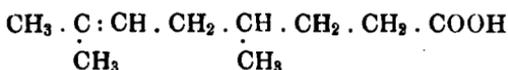
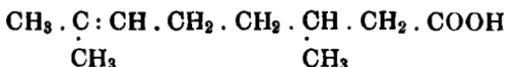


8. Ferd. Tiemann und B. Schmidt: Ueber *d*- und *l*-Con-
figurationen in der Citronellalreihe.

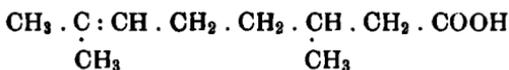
(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Dec. 1896 von Hrn. Tiemann.)

Im Frühling des Jahres 1896 haben wir¹⁾ die chemische Constitution der Verbindungen der Citronellalreihe endgültig klar gestellt. Der von uns geführte Constitutionsnachweis wird, wie wir kaum noch besonders zu betonen brauchen, durch die in der vorstehenden Mittheilung gemachte Hypothese, dass in Isopulegol und Isopulegon Verbindungen mit einem fünfgliederigen Kohlenstoffringe vorliegen, in keiner Weise berührt. Die Bildung von Aceton und β -Methyladipinsäure bei directer Oxydation von Citronellol, Citronellal und Citronellsäure mit Kaliumpermanganat lässt nur darüber noch einen Zweifel zu, ob in diesen Verbindungen, wie dies die folgenden Formeln:



für Citronellsäure zum Ausdruck bringen, die eine Methylgruppe in der β - oder γ -Stellung zu den Gruppen $\cdot\text{COOH}$, $\cdot\text{CHO}$ und $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ stehen.

Diese Frage ist durch die indirecte Darstellung von Methyl-1-cyclohexanon-5 aus Citronellal endgültig entschieden, da daraus mit Sicherheit hervorgeht, dass nur die β -Stellung des betreffenden Methyls für die genannten Verbindungen und also für die Citronellsäure nur die Formel:



in Frage kommen kann.

In der zuerst citirten Abhandlung haben wir dargethan, dass in dem natürlich vorkommenden Citronellal ein reines Glied der *d*-Reihe vorliegt, und dass man ausgehend von dem reinen *d*-Citronellal ($\alpha_D + 12^\circ 30'$) durch Reduction zu reinem *d*-Citronellol ($\alpha_D + 4^\circ$) gelangen kann. Denn beide Verbindungen geben bei der Aboxydation reine *d*- β -Methyladipinsäure vom Schmelzpunkte $84 - 85^\circ$, welche in 33procentiger wässriger Lösung im 1 dem-Rohr ²⁰ nach rechts dreht.

Ein reines Glied der *l*-Citronellalreihe ist das *l*-Rhodinol, welches nach den von uns angegebenen Verfahren²⁾ leicht aus dem Rosenöl isolirt werden kann. Wir haben uns nun bemüht, noch andere Glieder der *d*- und *l*-Citronellalreihe im reinen Zustande zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 903. ²⁾ Diese Berichte 29, 921.

Die Umwandlung der Citronellole in Citronellale durch oxydierende Agentien bietet erhebliche Schwierigkeiten dar. Wir haben zunächst die Aboxydation des *d*-Citronellols als der weniger kostspieligen Verbindung zu dem zugehörigen Aldehyde und der zugehörigen Säure studirt. Selbst kleine Mengen von Citronellal lassen sich in Form des Citronellalsemicarbazons nachweisen; wir erörtern daher zunächst die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung.

Sie scheidet sich in quantitativer Ausbeute ab, wenn man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Citronellal im Ueberschuss eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung fügt. Das sich in kurzer Zeit dabei bildende Semicarbazon löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Ligroin und nicht in Wasser. Zum Zwecke der Reinigung versetzt man die concentrirte Chloroformlösung mit Ligroin und stellt das Gemisch in eine Kältemischung, wobei sich das Semicarbazon des *d*-Citronellals in weissen, bei 82.5° schmelzenden Blättchen ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{21}N_3O$.

Procente: C 62.56, H 9.95, N 19.91.

Gef. » » 62.42, » 10.06, » 20.03.

Die Oxydation des *d*-Citronellols wurde, wie folgt, ausgeführt:

50 g reines *d*-Citronellol wurden mit einer Mischung von 60 g Kaliumdichromat, 50 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Dabei steigt die Temperatur schnell auf $70-80^{\circ}$, und es scheidet sich nach kurzer Zeit eine dicke, braune Chromverbindung ab, welche alle vorhandenen öligen Substanzen aufgenommen hat. Bei fortgesetztem Schütteln wird die Chromverbindung weicher, indem sich von derselben ein Oel absondert; nach 20—30 Minuten ist die Oxydation beendet, was sich durch Sinken der Temperatur zu erkennen giebt. Die grösste Menge der braunen Chromverbindung befindet sich aber noch am Boden des Gefässes. Man schüttelt daher die ganze Masse in demselben Gefäss wiederholt mit Aether aus, welcher einen Theil der Chromverbindung mit tiefbrauner Farbe löst und den Rest als schwarzbraunes Pulver zurücklässt. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfärbt und der Aetherückstand im Dampfströme abgetrieben. Man erhält dabei etwa 30 pCt. flüchtiger Producte, während 20 pCt. eines Oeles in dem Destillationsgefässe zurückbleiben. Diese schwer flüchtigen Antheile bestehen aus Citronellsäure-Citronellylester, $C_{10}H_{17}OOC_{10}H_{19}$, aus welchem durch Verseifen reine *d*-Citronellsäure neben *d*-Citronellol gewonnen werden kann. Die flüchtigen Producte geben, durch Aetherextraction isolirt, mit Natriumbisulfit geschüttelt, nur geringe Mengen der Bisulfitverbindung des Citronellals, aus welcher *d*-Citronellal in bekannter Weise isolirt und durch

Umwandlung in das bei 82.5° schmelzende Semicarbazon als solches charakterisirt wurde.

Die durch Schütteln mit Natriumbisulfatlösung von *d*-Citronellal befreiten, mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxydationsproducte des *d*-Citronellols enthalten noch Ketone, denn es scheiden sich daraus bei der Behandlung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat krystallisierende Semicarbazone ab, deren Schmelzpunkt zunächst gegen 160° beobachtet wurde und nach wiederholtem Umkrystallisiren auf über 170° stieg. Die so dargestellten Semicarbazone bestehen, wie aus dem Habitus der Krystalle hervorgeht, aus dem Semicarbazon des Isopulegons, Schmp. 173°, dem kleine Mengen von dem Semicarbazon des Methyl-1-cyclohexanon-5 beigemischt sein dürften. Die Bildung beider Verbindungen ist leicht unter den angegebenen Bedingungen erklärlich, da das bei der Oxydation gebildete *d*-Citronellal in saurer Lösung zu Isopulegol condensirt, und dieses weiter zu Isopulegon oxydirt, bezw. unter Acetonabspaltung in Methyl-1-cyclohexanon-5 umgewandelt wird. Das Hauptproduct der Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf *d*-Citronellol ist indessen die *d*-Citronellsäure. Dieselbe ist zum Theil im freien Zustande vorhanden und wird von der zur Entfärbung des Aethers verwandten Natronlauge aufgenommen, aus der sie leicht gewonnen werden kann. Ein anderer Theil bildet als Citronellsäure-Citronellylester die öligen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Oxydationsproducte des *d*-Citronellols. Wir haben aus der Natronlauge, sowie durch Verseifen des öligen Rückstandes ca. 20 pCt. von dem Gewichte des zur Oxydation angewandten Citronellols an Citronellsäure erhalten. Die *d*-Citronellsäure siedet unter 12 mm Druck bei 141—143°.

Refractionsindex $n_D = 1.4541$. Drehung im 1 dcm-Rohr + 6° 5' bei 20°.

Die Säure ist vollständig identisch mit der aus dem *d*-Citronellnitril¹⁾ erhältlichen *d*-Citronellsäure. Der Siedepunkt des Nitrils liegt indessen nicht, wie F. W. Semmler²⁾ angegeben hat, unter 14 mm Druck bei 94°, sondern bei 104—106°.

Aboxydation von *l*-Citronellol (Rhodinol) aus Rosenöl.

Bei der Behandlung von *l*-Citronellol mit dem Beckmann'schen Oxydationsgemisch beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei der Aboxydation des *d*-Citronellols mit demselben Oxydationsmittel. Die Bildung des *l*-Citronellals konnte durch Darstellung der gut krystallisirenden Natriumbisulfatverbindung dieses Aldehydes nachgewiesen werden. Die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials, *l*-Citronellol,

¹⁾ Diese Berichte 29, 905.

²⁾ Diese Berichte 26, 2255.

hat uns verhindert, grosse Mengen von diesem Aldehyd herzustellen und das Semicarbazon desselben zu analysiren. Wir können indessen constatiren, dass das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene *l*-Citronellal einen ähnlichen, noch etwas süsslicheren Geruch als das *d*-Citronellal besitzt, aber allem Anschein nach weit zersetzlicher als *d*-Citronellal ist. Einen Aldehyd von genau denselben Eigenschaften, wie sie das aus dem *l*-Citronellol dargestellte *l*-Citronellal zeigt, haben wir auch aus dem Rosenöl isolirt, aber ebenfalls nur in sehr kleinen Mengen erhalten. Als Hauptproduct der Oxydation des *l*-Citronellols entsteht wiederum in einer Ausbeute von ca. 20 pCt. die entsprechende Säure, *l*-Citronellsäure, welche auf gleichem Wege wie die *d*-Citronellsäure aus den mit Wasserdämpfen nicht, bezw. schwer flüchtigen Oxydationsproducten des *l*-Citronellols isolirt werden kann. Sie bildet ein farbloses unter 14 mm Druck bei 143–144° siedendes Oel.

Refractionsindex der öligen *l*-Citronellsäure $n_D = 1.4536$ bei 20°. Drehung im 1 dcm-Rohr — 6° 15'.

Wir haben die Säure in Form ihres in Wasser unlöslichen, beständigen Silbersalzes mit nachstehenden Resultaten analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}O_2 Ag$.

Procente: C 43.32, H 6.14, Ag 38.99.
Gef. » » 43.18, » 6.11, » 38.87.

Aus den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oxydationsproducten des *l*-Citronellols konnte, nachdem wir daraus das vorhandene *l*-Citronellal durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung abgetrennt hatten, wiederum mittels einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung ein krystallisirendes Semicarbazon abgeschieden werden, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 168° beobachtet wurde. Auch dieses Semicarbazon stellt der Hauptsache nach das Semicarbazon des Isopulegons dar, wie sich aus einem Vergleich des Krystallhabitus der beiden betreffenden Verbindungen ergab. Voraussichtlich entsteht aus *l*-Citronellal unter den mehrfach erwähnten Oxydationsbedingungen *l*-Pulegon, welches bei dem Erhitzen in saurer Lösung ebenfalls theilweise in Methyl-1-cyclohexanon-5 überzugehen scheint. Der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt des Isopulegonsemicarbazons dürfte sich auf diese Weise erklären.

Oxydation des Citronellols aus Réunion-Geraniumöl (Réuniols) mit Beckmann'scher Mischung.

Die Alkohole¹⁾ des Réunion-Geraniumöles, welche im Handel unter dem Namen Réuniol gehen, und neben Citronellol erhebliche Mengen Geraniol enthalten, liefern, wenn man dieselben nach der von uns beschriebenen Methode (Ber. 29, 921) behandelt, ein Gemenge von *d*- und *l*-Citronellol, in welchem *l*-Citronellol über-

¹⁾ Diese Berichte 29, 921.

wiegt. Wenn man dieses Citronellolgemenge in gleicher Weise wie *d*- und *l*-Citronellol mit Beckmann'scher Mischung oxydirt, so beobachtet man wiederum genau dieselben Erscheinungen wie bei *d*- und *l*-Citronellol. Das mittels der Bisulfitverbindung isolirte Gemisch von *d*- und *l*-Citronellal gab in diesem Fall ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt nicht wie der des *d*-Citronellols bei 82.5°, sondern etwas höher liegend beobachtet wurde und sich schliesslich durch Umkrystallisiren bis auf 96° steigern liess. Bei dieser Temperatur scheint der Schmelzpunkt des racemischen Citronellalsemicarbazons zu liegen. Hauptproduct der Oxydation des Gemenges aus *d*- und *l*-Citronellol (Réuniol) ist wiederum Citronellsäure. Dieselbe bildet ein farbloses, unter 15 mm Druck bei 145—147° siedendes Oel.

Refraktionsindex $n_D = 1.4541$ bei 20°.

Drehung im 1 dm-Rohr — 2° 55'.

Aus der angeführten optischen Drehung ergibt sich, dass in der Citronellsäure aus Réuniol ein Gemenge von *d*- und *l*-Citronellsäure vorliegt, in welchem *l*-Citronellsäure überwiegt. Wir haben dieses Säuregemenge in Form des Silbersalzes analysirt und dabei nachstehende Zahlen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}O_2Ag$.

Procente: C 43.32, H 6.14, Ag 38.99.

Gef. » » 43.29, » 6.13, » 38.99.

Aus den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oxydationsproducten des Réuniols konnte, nach Abtrennung des darin vorhandenen Citronellalgemenges mittels Natriumbisulfitlösung, durch Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ein Semicarbazon abgeschieden werden, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol bis auf 186° gesteigert wurde. Der Schmelzpunkt vom Semicarbazon des *d*-Isopulegons liegt bei 173°, das Semicarbazon des *l*-Isopulegons muss bei derselben Temperatur schmelzen. Der Krystallhabitus der bei 186° schmelzenden Verbindung ist derselbe wie der vom Semicarbazon des *d*-Isopulegons. In dem bei 186° schmelzenden Semicarbazon dürfte demnach das racemische Isopulegon-Semicarbazon vorliegen.

Wir stellen hierunter nochmals die Eigenschaften der Citronellsäuren zusammen, welche bei der Oxydation von *d*- und *l*-Citronellol, sowie von Réuniol entstehen.

l-Citronellsäure aus *l*-Citronellol (Rhodinol).

Sdp. 143—144° bei 14 mm Druck. $n_D = 1.4536$ bei 20°. Drehg. — 6° 15'.

d-Citronellsäure.

Sdp. 141 — 143° bei 12 mm Druck. $n_D = 1.4541$. Drehg. + 6° 5'.

Citronellsäure aus Réuniol.

Sdp. 145 — 147° bei 15 mm Druck. $n_D = 1.4541$. Drehg. — 2° 55'.

Aus der vorstehenden Tabelle erhellt von Neuem, dass das aus dem Réunion-Geraniumöl (Pelargoniumöle) isolirbare Citronellol ein Gemenge von *d*- und *l*-Citronellol ist. In den von uns untersuchten Präparaten sind nach den beobachteten Drehungen der Citronellole und der daraus dargestellten Citronelle Säuren circa $66\frac{2}{3}$ pCt. *l*-Citronellol und ca. $33\frac{1}{3}$ pCt. *d*-Citronellol vorhanden.

Barbier und Bouveault¹⁾ haben, wie bereits in der Nachschrift zu unserer ersten Mittheilung²⁾ erwähnt worden ist, Réuniol ebenfalls mit Chromsäuregemisch oxydirt und glauben dabei ein Gemenge von Citronellal (Rhodinal) und Menthon erhalten zu haben. Das erstere soll ein bei 115° schmelzendes, das letztere ein bei 186° bis 187° schmelzendes Semicarbazon geliefert haben. Zu Semicarbazonen von den angeführten Schmelzpunkten kann man in der That gelangen, wenn man die mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oxydationsproducte des Réuniols, ohne daraus die vorhandenen Citronellale durch Bisulfidlösung entfernt zu haben, mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung behandelt. Das bei 115—116° schmelzende Semicarbazon ist aber nicht ein Citronellalsemicarbazon, sondern ein Gemenge von diesem und Isopulegonesemicarbazon, denn der Schmelzpunkt der Semicarbazone von *d*- und *l*-Citronellal liegt bei 82.5°, und den Schmelzpunkt des racemischen Citronellalsemicarbazons haben wir nicht höher als bis auf 96° treiben können. Unter der Einwirkung saurer Agentien condensirt sich Citronellal zu Isopulegol, welches schnell zu Isopulegon oxydirt wird. Unter den von Barbier und Bouveault inne gehaltenen Bedingungen muss sich demnach das Semicarbazon des entstandenen Isopulegons dem Semicarbazon des Citronellals beimengen. Barbier und Bouveault haben dies Gemenge der Semicarbazone durch Salzsäure zu trennen versucht, dabei aber eine vollständige Trennung nicht erreicht. Das hochschmelzende Semicarbazon ist nicht das des Menthons, sondern, wie wir dargethan haben, voraussichtlich das Semicarbazon des racemischen Isopulegons. Der Irrthum von Barbier und Bouveault ist leicht erklärlich, da Isopulegon und Menthon einen sehr ähnlichen Geruch haben. Aus dieser Darlegung des Thatbestandes erhellt, dass die von Barbier und Bouveault aus dem von ihnen angenommenen Uebergang von Citronellal in Menthon gezogenen theoretischen Schlüsse unbegründet sind.

Berlin und Holzminden, im December 1896.

¹⁾ Compt. rend. 122, 737.

²⁾ Diese Berichte 29, 925.