

thylhomophthalsäure entstehenden Verbindungen bearbeitet hat, für seine erfolgreiche Mitwirkung bei Ausführung dieser Untersuchung an dieser Stelle nochmals verbindlichst zu danken.

Auch Hrn. Prof. Dr. J. v. Mering in Halle a./S. gebührt Dank dafür, dass er sich der Mühe unterzogen hat, Iron und Ionon auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen. Hr. Prof. Dr. J. v. Mering hat über die Ergebnisse dieser Prüfung den folgenden Bericht erstattet:

»Grosse Kaninchen haben mehrfach 1 g Ionon in Form einer Emulsion per Schlundsonde bekommen, ohne irgend welche Störungen zu zeigen. Einem Hunde von 8 kg Körpergewicht ist sechs Tage hintereinander je 1 g Ionon, in 250 ccm Wasser suspendirt, in den Magen gebracht worden. Derselbe bot nichts Auffälliges dar. Das Thier war munter, hatte guten Appetit und normalen Stuhlgang. Im Urin war weder Eiweiss noch Zucker nachzuweisen. Der Urin färbte sich auf Zusatz von Natronlauge schön roth. Nachdem die oben angeführten Thierversuche die Ungiftigkeit des Ionons in den angewandten Gaben ergeben hatten, habe ich mehrfach — in einer Woche dreimal und dann acht Tage lang je fünf Tropfen — Ionon genommen, ohne dass mein Allgemeinbefinden irgend wie alterirt wurde.

Dass dem Ionon in Substanz, d. h. im unverdünnten Zustande, ebenso wie anderen ätherischen Oelen, local reizende Eigenschaften zukommen, versteht sich von selbst.

Auch mit dem Iron, von dem mir 5 g zur Verfügung standen, habe ich einige Versuche angestellt.

Ein Hund erhielt zweimal je 1 g<sup>1)</sup> ohne jeden Nachtheil, und ich selbst habe einige Male je drei Tropfen, ohne dass irgend welche Störung auftrat, in dünnem Branntwein genommen.«

### 509. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bei der Entwicklung der Ansichten über die chemische Constitution des Pseudoionons und seiner Derivate sind P. Krüger und der eine von uns von einer Citralformel ausgegangen, welche der andere aus der unter Wasserabspaltung erfolgenden Umsetzung von Citral in Cymol (*p*-Isopropylmethylbenzol) abgeleitet hat. Die unter geeigneten Bedingungen vorgenommene Umwandlung des Citrals in

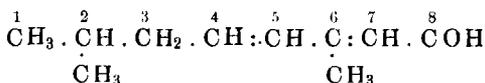
<sup>1)</sup> Anmerkung: Bei einem Gehalt der Wurzeln von 10 bzw. 20 g in 100 kg ist das die in 10 bzw. 5 kg Wurzeln vorhandene Menge von Iron.

Cymol zählt zu den glattesten Uebergängen in der organischen Chemie, sodass die sich daraus für die erstere Verbindung ergebende Constitution zur Zeit als vollberechtigt erscheint. Da die sichere Erkenntniss der chemischen Natur des Citrals für die richtige Beurtheilung der in der vorstehenden Mittheilung abgehandelten Umsetzungen von besonderer Bedeutung ist, durfte gleichwohl nicht unterlassen werden, die betreffende Citralformel alsbald einer möglichst eingehenden weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Diesen Zweck und eine nähere Charakterisirung des noch nicht ausführlich untersuchten Citrals verfolgen die nachstehenden Versuche.

Citral (Geranial)<sup>1)</sup>,

(Dimethyl . 2 . 6 . octdien . 4 . 6 . al . 8),



Der mit den angeführten verschiedenen Namen<sup>2)</sup> bezeichnete, nach dem Vorgange der Herren Schimmel & Co. aus Citronenöl oder Lemmongrasöl isolirte, aus der leicht krystallisirenden Natriumbisulfidverbindung abgeschiedene Aldehyd ist ein nahezu farbloses, wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform etc. lösliches Oel. Bei Präparaten verschiedener Herstellung wurde der Siedepunkt wie folgt beobachtet:

Unter 12 mm Druck:	Unter 20 mm Druck:	Unter 23 mm Druck:
bei 110—112°.	bei 117—119°.	120—122°.

Die Volumgewichte wurden von verschiedenen Experimentatoren wie folgt gefunden:

a) 0.8972 bei 15°.	b) 0.8844 bei 22°.
--------------------	--------------------

Als Brechungsindices  $n_D$  ergaben sich:

a) 1.4931	b) 1.486116
-----------	-------------

<sup>1)</sup> Siehe Fr. W. Semmler: Diese Berichte 24, 203.

<sup>2)</sup> Wir brauchen in dieser Abhandlung auch die aus den Beschlüssen des Genfer Congresses sich ergebenden rationellen Namen, einerseits um an weiteren Beispielen darzuthun, wie die Anwendung der neuen Nomenclatur sich *in praxi* gestaltet, und andrerseits, weil für die beschriebenen Verbindungen, je nach ihrem Vorkommen in verschiedenen ätherischen Oelen oder je nach ihren Beziehungen zu Bestandtheilen mehrerer ätherischer Oele, verschiedene Namen in Frage kommen und rationelle Bezeichnungen in diesen Fällen besonders erwünscht sind. Die Formeln von welchen diese Namen abgeleitet worden sind, haben sich bei allen bisher untersuchten Umsetzungen der betreffenden Körper bewährt, werden aber trotzdem mit dem Vorbehalt gegeben, dass das weitere Studium der abgehandelten Substanzen in Einzelheiten Modificationen der für sie aufgestellten Formeln nothwendig machen kann.

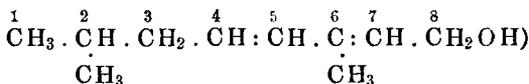
Die aus den angeführten Daten nach der Formel  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$  berechneten Molecularrefractionen des Citrals betragen 49.24 und 49.32, während aus den Brechungsincrementen der Atome unter Berücksichtigung der beiden im Molekül des Citrals vorhandenen Aethylenbindungen sich eine Molecularrefraction von 47.53 ergibt. Die ersteren Werthe sind daher erheblich zu hoch. Der eine von uns hat auf diese Abweichungen in seiner ersten Mittheilung über Citral<sup>1)</sup> bereits aufmerksam gemacht. Warum sich in diesem Falle anormale Molecularrefractionen ergeben, haben wir noch nicht aufzuklären vermocht.

Die leicht erhältliche und gut krystallisirende Doppelverbindung des Citrals mit Natriumbisulfit zeigt ein eigenartiges Verhalten. Sie geht unter Erwärmen wieder in Lösung, wenn man sie einige Zeit bei nicht allzuniedriger Temperatur mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, in Berührung lässt. Es entsteht dabei das noch nicht näher untersuchte Natriumsalz einer Sulfonsäure, aus welchem Citral durch die Carbonate oder Hydrate der Alkalimetalle nicht mehr abzuscheiden ist. Wie es scheint, reagieren Ketone oder Aldehyde, welche die Carbonylgruppe mit einem doppelgebundenen Kohlenstoffatom verknüpft enthalten, mit Natriumbisulfit allgemeiner in dieser Weise. Auf einen analogen Fall hat neuerdings E. Looft<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht.

Das aus dem Citronenöl oder Lemmongrasöl abgeschiedene Citral ist optisch inactiv.

#### Geraniol,

(Dimethyl . 2 . 6 . octdien . 4 . 6 . ol . 8),



Das optisch inactive Geraniol ist der mit dem Citral correspondirende Alkohol, denn Geraniol geht einerseits bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in diesen Aldehyd über<sup>3)</sup> und kann andererseits durch vorsichtige Reduction mit Natrium und Alkohol aus demselben regenerirt werden. Dass beide Processe nicht glatt verlaufen, braucht kaum besonders bemerkt zu werden; es bilden sich dabei ausser Citral bzw. Geraniol Producte einer weiter fortgeschrittenen Oxydation, bezw. Reduction, Harze u. s. f.

Die von dem einen von uns<sup>4)</sup> festgestellten physikalischen Eigenschaften des Geraniols sind durch eine grössere Anzahl neuerdings

1) F. W. Semmler: Diese Berichte 24, 202.

2) Siehe J. Wislicenus: Ueber Ringketone, Ann. d. Chem. 275, 377.

3) F. W. Semmler: Diese Berichte 24, 201.

4) F. W. Semmler: Diese Berichte 23, 1098.

angestellter Controllversuche bestätigt worden. Diese Eigenschaften sind die folgenden:

Das Geraniol siedet unter 17 mm Druck bei 120.5 — 122.5°, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8894 und einen Brechungsindex  $n_D$  von 1.4766.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten berechnet	Unter Anrechnung von zwei Aethylenbin- dungen aus den Brechungsincrementen zusammengestellt
48.71.	48.66.

Die beiden Zahlen stimmen nahezu vollständig überein.

Optisch active Alkohole der Formel:  $C_{10}H_{18}O$ , welche dem inactiven Geraniol nahestehen.

Aus dem Rosenöl hat C. U. Eckart<sup>1)</sup> einen schwach linksdrehenden, Rhodinol genannten Alkohol dieser Formel abgeschieden. Der eine von uns<sup>2)</sup> hat dargethan, dass dem rechtsdrehenden, aliphatischen, ungesättigten Alkohol des Corianderöls, dem Coriandrol, sowie dem linksdrehenden, aliphatischen, ungesättigten Alkohol des Linaloöls, (aus *Bursera Delpechiana*), dem Linalool, die gleiche Formel zukommt. Ph. Barbier<sup>3)</sup> hat das aus dem ätherischen Oele von *Licari guianensis*<sup>4)</sup> (Essence de *Licari Kanali*) von Morin isolirte Linalool näher untersucht, diesen Alkohol aber in seinen Publicationen Licareol genannt und dementsprechend auch seine Derivate bezeichnet.

Wir<sup>5)</sup> haben nachgewiesen, dass Linalool und sein Essigsäureester Hauptbestandtheile des Bergamottöls sind. Wir haben ferner dargethan, dass Alkohole (Aurantiol und Lavendol) und Essigsäureester von derselben Zusammensetzung und bis auf den Geruch nahezu gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie sie Linalool und Linaloylacetat zeigen, sich im Petitgrainöl und Lavendelöl vorfinden. Wir können dem heute hinzufügen, dass sich auch der linksdrehende, nach der Formel  $C_{10}H_{18}O$  zusammengesetzte, ungesättigte, aliphatische Alkohol des Neroliöles (Nerolol) und sein Essigsäureester genau ebenso wie die in der soeben angezogenen Mittheilung beschriebenen Verbindungen verhalten.<sup>6)</sup> Wir haben am Schlusse dieser Mittheilung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4209.

<sup>2)</sup> E. W. Semmler: Diese Berichte 24, 206.

<sup>3)</sup> Comptes rendus 1892, 114, 674.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. [5] 25, 427 und Comptes rendus 1881, 92, 998 u. 1882, 94, 735.

<sup>5)</sup> F. W. Semmler und Ferd. Tiemann; diese Berichte 25, 1180.

<sup>6)</sup> Wir haben Orangeblüthenöl (Neroliöl) französischer Herkunft der fractionirten Destillation unter ca. 15 mm Druck unterworfen.

Bei 75° ging ein Terpen (etwa 20 pCt. des Rohöls) über, welches an seinem bei 105° schmelzenden Tetrabromid als Limonen erkannt wurde.

Zwischen 88—94° siedete ein nach der Formel  $C_{10}H_{18}O$  zusammengesetzter, optisch links drehender Alkohol (etwa 30 pCt. des Rohöls) von

hervorgehoben, dass bei der Oxydation der betreffenden optisch activen Alkohole Aldehyde bzw. Ketone von der Formel  $C_{10}H_{16}O$  entstehen, welche auffallender Weise sämmtlich den Geruch nach Citral zeigen, und dass eine sichere Unterscheidung der betreffenden Oxydationsproducte von dieser Verbindung nicht gelungen sei. Ob Linalool, Aurantiol, Lavendol und Nerolol völlig identisch sind, vermögen wir auch heute noch nicht zu entscheiden. Dazu bedarf es

0.8671 Volumgewicht bei  $20^{\circ}$ , dessen Eigenschaften mit denen des Linalools nahezu übereinstimmen und den wir bis auf Weiteres als Nerolol bezeichnen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O$ .

Procente: C 77.92, H 11.69.  
Gef. » » 77.94, » 11.50.

Bei  $97-104^{\circ}$  siedete der Essigsäureester des Nerolols (etwa 40 pCt. des Rohöls) von 0.8972 Volumgewicht bei  $20^{\circ}$  und ebenfalls ausgesprochener Linksdrehung. Derselbe zeigt deutlich einen bergamottartigen Geruch und wird durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und Nerolol zerlegt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_2$ .

Procente: C 73.47, H 10.20.  
Gef. » » 73.79, » 10.57.

Noch später, zwischen  $110-120^{\circ}$  ging ein wiederum nach der Formel  $C_{10}H_{18}O$  zusammengesetzter, den polarisirten Lichtstrahl kaum ablenkender (bei 100 mm Säulenlänge wurden  $+0^{\circ}.4''$  beobachtet) Alkohol (ca. 3 pCt. des Rohöls) über, welcher nach unserem Dafürhalten seiner Hauptmenge nach aus Geraniol bestand.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O$ .

Procente: C 77.92, H 11.69.  
Gef. » » 77.62, » 11.66.

Wir haben bereits vor einiger Zeit (diese Berichte 25, 1185) darauf aufmerksam gemacht, dass der Geruch des Bergamottöls nicht einfach, sondern zusammengesetzt ist, d. h. nicht von einem einzelnen, sondern von mehreren darin vorkommenden Riechstoffen herrührt. Das trifft bei vielen ätherischen Oelen und besonders auch bei dem Neroliöl zu.

Citral ist ein wesentlicher, riechender Bestandtheil des Citronenöls und Linalylacetat, ein ebenso wesentlicher, riechender Bestandtheil des Bergamottöls. Gleichwohl darf man sich nicht einbilden, durch Citral das Citronenöl oder durch Linalylacetat das Bergamottöl oder durch ein Gemisch aus 20 pCt. Limonen, 30 pCt. Nerolol, 40 pCt. Nerolyacetat und 3 pCt. Geraniol das Neroliöl ersetzen zu können. Zahlreiche praktische Versuche, welche auf unsere Veranlassung angestellt worden sind, haben in dieser Beziehung durchaus negative Resultate geliefert. Die übrigen in den betreffenden Oelen sich vorfindenden Riechstoffe — darunter sicherlich einige noch nicht aufgefundene — spielen bei den bisherigen Verwendungen dieser Oele ebenfalls eine Rolle. Trotz dieses Thatbestandes ist es unseres Erachtens nicht zweifelhaft, dass bei einer rationellen Weiterentwicklung der Parfumerie die reinen chemischen Verbindungen: Citral, Linalool, Linalylacetat, Geraniol u. s. f. ebenfalls vortheilhafte Verwendungen finden und wichtige Dienste leisten werden.

einer Reinigungsmethode für diese Alkohole, welche die minimalsten Beimengungen derselben abzutrennen gestattet. Wir haben nach dieser Richtung Versuche angestellt, auf welche wir hoffen, später zurückkommen zu können. Unsere bisherigen Erfahrungen sprechen für die Identität der zuletzt genannten Alkohole, und auch die Ergebnisse der Iron- und Iodonuntersuchung deuten darauf hin, dass der verschiedene Geruch der chemisch und physikalisch sich gleich verhaltenden Alkohole der Formel  $C_{10}H_{18}O$  in geringen Beimengungen verschiedener, stark riechender Verbindungen zu suchen ist.

Mit dieser Schlussfolgerung stehen die Ergebnisse anderer Forscher ebenfalls im Einklang.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen unserer Arbeit über Bergamott-, Petitgrain und Lavendelöl haben J. Bertram und H. Walbaum<sup>1)</sup> die Resultate einer gleichzeitig ausgeführten Untersuchung über die Bestandtheile des Bergamott- und Lavendelöls der Oeffentlichkeit übergeben. Sie sind dabei im Allgemeinen<sup>2)</sup> zu denselben Resultaten wie wir gelangt und sprechen Linalool aus Bergamottöl und Lavendelöl bestimmt als identisch mit Linalool aus Linaloöl an, da die drei Alkohole verschiedener Herkunft, abgesehen von kleinen Abweichungen im Drehungsvermögen, genau dieselben Eigenschaften besitzen. Die genannten Forscher constatiren, dass bei der Oxydation des Linalools verschiedener Herkunft mit Chromsäuregemisch Citral entsteht. Wir haben diesen Versuch häufig wiederholt und sind dadurch ebenfalls überzeugt worden, dass unter den soeben angeführten Versuchsbedingungen bei der Oxydation der bislang näher untersuchten optisch activen Alkohole der Formel  $C_{10}H_{18}O$  immer inactives Citral erhalten wird.

Nach den vorliegenden Erfahrungen sind unter diesen Alkoholen zur Zeit als chemische Individuen sicher zu unterscheiden: das rechtsdrehende Coriandrol, das schwach linksdrehende Rhodinol und das Linalool, dessen Drehungsvermögen je nach seiner Abstammung aus verschiedenen ätherischen Oelen Schwankungen zeigt. Wir halten es für wahrscheinlich, dass diese Schwankungen von geringen Beimengungen fremdartiger Verbindungen herrühren, deren völlige Abtrennung noch nicht gelungen ist.

Dass Coriandrol bei vorsichtiger Oxydation einen inactiven Aldehyd von allen Eigenschaften des Citrals liefert, hat Ph. Barbier<sup>3)</sup>

---

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 45, 590.

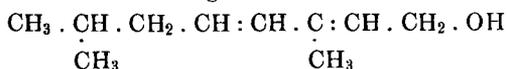
<sup>2)</sup> J. Bertram und H. Walbaum haben im Lavendelöl auch kleine Mengen des Linalylesters der Buttersäure nachgewiesen und die Anwesenheit von Linalylestern der Propionsäure und Valeriansäure in diesem Oele wahrscheinlich gemacht.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 1460.

dargethan. C. U. Eckart<sup>1)</sup> nennt den bei der Oxydation von Rhodinol entstehenden Aldehyd von der Formel  $C_{10}H_{16}O$  Rhodinal. Wir haben uns durch Versuche, welche in etwas grösserem Maassstabe durchgeführt worden sind, überzeugt, dass das Eckart'sche Rhodinal identisch mit Citral ist.<sup>2)</sup>

Ph. Barbier<sup>3)</sup> hat durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid auf  $150^{\circ}$  neben einem Terpen einen von Linalylacetat verschiedenen, damit isomeren Essigester und durch Verseifen desselben einen höher als Linalool siedenden Alkohol von noch geringer Linksdrehung, den er seines ausgesprochenen Rosengeruches wegen Licarhodol nennt, erhalten. G. Bouchardat<sup>4)</sup>, welcher dieselbe Reaction eingehend studirt hat, erklärt das Barbier'sche Licarhodol für Geraniol. Die nach dieser Richtung von uns gemachten Beobachtungen veranlassen uns, der Ansicht Bouchardat's beizupflichten, trotzdem eine von Barbier angestrengte vergleichende Untersuchung des Geraniols und Licarhodols<sup>5)</sup> geringe Unterschiede zwischen den Eigenschaften der beiden Alkohole verschiedener Herkunft ergeben hat. Wenn man sich daran erinnert, dass bei analogen Reactionen fast immer das Eintreten von Gleichgewichtszuständen constatirt worden ist, welche verhindern, dass die Umwandlung eines Isomeren in ein anderes zu Ende kommt, wenn man erwägt, dass die betreffenden Alkohole bezw. ihre Essigester bislang nur auf dem Wege der fractionirten Destillation von einander zu trennen sind und dass die von Barbier constatirte geringe Linksdrehung der einzig wesentliche Unterschied zwischen Geraniol und Licarhodol ist, so wird man nicht mehr bezweifeln, dass Barbier's Licarhodol ein mit etwas Linalool verunreinigtes Geraniol ist.

Optisch active, stereochemische Configurationen lassen sich von der oben für das Geraniol aufgestellten Formel:



nicht ableiten, da darin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht vorkommt. Die Richtigkeit dieser Geraniolformel vorausgesetzt, hat

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Die Umwandlung von Rhodinol in Citral zeigt deutlich, dass Rhodinol nach der Eckart'schen Formel  $C_{10}H_{16}O$  und nicht nach der von M. Markownikoff und A. Reformatsky neuerdings (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 48, 293) dafür aufgestellten Formel  $C_{10}H_{20}O$  zusammengesetzt ist; denn der Uebergang eines ungesättigten, aliphatischen Alkohols in einen noch weniger gesättigten, eine Aethylenbindung mehr enthaltenden, aliphatischen Aldehyd ist unseres Wissens unter der Einwirkung von Chromsäuregemisch noch niemals beobachtet worden.

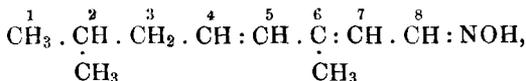
<sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 1200.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 116, 1253. <sup>5)</sup> Compt. rend. 117, 122.



Wir haben die leichte Zugänglichkeit des Citrals dazu benutzt, von den betreffenden Verbindungen grössere Mengen zu bereiten und sie durch neue Umwandlungen weiter zu charakterisiren.

Citrалoxim (Dimethyl . 2 . 6 . octdien . 4 . 6 . oxim . 8),



bildet sich sofort und unter starker Erwärmung beim Eintragen von Citral in die alkoholische, mit Soda versetzte Lösung der äquivalenten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat.

Das daraus isolirte Oxim ist ein gelbes Oel, welches unter 12 mm Druck bei 143—145° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.9386 und einen Brechungsindex  $n_D$  von 1.51433 hat.

Molecularrefraktion:

Aus den beobachteten Daten  
berechnet:  
53.59.

Unter Anrechnung von zwei Aethylen-  
bindungen aus den Brechungsinc-  
rementen zusammengestellt:  
51.77.

Wie bei dem Citral ergeben sich auch bei dem Citraloxim aus den beobachteten Daten noch zu hohe Werthe für die Molecularrefraction.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.39.

Gef. » » 71.51, 71.72, » 10.32, 10.27, » 8.56, 8.82.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck spaltet sich aus dem Citraloxim Wasser ab, indem einerseits das zugehörige Nitril, andererseits eine Base gebildet wird, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Das Phenylhydrazon des Citrals,  $C_{10}H_{16}:N_2HC_6H_5$ , bildet sich unter Wasserabspaltung bei dem Zusammenbringen von Citral und Phenylhydrazin. Es ist ein rothes Oel, welches sich beim Erhitzen selbst *in vacuo* unter Ammoniakentwicklung zersetzt und daher nicht destillirt werden kann. Aus diesem Grunde haben wir damit eine Elementaranalyse nicht angestellt. Mit substituirten Phenylhydrazinen werden wahrscheinlich krystallisirte Hydrazone zu erhalten sein, deren Darstellung wir zu versuchen gedenken, da sie sich möglicherweise zur quantitativen Bestimmung des Citrals eignen werden.

Das Anilid des Citrals,  $C_{10}H_{16}N \cdot C_6H_5$ , bildet sich leicht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Citral und Anilin im Oelbade auf ca. 150°. Es ist ein gelbes, unter 20 mm Druck um 200° sieden des Oel.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{21}N$ .

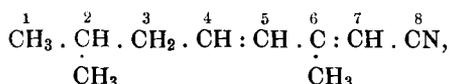
Procente: C 84.58, H 9.25, N 6.16.

Gef. » » 84.37, — » 6.29.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Citral erfolgt ebenfalls unter Wasserabspaltung, wie man leicht beobachten kann, wenn man sorgfältig getrocknetes, gasförmiges Ammoniak in die Lösung des Citrals in absolutem Aether leitet. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel zersetzt sich bei der Destillation *in vacuo* unter Bildung einer basischen, noch nicht näher untersuchten Verbindung.

Die Zusammensetzung des sich aus Citral und Ammoniak zuerst bildenden Condensationsproductes hat daher nicht ermittelt werden können.

Das Nitril der Geraniumsäure (Dimethyl. 2.6. octdien. 4.6. nitril. 8),



erhält man mit nahezu quantitativen Ausbeuten, wenn man ein Gemenge aus 1 Theil Citraloxim und 2,5 Theilen Essigsäureanhydrid etwa 30 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die gebildete Essigsäure sowie das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt und den Rückstand *in vacuo* übersiedet. Es ist eine farblose, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Flüssigkeit, welche unter 10 mm Druck bei 110° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.8709 hat und deren Brechungsindex  $n_D$  1.4759 beträgt.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten  
berechnet:

48.2

Unter Annahme von zwei Aethylen-  
bindungen aus den Brechungs-  
incrementen zusammengestellt:

47.5.

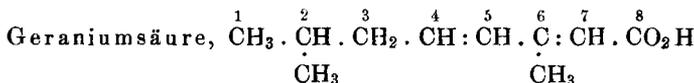
Der gefundene Werth ist bei dieser Verbindung nur wenig höher als die theoretische Zahl, während bei dem Citral selbst und seinem Oxim, wie bereits bemerkt, die aus den beobachteten Daten für die Molecularrefraction sich ergebenden Werthe um mehrere Einheiten zu hoch ausgefallen sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ .

Procente: C 80.54, H 10.07, N 9.39.

Gef. » » 80.51, » 10.15, » 9.46.

Das obige Nitril wird durch Digeriren mit alkoholischer Hydroxylaminlösung in ein öliges Amidoxim übergeführt.



(Dimethyl. 2.6. octdien. 4.6. säure. 8).

Die Geraniumsäure hat der eine von uns<sup>1)</sup> zuerst durch Erhitzen von Citral mit Wasser und Silberoxyd dargestellt. Dieses Verfahren

<sup>1)</sup> Fr. W. Semmler, diese Berichte 24, 203.

ist unbequem und zur Bereitung grösserer Mengen von Geraniumsäure nicht geeignet. Weit bequemer, aber ebenfalls nicht mit quantitativen Ausbeuten lässt sich die Geraniumsäure aus ihrem Nitril erhalten, indem man dasselbe bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Man verjagt den Alkohol im Dampfstrom, wobei erhebliche Mengen von stickstofffreien Oelen, auf welche wir später zurückkommen, mit in das Destillat übergehen. Die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wird behufs Entfernung harziger Nebenproducte ausgeäthert, sodann angesäuert und nochmals mit Aether ausgezogen, welcher die gebildete Geraniumsäure aufnimmt.

Diese ist ein farbloses, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches Oel, welches den Geruch der höheren Fettsäuren besitzt, unter 13 mm Druck bei 153° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.964 und einen Brechungsindex  $n_D$  von 1.4797 hat.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten  
berechnet:

49.47

Unter Anrechnung von zwei Aethylen-  
bindungen aus den Brechungs-  
incrementen zusammengestellt:

49.35

Die beiden Zahlen stimmen, wie ersichtlich, fast vollständig überein.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 71.45, » 9.61.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich die Geraniumsäure unter Kohlensäureabspaltung und Bildung des später beschriebenen Kohlenwasserstoffes in Geraniolen (Dimethyl. 2. 6. heptdien. 4.6).

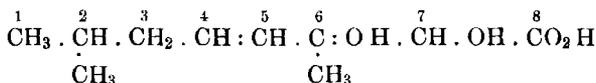
#### Oxydation des Citrals.

Es ist vorauszusehen, dass ein ungesättigter Aldehyd von der Zusammensetzung des Citrals selbst bei gelinder Oxydation nicht ausschliesslich oder auch nur vorwiegend die zugehörige Säure, sondern alsbald Verbindungen, die noch weiter mit Sauerstoff beladen oder durch theilweisen Abbau des Ausgangsmaterials entstanden sind, liefern wird. Wenn es sich um die Controlle der Citralformel handelt, so sind dabei alle Producte von Interesse, welche nicht von einer weitgehenden Zertrümmerung des Citralmoleküls in Säuren der niederen Kohlenstoffreihe her stammen.

Wenn man Citral (80 g) in Eiswasser vertheilt und die Emulsion unter häufigem Umschütteln einem auf 0° abgekühlten Gemisch aus 2 Litern Wasser, 2 kg Eis, 300 g Kaliumbichromat und 400 g conc. Schwefelsäure allmählich hinzufügt, so wird die Chromsäure trotz der niederen Temperatur in wenigen Stunden reducirt. Man extrahirt mit

Aether und schüttelt das Aetherextract mit Soda behufs Abtrennung der darin befindlichen organischen Säuren. Das dabei im Aether zurückbleibende indifferente Oel enthält neben höher siedenden Antheilen als Hauptbestandtheil das von Wallach<sup>1)</sup> zuerst durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid gewonnene Methylheptylenketon, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Die neue Nomenclatur gestattet eine äusserst scharfe Bezeichnung dieser Verbindung; aus diesem Grunde haben wir sie im Folgenden Methylheptenon genannt.

Die aus der Sodalösung nach dem Ansäuern durch Ausäthern gewonnene Substanz besteht aus einem in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen, sauren Syrup, ist frei von Isobuttersäure und Isovaleriansäure, und auch Geraniumsäure dürfte darin nur in geringen Mengen vorhanden sein. Weder die Säure noch irgend ein Salz derselben konnten bislang im krystallisirten Zustande gewonnen werden. Wenn man die Säure aber der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man mindestens 30 pCt. vom Gewicht derselben an reinem Methylheptenon. Wir glauben daher mit der Annahme nicht fehl zu gehen, dass der saure, unkrystallisirbare Syrup seiner Hauptmasse nach aus einer nach der Formel:



zusammengesetzten, substituirten Glycerinsäure, der Dimethyl.2.6-octen.4.diol.6.7.säure.8 besteht, welche in der durch die Punctirung angedeuteten Weise bei der trockenen Destillation in Methylheptenon und Glycolsäure bezw. Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt.

Genau dieselben Oxydationsproducte werden erhalten, wenn man die Oxydation des Citrals mit Chromsäure unter 0° in eisessigsaurer Lösung bewirkt.

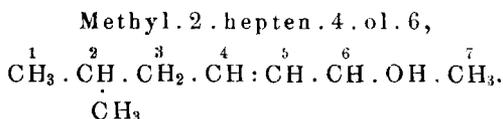
#### Oxydation des Geraniols.

Wenn man Geraniol bei etwas erhöhter Temperatur mit Chromsäuregemisch oxydirt, entsteht, wie schon bemerkt, der zugehörige Aldehyd, das Citral. Die Bildung desselben unter diesen Umständen ist leicht verständlich. Die im Geraniol fertig gebildete Gruppe CH<sub>2</sub>OH unterliegt zuerst der Oxydation. Der dabei gebildete Aldehyd wird von unangegriffenem Geraniol aufgenommen und dadurch trotz seiner leichten Zersezlichkeit vor weiteren Umwandlungen geschützt. Geraniol und Citral sind beide mit Wasserdämpfen flüchtig, und aus dem in das Destillat übergegangenen Gemisch kann der Aldehyd durch Ueberführen in die krystallisirende Doppelverbindung mit Natriumbisulfit unschwer isolirt werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 333.

Die Oxydation des Citrals zu Geraniumsäure scheint schwerer als die des Geraniols zu Citral zu erfolgen. Die dabei entstehende Geraniumsäure wird, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, sofort weiter oxydirt, wenn überschüssige oxydirende Agentien zugegen sind. Die Geraniumsäure ist ihrer geringen Flüchtigkeit wegen durch Destillation nicht abzutrennen und um so schwerer zu isoliren, als ihr nächstes Oxydationsproduct, die oben erwähnte substituirte Glycerinsäure, ebenfalls saure Eigenschaften hat. Man versteht daher leicht, dass es bislang nicht gelungen ist, Geraniumsäure unter den Producten der durch Chromsäuregemisch bewirkten Oxydation des Geraniols aufzufinden.

Wenn man aber zu der Oxydation Bedingungen wählt, welche einerseits eine völlige Umwandlung des Geraniols gestatten und andererseits eine weitgehende Zerspaltung des Geraniolmoleküls ausschliessen, wenn man also z. B. genau ebenso wie bei der vorstehend beschriebenen, bei niederer Temperatur bewirkten Oxydation des Citrals verfährt, so entstehen als Hauptproducte auch in diesem Falle dieselben Verbindungen, nämlich die syrupöse Säure, welche wahrscheinlich eine substituirte Glycerinsäure ist, neben Methylheptenon, welches in grösseren Mengen durch trockene Destillation des sauren Syrups zu gewinnen ist.



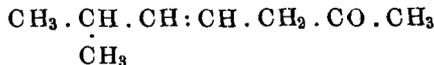
Wir haben oben erwähnt, dass bei dem Verseifen des Geraniumsäurenitrils keineswegs quantitative Ausbeuten an Geraniumsäure erhalten werden, sondern dass daneben sich immer beträchtliche Mengen von indifferenten, mit Wasserdampf flüchtigen Oelen bilden. Diese Oele enthalten gewöhnlich erhebliche Mengen von Methylheptenon, wie wir uns durch Abscheiden der krystallisirten Bisulfitdoppelverbindung dieses Ketons u. s. w. überzeugt haben. Ausserdem befindet sich darin auch eine alkoholartige Verbindung. Die indifferenten Oele bestehen fast ausschliesslich aus der letzteren, wenn man zu der Verseifung sehr concentrirtes alkoholisches Kaliumhydrat anwendet. Um den gebildeten Alkohol zu isoliren, hat man in diesem Falle nur nöthig, die alkoholische, alkalische Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen, mit Aether auszuziehen, den Aether abzudestilliren und das zurückbleibende Oel unter gewöhnlichem Luftdruck überzusieden. Es hat einen eigenthümlichen, etwas an Linalool erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 175°, sein Volumgewicht wurde bei 20° zu 0,8545 gefunden und sein Brechungsindex  $n_D$  beträgt 1.4505.



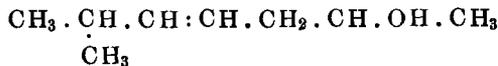
- 1) als directes Oxydationsproduct des Geraniols,
- 2) als directes Oxydationsproduct des Citrals,
- 3) bei der trockenen Destillation der syrupösen Säure, welche wahrscheinlich ihrer Hauptmasse nach aus der Dimethyl . 2.6 . octen-4 . diol . 6.7 . säure . 8 besteht,
- 4) als directes Zersetzungsproduct des Nitrils der Geraniumsäure und
- 5) als Oxydationsproduct des bei dem Verseifen dieses Nitrils sich ebenfalls bildenden Methylheptenols.

Das obige Methylheptenon gehört daher zweifellos zu den ersten Abbauprodukten aller Körper der Geranial- (Citral-) reihe. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Nitril der Geraniumsäure wird der Rest  $\begin{array}{c} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \text{CH}_3 \end{array}$  unter Eliminiren von 2 Kohlenstoffatomen in  $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  umgewandelt. Wir constatiren heute diese Thatsache, ohne auf die einzelnen Phasen des eigenartigen Processes, welche wir durch weitere Versuche zu ermitteln hoffen, einzugehen. Schon jetzt aber erscheint es wahrscheinlich, dass das neben Methylheptenon aufgefundenene Methylheptenol erst unter der Einwirkung stark reducirender, bei dieser Zersetzung ebenfalls gebildeter Substanzen, vielleicht von Formaldehyd, auf Methylheptenon entstanden und also ein secundäres und nicht ein primäres Zersetzungsproduct ist.

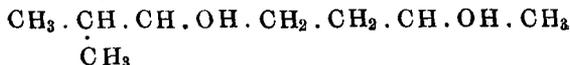
O. Wallach<sup>1)</sup> gelangt auf Grund seiner Versuche für das Methylheptenon (Methyl-Heptylenketon) zu derselben Formel wie wir, lässt aber die Lage der doppelten Bindung im Molekül des ungesättigten Ketons noch unentschieden und neigt nach Constatirung des bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgenden Ueberganges von Methylheptenol in ein gesättigtes cyclisches Oxyd dazu, sie im Sinne der nachstehenden Formel:



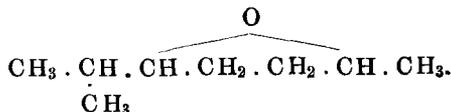
anzunehmen, indem er die soeben erwähnte Umwandlung, wie folgt, deutet:



giebt unter Addition von Wasser:

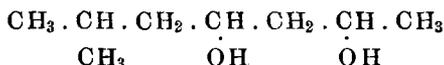


und dieses unter Austritt von Wasser:



<sup>1)</sup> loc. cit.

Auch nach unserer Ansicht kommt diese Formel für das betreffende gesättigte Oxyd zuerst in Frage; allein die bezüglich der Bildung von Glycolanhydriden vorliegenden spärlichen Erfahrungen gestatten noch kein abschliessendes Urtheil darüber, ob der sich von einem Methylheptenol unserer Formel ableitende zweiatomige Alkohol



zur Anhydridbildung überhaupt nicht befähigt ist.

Schliesslich hat man bei dem Arbeiten mit ungesättigten Verbindungen dieser Art stets mit der Möglichkeit zu rechnen, dass unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien in Folge wiederholter Anlagerung und Abspaltung von Wasser Verschiebungen der doppelten Bindungen eintreten.

Unter diesen Umständen bleibt nichts übrig, als sorgfältig zu prüfen, für welche von den beiden möglichen Formeln des Methylheptenons die Mehrzahl seiner Umwandlungen, bezw. die Mehrzahl der Umwandlungen seiner Derivate spricht.

Wir haben bereits erwähnt, dass alle Verbindungen der Citral- (Geranial-) reihe den zweiwerthigen Rest des Methylheptenons,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , enthalten. Unseres Erachtens lassen sich die bei dem Studium dieser Verbindungen bislang erhaltenen Resultate am einfachsten deuten, wenn

man den obigen Rest nach der Formel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} =$

constituirt annimmt und dementsprechend dem Methylheptenon die

Formel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zuertheilt; wir werden

gleichwohl nicht unterlassen, die Zulässigkeit dieser Formel auch unsererseits weiter experimentell zu prüfen.

#### Einwirkung von Brom und Natronlauge auf Methyl. 2. hepten. 4. on. 6 (Methylheptylenketon) Tri- bromheptanonol, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{O} \cdot (\text{OH})$ .

Ein sehr charakteristisches, gut krystallisirendes Derivat des obigen Methylheptenons wird erhalten, wenn man 1 Mol. desselben allmählich einer gut gekühlten Lösung von 3 Mol. Brom in 2 Mol. Natronlauge hinzusetzt. Beim Schütteln scheidet sich alsbald am Boden des Gefässes eine schwere Oelschicht ab, die nach einiger Zeit zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Die ätherische Lösung derselben wird behufs Entfernung des anhaftenden freien Broms mit Natronlauge geschüttelt, worauf man den Aether verdunsten lässt und den Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus niedrig siedendem Lignoïn umkrystallisirt. Man erhält dabei concentrisch angeord-

nete, schneeweisse Krystalle, welche bei 98—99° schmelzen und sich bei längerem Liegen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen.

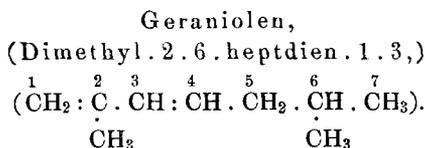
Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}Br_2O_2$ .

Procente: C 25.19, H 3.41, Br 62.99.

Gef. » » 25.31, 25.69, » 3.37, 3.44, » 62.84, 62.88.

Die Analyse lässt ersehen, dass diese Verbindung aus dem Methylheptenon durch Austausch von 2 Wasserstoffatomen gegen 2 Bromatome und Anlagern der Elemente der unterbromigen Säure entstanden ist.

Behufs weiteren Identitätsnachweises der Methylheptenone verschiedener Herkunft ist sie sowohl aus dem von Cineolsäureanhydrid abstammenden, als auch aus dem aus Geraniumsäurenitril erhaltenen Methylheptenon dargestellt worden.



Geraniumsäure zerfällt, wie schon bemerkt wurde, in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_9H_{16}$ , wenn man sie unter Atmosphärendruck der trockenen Destillation unterwirft. Der durch wiederholtes Destilliren über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoff bildet ein wasserhelles, bei 142—143° siedendes Oel von 0.757 Volumgewicht bei 20°, dessen Brechungsindex  $n_D$  1.4368 beträgt.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten berechnet:	Aus den Brechungsincrementen unter Anrechnung von zwei Aethylenbindungen zusammengestellt:
---------------------------------------	--

42.90

43.04

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}$ .

Procente: C 87.09, H 12.91.

Gef. » » 86.61, » 12.80.

Das aus der Geraniumsäure abgespaltene Dimethylheptdien nimmt in Tetrachlorkohlenstofflösung 4 Atome Brom auf. Die Färbung des in diesem Verhältniss hinzugefügten Broms verschwindet vollständig bei längerem Stehen. Das bei dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs zurückbleibende Oel wird zum Zweck der Reinigung in niedrig siedendem Ligroin aufgenommen und nach dem Verjagen des Lösungsmittels über concentrirter Schwefelsäure getrocknet:

Brombestimmung: Ber. für  $C_9H_{16}Br_4$ .

Procente: 72.07.

Gef. » » 71.42.

Das beschriebene Dimethylheptdien geht mithin unter der Einwirkung von Brom in ein tetrabromirtes Dimethylheptan, voraussicht-







(Dimethyl. 2. 6. heptdien. 1. 3) wird durch verdünnte Säuren, z. B. durch vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 60procentiger Schwefelsäure zu einem cyclischen Kohlenwasserstoff, voraussichtlich von der oben angegebenen Constitution, invertirt. Der mehrfach über Natrium rectificirte Kohlenwasserstoff, den wir als Isogeraniolen bezeichnen, siedet bei 138—140°, hat ein Volumgewicht von 0.7978 bei 22° und einen Brechungsindex  $n_D$  von 1.4434.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}$ .

Procente: C 87.09, H 12.91.  
Gef. » » 86.98, » 12.67.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten berechnet:	Aus den Brechungsincementen unter Anrechnung einer Aethylen- bindung zusammengestellt:
41.2.	41.18.

Bei der unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ein tretenden Invertirung der Glieder der Citralreihe entstehen cyclische Isomere von niedrigerem Siedepunkt, höherem Volumgewicht und gewöhnlich etwas schwächerer Lichtbrechung, wie die folgende Zusammenstellung der Eigenschaften der nach dieser Richtung bislang genauer untersuchten Verbindungspaare zeigt:

	Siedepunkt	Volumgewicht	Brechungsindex $n_D$
a) Pseudoionon	143—145° unter 12 mm Druck	0.9044	1.5275
b) Ionon	126—128° unter 12 mm Druck	0.9351	1.5070
a) Geraniumsäure	153° unter 10 mm Druck	0.964	1.4797
b) Isogeraniumsäure	138° unter 11 mm Druck (fest bei gewöhnlicher Temperatur)	—	—
a) Geraniumsäurenitril	110° unter 10 mm Druck	0.8709	1.4759
b) Isogeraniumsäurenitril	87—88° unter 12 mm Druck	0.9208	1.4734
a) Geraniolen	142—143° unter Atmosphärendruck	0.7570	1.4368
b) Isogeraniolen	138—140° unter Atmosphärendruck	0.7978	1.4434

Die vorstehende Untersuchung, welche wir fortzusetzen gedenken, ist zum Theil im Laboratorium der Fabrik Haarmann & Reimer und zum anderen Theil in den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Berlin ausgeführt worden. Wir sind Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher in Holzminden die Aboxydation des Gera-

niols und Citrals im grösseren Maassstabe durchgeführt hat, dafür zu besonderem Danke verpflichtet und danken auch unseren Assistenten, den HHrn. DDrn. J. Helle in Greifswald und K. Stephan in Berlin, für die uns bei Anstellung der betreffenden Versuche geleistete Hilfe.

**510. L. Claisen: Ueber die Oxymethylderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers.**

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In Fortführung meiner Untersuchungen über die Oxymethylenkörper war es mir von Interesse, auch die entsprechenden Abkömmlinge des Acetessigäthers, der 1.3-Diketone und des Malonsäureäthers kennen zu lernen. Schon die einfachen, von den gewöhnlichen Säureäthern und Ketonen derivirenden Oxymethylenverbindungen



haben sich als Substanzen von ausgesprochen saurem Charakter erwiesen; von den Triketonen



habe ich kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt, dass sie schon in wässriger Alkalicarbonaten leicht löslich sind; demnach war zu erwarten, dass man in den nach der Formel  $(OH)CH:C(CO.)_2$  zusammengesetzten Oxymethylenverbindungen des Acetessigäthers und der 1.3-Diketone zu Körpern gelangen würde, welche bezüglich ihrer Acidität von den eigentlichen Carbonsäuren nicht mehr weit entfernt sind.

Versuche, Verbindungen der erwähnten Art nach dem früher aufgefundenen Verfahren (durch Behandlung mit Ameisenäther und Natrium resp. Natriumäthylat) darzustellen, haben nicht zu dem gewünschten Ziel geführt; es wurden lediglich die Natriumsalze des Acetessigäthers, des Acetylacetons u. s. w. erzeugt, welche auch bei nachfolgendem Erwärmen mit Ameisenäther keine weitere Veränderung erlitten. Aehnliche Erfahrungen scheint Wislicenus jr. gemacht zu haben, da er auf die auch von ihm in Aussicht genommene Condensation des Ameisenäthers mit Acetessigäther und Malonsäureäther später nicht mehr zurückgekommen ist. Man wird sich nun erinnern, dass ich die Vorgänge bei der Condensation des Ameisenäthers mit anderen Säureäthern oder mit Ketonen zurückgeführt habe auf die zunächst stattfindende Bildung eines von der Orthoameisensäure sich ableitenden, durch Zusammentritt von Ameisenäther und Natrium-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 184.