ$  C. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.

##### Analyse:

0.1910 g gaben 0.6249 g Kohlensäure = 89.23 pCt. Kohlenstoff.

0.1785 » Wasser = 10.39 » Wasserstoff.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  verlangt:

89.55 » Kohlenstoff  
10.45 » Wasserstoff: mit der

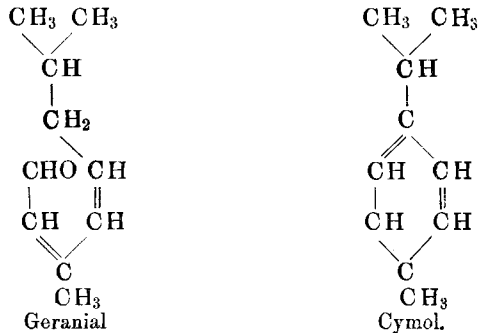
Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  stimmt auch die Dampfdichte überein.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XXIII, 1102.

$n_D = 1.4980$  bei  $15^\circ$ , woraus sich die Molecularrefraction 45.57 ergibt; berechnet man dieselbe für einen Körper  $C_{10}H_{14}$ , so erhält man die Grösse 44.94, wenn wir drei doppelte Bindungen annehmen; berechnete und gefundene Moleculargrösse stimmen demnach sehr gut überein.

Hieraus folgt, dass in dem Anhydrogeranial 3 doppelte Bindungen vorhanden sind. Ein Körper aber, welcher die empirische Formel  $C_{10}H_{14}$  besitzt und nur 3 doppelte Bindungen aufweist, muss zu den ringförmig gebundenen gehören. Vergleichen wir nun die für Anhydrogeranial gefundenen Eigenschaften mit denjenigen des Cymols  $C_{10}H_{14}$ , welches unzweifelhaft ein Benzolderivat ist, so geht daraus hervor, dass die beiden Körper identisch sind. Um die Identität noch deutlicher nachzuweisen, habe ich eine Sulfonsäure und das sulfonsaure Baryum des Anhydrogeranials dargestellt; beide Körper decken sich vollkommen mit den entsprechenden Cymolverbindungen.

Wir haben also in vorliegendem Falle einen oheraus glatten Uebergang von einem Methanderivat zu einem Benzolderivat, welcher aus den bildlichen Formeln zu erkennen ist.



Gelangen wir aber von einem Methanderivat mit zwei doppelten Bindungen zu einem Anhydroderivat mit 3 doppelten Bindungen, so können wir auch die Annahme machen, dass, da dieser Körper mit einem Benzolderivat identisch ist, im Benzol selbst 3 doppelte Bindungen identisch sind.

Dass nun in diesem Anhydroderivat die doppelten Bindungen nicht mehr chemisch dieselben Funktionen zeigen, um mich so auszudrücken, dass z. B. nicht mehr so leicht Halogen addirt wird, folgt eben aus dem Umstande, dass die ringförmige Bindung, welche unzweifelhaft aus dem Geranial zum Anhydrogeranial entstehen musste, eingetreten ist. Wir können aus diesem Uebergang ohne Weiteres auf die Lagerung der Atome im Raume schliessen, sowie dass in einer ringförmigen Anordnung der Atome, wie sie hier vorliegt, ganz be-

stimmte und von den Eigenschaften kettenförmiger Anordnungen von Atomen verschiedene physikalische und chemische Funktionen erwarten müssen. Jedoch sollen die weiteren Ausführungen dieser Folgerungen in einem anderen Bericht erfolgen, wo wir aus einem analogen Beispiel, in welchem jedoch keine ringförmigen Anordnungen der Atome im Raume erhalten wurden, diese Verhältnisse noch deutlicher erkennen können.

### 5. Ueber Coriandrol.

Es liegen zwei ausführliche Untersuchungen über das Corianderöl vor, die eine von Kawalier <sup>1)</sup> und Grosser <sup>2)</sup>. Namentlich der letztere hat verschiedene Hypothesen über die Natur des Hauptbestandtheiles, welchen ich als Coriandrol bezeichne, gemacht; jedoch ist es ihm nicht gelungen, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob derselbe zu den kettenförmigen oder ringförmigen Verbindungen gehört. Andererseits stellte er aus dem Coriandrol,  $C_{10}H_{18}O$ , eine Verbindung  $C_{10}H_{16}O$  dar, welche er als Keton bezeichnete; er schliesst hieraus, dass das Coriandrol ein secundärer Alkohol ist, ohne für die weitere Structur Angaben zu machen.

Das specifische Gewicht des Rohöls betrug bei  $20^{\circ}C.$  = 0.8711 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; optisch activ lenkt es den polarisirten Lichtstrahl  $9^{\circ}10'$  rechts ab bei 100 mm Säulenlänge.  $n_D = 1.465$  bei  $20^{\circ}$ .

#### Analyse:

0.1591 g gaben 0.4572 g Kohlensäure = 78.38 pCt. Kohlenstoff; 0.1623 g Wasserstoff = 11.33 pCt. Wasser.

Das Rohöl ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Bestandtheilen; hauptsächlich sind Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  und  $C_{10}H_{18}O$  im Rohöl; die Verbindung  $(C_{10}H_{17})_2O$ , welche Groszer fand, konnte ich nicht constatiren, sondern, wenn man im Vacuum destillirt, gelingt es sehr gut, die Terpene und  $C_{10}H_{18}O$  zu trennen. Der Hauptbestandteil des Corianderöls ist das Coriandrol,  $C_{10}H_{18}O$ ; es findet sich zu ungefähr 90 pCt. im Rohöl.

Eigenschaften des Coriandrols. Siedepunkt circa  $194 - 198^{\circ}$  bei 760 mm; es findet jedoch geringe Zersetzung beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck statt, dagegen siedet es unzersetzt im Vacuum bei 20 mm. Druck bei  $85 - 90^{\circ}$ . Optisch activ lenkt es den polarisirten Lichtstrahl ebenfalls nach rechts ab. P. sp. = 0.8679 bei  $20^{\circ}$ . auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen;  $n_D = 1.4652$  bei  $20^{\circ}$ . Hieraus berechnet sich die Molecularrefraction 49.07. Legen wir

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1852, 624.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2485.

gleichfalls die Atomrefractionsgrößen Brühl's zu Grunde, so berechnet sich für  $C_{10}H_{18}O$  die Molecularrefraction auf 45.22; rechnen wir zwei Aethylenbindungen an, so finden wir 48.94. Es weist also auch in vorliegendem Falle das Lichtbrechungsvermögen darauf hin, dass wir im Coriandrol eine Verbindung mit 2 Aethylenbindungen haben.

Mit dieser Auffassung stimmt nun auch das ganze chemische Verhalten überein; das Coriandrol nimmt überaus leicht 4 Atome Brom auf, es entsteht eine zähflüssige Verbindung, welche sehr leicht mit Silberoxyd Brom gegen Hydroxyl austauscht. Ferner entsteht durch Oxydation eine Verbindung  $C_{10}H_{16}O$  aus dem Coriandrol  $C_{10}H_{18}O$ . Grosser sieht dieses Oxydationsproduct als Keton an. Es sind die Untersuchungen über diesen Punkt jedoch noch nicht abgeschlossen; deshalb werde ich von Angaben über die weitere Constitution und über die weiteren erhaltenen neuen Verbindungen vorläufig absehen.

## 6. Ueber Linalool.

Ueber das Linaloeöl finden wir mehrere Angaben von Morin (Ann. chim. (5), 25, 427). Er isolirte einen Körper  $C_{10}H_{18}O$  und stellte einige Derivate aus demselben dar, unter anderen Chlorverbindungen und Terpen. Jede nähere Angabe jedoch über die Constitution des Linalools,  $C_{10}H_{18}O$  — so nenne ich den Hauptbestandtheil des Rohöls — fehlt; namentlich ist die Frage, ob dasselbe ein Methanderivat darstellt oder aber ringförmige Bindung besitzt, nicht erledigt.

Das mir zur Verfügung stehende Oel zeigte einen angenehmen, überaus charakteristischen Geruch. Specificsches Gewicht bei  $20^{\circ}$  auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen = 0.8821. Optisch activ lenkt es den polarisirten Lichtstrahl ungefähr  $3^{\circ} 10'$  links ab bei 100 mm Säulenlänge.  $n_D = 1.4695$ .

### Verbrennung:

0.1497 g gaben 0.4220 g Kohlensäure = 76.92 pCt. Kohlenstoff; 0.1563 g Wasser = 11.60 pCt. Wasserstoff

Das Linaloöl-Rohöl ist ein Gemenge von mehreren sauerstoffhaltigen Verbindungen, Terpene vermochte ich nicht nachzuweisen. Der Hauptbestandtheil, das Linalool siedet bei 760 mm bei circa  $195-190^{\circ}$ .

### Verbrennung:

0.1774 g gaben 0.5052 g Kohlensäure = 77.67 pCt. Kohlenstoff; 0.1871 g Wasser = 11.72 g Wasserstoff.

Das specificsches Gewicht des Linalools beträgt 0.8702 bei  $20^{\circ}$  auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.  $n_D$  bei  $20^{\circ} = 1.4695$ .

Hieraus ergibt sich unter Anwendung der Formel  $\frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$  die Molecularrefraction = 49.33; die berechnete würde für 2 Aethylenbindungen 48.94 betragen. Ohne auch hier auf die weitere Constitution schon

jetzt einzugehen, will ich nur erwähnen, dass auch das chemische Verhalten für 2 Aethylenbindungen spricht, indem nämlich 4 Atome Brom auf eine Molekel  $C_{10}H_{18}O$  aufgenommen werden. Ferner haben die Untersuchungen ergeben, dass das Linalool in nahem Zusammenhange mit dem Geraniol steht.

Aus allen diesen Angaben geht jedoch schon jetzt mit Gewissheit hervor, dass auch im Linalool ein Körper mit kettenförmiger Bindung vorliegt.

#### 7. Ueber deutsches Melissenöl, über Citronellon und Citronellasäure.

Unter der Bezeichnung »deutsches Melissenöl« fand ich in der Sammlung des hiesigen Instituts ein Oel vor, welches ich der näheren Untersuchung unterzog, um festzustellen, welcher Natur der sauerstoffhaltige Bestandtheil desselben ist. Ueber die chemische Beschaffenheit des Oels finden wir in der Literatur so gut wie nichts.

Beim Schütteln mit Natriumbisulfit lässt sich dem Rohöl unter Abscheidung einer krystallinischen Doppelverbindung ein Oel entziehen, welches aus der Doppelverbindung durch Zersetzen mit Soda und Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen wurde. Es ging ein überaus angenehm riechendes Oel über, welches getrocknet folgende Eigenschaften besass.

Siedepunkt 204—209°; spezifisches Gewicht = 0.8681 bei 15° C.

Analyse.

0.1764 g gaben 0.5050 g Kohlensäure = 78.08 pCt. Kohlenstoff und 0.1821 g Wasser = 11.47 pCt. Wasserstoff.

Der Körper  $C_{10}H_{18}O$  verlangt 77.92 pCt. Kohlenstoff und 11.69 pCt. Wasserstoff.

Seiner Reaction mit Natriumbisulfit nach konnte dieser Körper ein Aldehyd oder Keton sein; um diese Frage zu entscheiden, oxydirte ich denselben nach der von mir für das Geranial angegebenen Methode.

6 g des Körpers  $C_{10}H_{18}O$  wurden mit Silberoxyd (aus 13 g Silbernitrat durch Fällen mit Barytwasser dargestellt) in der Weise oxydirt, dass letzteres in einer nicht ganz hinreichenden Menge sehr verdünnten Ammoniaks aufgelöst zu dem im Wasser suspendirten Oel hinzugesetzt wurde unter fortwährendem Umschütteln; nach ungefähr 4 Stunden ist die Reaction beendigt. Indem man mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdämpfen überdestillirt, erhält man die neue Säure mit Beimengungen unzersetzten Oels. Man übersättigt sodann mit Soda, dampft zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdampft letzteren und nimmt von Neuem mit Wasser auf. Indem man nunmehr mit Silberlösung fällt, erhält man das Silbersalz der neuen Säure als schneeweissen



Niederschlag, welcher lange nicht so voluminös ist als das geraniumsaure Silber; getrocknet wurde es im Vacuum über Schwefelsäure.

Analyse.

0.3571 g gaben 0.5720 g Kohlensäure = 43.69 pCt. Kohlenstoff und 0.1942 g Wasser = 6.04 pCt. Wasserstoff.

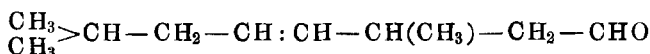
0.3410 g gaben 0.1334 g Silber = 39.12 pCt. Silber.

Der Körper verlangt 43.32 pCt. Kohlenstoff, 6.14 pCt. Wasserstoff und 38.99 pCt. Silber.

Die neue Säure stellt ein dünnflüssiges Liquidum dar von eigenenthümlichem Geruch; in Aether ist sie leicht löslich. Die Ausbeute nach obiger Methode ist eine sehr gute.

Da nun ferner der Körper  $C_{10}H_{18}O$  überaus leicht 2 Atome Brom aufnimmt und er, wie gezeigt wurde, in die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  übergeht, so muss in ihm ein Aldehyd vorliegen, und zwar ein Aldehyd der Methanreihe. Bestätigt wird dieser Schluss durch das optische Verhalten dieses Aldehyds.  $n_D = 1.4601$  bei  $15^\circ$ ; hieraus berechnet sich unter Anwendung von  $\frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$  die Molecularrefraction für  $C_{10}H_{18}O = 48.59$ ; die theoretische Molecularrefraction dagegen ist für  $C_{10}H_{18}O = 46.01$ , wenn keine doppelte Bindung vorhanden ist; dagegen = 47.87, wenn eine Aethylenbindung in der Molekel sich vorfindet. Es stimmt dieser Werth mit dem gefundenen überein, wenn wir dieselben Verhältnisse wie beim Geranial im Auge behalten. Die Farbenzerstreuung des Aldehyds ist sehr gross, ferner spielt der Aldehydsauerstoff und die verhältnissmässig hohe Stellung in der homologen Reihe eine Rolle, Verhältnisse, auf welche ich später näher zurückkommen werde.

Oxydirt man diesen Aldehyd, so erhält man Isovaleriansäure; da er ferner optisch activ ist, so ist die Formel



überaus wahrscheinlich, jedoch noch nicht bewiesen; erst andere Derivate, über welche ich in Zusammenhang mit Geraniol-, Coriandrol-, Linaoolderivaten berichten werde, lassen die Structur deutlich erkennen.

Es ist nun schon seit einiger Zeit von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig aus dem Citronella-Oel und anderen Oelen ein Körper isolirt und mit dem Namen Citronellon bezeichnet worden; Gladstone und Wright haben ebenfalls aus diesem Oel  $C_{10}H_{18}O$  isolirt und als Citronellol bezeichnet. Es war nun die Frage: ist dieser Körper identisch mit dem Aldehyd aus deutschem Melissenöl oder nicht?

Es ist von Dodge (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 175) eine Untersuchung über Citronella-Oel angegeben worden; derselbe nimmt kettenförmige Bindung für diesen Körper an, ohne für diese Annahme nähere Beweise anzuführen. Ferner ist nicht zu erkennen, warum der Körper gerade ein Aldehyd sein soll; und in der That wird derselbe bisher noch von vielen Forschern für ein Keton angesehen.

Um nun nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. Dodge überzugreifen, habe ich mir nur Gewissheit darüber verschafft, ob das Citronellon identisch ist mit meinem Aldehyd aus Melissenöl oder nicht. Es ist mir gelungen, aus dem Citronellon, welches ich aus Citronella-Oel darstellte, dieselbe Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  und dasselbe Silbersalz nach der angegebenen Methode zu erhalten. Damit ist auch die Aldehyd-structur des Citronellons erwiesen, und ich nehme den Namen Citronellon, welchen Schimmel & Co. einführten, an und bezeichne die Säure als Citronella-Säure. Ich muss jedoch hervorheben, dass einige Unterschiede in den Angaben für physikalische Constanten zwischen Hrn. Dodge und mir bestehen; wenn ich in Besitz grösserer Mengen Citronellons bin, will ich die abweichenden Zahlen noch einmal prüfen; meine Zahlen für Citronellon aus Citronella-Oel stimmen besser überein mit denjenigen Zahlen, welche von mir für den Aldehyd aus Melissen-Oel gewonnen wurden.

Die Untersuchungen über deutsches Melissen-Oel werden fortgesetzt, sobald ich in Besitz aus garantirt deutscher Melisse dargestellten Oels gelangt bin.

### 8) Ueber olefinische Campherarten.

Mit dem Namen »olefinische Campherarten« bezeichne ich Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O$ ,  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{10}H_{16}O$ , welche keinen ringförmig gebundenen Kern besitzen, sondern kettenförmige Anordnung der Atome enthalten, mithin zu den Methanderivaten gehören. Die hierher gehörigen Körper zeigen andere physikalische und chemische Eigenschaften als die ringförmig gebundenen Campherarten.

Die olefinischen Campherarten sind, soweit ich sie bis jetzt der Untersuchung unterzogen habe, bei gewöhnlicher Temperatur durchweg flüssig; sie haben durchweg ein geringeres specifisches Gewicht als die zugehörigen isomeren ringförmigen Campher; das specifische Gewicht schwankt von ca. 0.86—0.90 bei 20° C. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. Die olefinischen Campher besitzen sämmtlich ein höheres Brechungsvermögen als die isomeren ringförmig gebundenen, eine Eigenschaft, welche hervorgerufen wird durch das »Mehr« einer doppelten Bindung, welche in ersteren für die Ringschliessung vorhanden ist.

Die olefinischen Campher sind entweder Alkohole, Aldehyde oder Ketone; die Alkohole sind ihrerseits entweder primäre, secundäre oder ev. tertiäre — sie sind in den ätherischen Oelen überaus verbreitet, und ihr Vorkommen ist in denselben ein mindestens ebenso häufiges als jenes der ringförmig gebundenen.

Die ersten positiven Beweise für die Existenz eines olefinischen Camphers brachte ich durch die Aufklärung der Constitution des Geraniols; ich zeigte, dass dasselbe ein primärer Alkohol ist, dass es zwei doppelte Bindungen besitzt, mithin unzweifelhaft zu den Methanderivaten gehört. Ebenfalls zu den olefinischen Camphern gehören das Coriandrol und das Linaool. Aus dem Rosenöl ist ferner im Chemisch-pharmaceutischen Institut in Breslau von Eckart inzwischen ein Körper  $C_{10}H_{18}O$  isolirt worden, welcher nach denselben Methoden wie das Geraniol oxydirt, einen Aldehyd und eine Säure liefert<sup>1)</sup>, welcher also ebenfalls zu den olefinischen Camphern gehört. — In Bezug auf die Aldehyde sind vorstehende Arbeiten zu vergleichen.

Es gestatten die olefinischen Campherarten einen Einblick in die räumliche Anordnung der Atome innerhalb der Molekel, sie sind deshalb von grosser Bedeutung für derartige Fragen, sowie für die Erkennung der Ringschliessung überhaupt.

Greifswald, Anfang Januar 1891.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3554.