

dieselben ab, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether reichlich, in kaltem Alkohol schwerer löslich sind. Zur Umkristallisation eignet sich besonders wässriger Alkohol. Das Keton schmilzt bei 88°.

$C_{21}H_{32}O_3$ . Ber. C 78.2, H 6.8.  
Gef. » 77.9, » 6.9.

Odessa, Universität.

115. F. Tiemann: Ueber die Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon.

[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Vor einigen Monaten haben J. Flatau und H. Labbé<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Trennung des Citronellals vom Citral angegeben. Nach demselben soll aus einer wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindungen des Citronellals und Citrals durch Baryumchlorid nur Citronellal als Citronellalbaryumbisulfat zu fällen sein. Diese Angabe trifft nicht zu; denn in der wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsteht ebenso wie in der Auflösung der entsprechenden Citronellalverbindung durch Baryumchlorid ein Niederschlag. Das gleiche Verhalten zeigen in wässriger Auflösung die Natriumbisulfitverbindungen des Benzaldehyds und Methylheptenons.

Citronellalnatriumbisulfat löst sich in Wasser im Wesentlichen unzersetzt; Citralnatriumbisulfat dagegen, so lange man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet, nur zum Theil. In der Regel wird Citralnatriumbisulfat durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, unter Abspaltung von Citral in Citralhydrosulfonsäuresalze übergeführt, in deren wässriger Auflösung Baryumchlorid keine Fällung hervorruft. Daher kommt es, dass man einen wesentlich aus Citronellalbaryumbisulfat bestehenden Niederschlag erhält, wenn man ein Gemisch aus den Doppelverbindungen der beiden Aldehyde in Wasser löst und die Lösung mit Baryumchlorid versetzt. Von einer quantitativen Trennung des Citronellals vom Citral kann gleichwohl nicht die Rede sein, da ein Theil des Citralnatriumbisulfats unverändert in Lösung geht, und dem entsprechend dem ausfallenden Citronellalbaryumbisulfat sich grössere oder geringere Mengen von Citralbaryumbisulfat beimischen.

<sup>1)</sup> Ball. soc. chim. 19, 20, 1012; siehe auch H. Labbé, ibid. 21, 22, 77.

Wenn an Stelle von Wasser eine natriumsulfithaltige Natriumbisulfatlösung auf die normalen Natriumbisulfid-doppelverbindungen des Citronellals und Citrals einwirkt, so erhält man eine Lösung, welche neben den soeben erwähnten Verbindungen citronellalhydrosulfonsaures Natrium, sowie stabiles und labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium in wechselnden Mengen enthält. Von den genannten Salzen werden wiederum nur die normalen Doppelverbindungen durch Baryumchlorid gefällt; auch unter diesen Umständen erhält man einen citralhaltigen Niederschlag von Citronellalbaryumbisulfat.

Flatau und Labbé regenerieren Citronellal aus dem erhaltenen Baryum-niederschlage, indem sie denselben durch Schütteln mit 10-prozentiger, alkoholischer Kallalaage bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Das alkoholische Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt, worauf man vom Alkalicarbonat abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Citronellal in Aether aufnimmt.

Citral wird aus dem Filtrat vom Baryum-niederschlage durch Natronlauge abgeschieden. Man gewinnt dabei im Wesentlichen nur das Citral, welches in Form von labilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium in Lösung gegangen ist.

Behufs Prüfung des vorstehend erörterten Verfahrens sind die folgenden Versuche angestellt worden:

#### Versuch I.

5 g der reinen normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals, entsprechend 2.99 g Citral, wurden, fein gepulvert, möglichst schnell in 150 ccm Wasser gelöst und mit der Auflösung von 3 g Baryumchlorid ( $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) in 12 Theilen Wasser versetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, welcher, auf Thon getrocknet, 3.8 g wog. Nach der Formel  $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{C}=\text{O})_2\text{Ba}$  entspricht derselbe 1.9 g Citral. Die Ausfällung der Bisulfid-doppelverbindung des Citrals durch Baryumchlorid ist nicht vollständig; durch Natronlauge wurden aus der vom Baryum-niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem man die überschüssigen Baryumsalze durch Zusatz von Natriumsulfat entfernt hatte, noch 0.7 g Citral abgeschieden.

Es wurden mithin zurückgewonnen 1.9 g Citral in Form des obigen Baryumsalzes und 0.7 g freies Citral, zusammen 2.6 g. Der durch die Bildung von stabilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium bedingte Verlust beträgt nur  $2.99 - 2.6 = 0.39$  g. Gewöhnlich erleidet man grössere Verluste. Bei längerem Stehen der Lösung tritt immer Dissociation und in Folge davon vermehrte Bildung von stabilem, neben labilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium ein.

Aus dem oben erwähnten Baryumsalz ist das Citral nicht quantitativ zu regenerieren. Die Spaltung der Citralbaryumbisulfid-doppelverbindung kann durch Verreiben mit verdünnter Natronlauge bewerkstelligt werden.

12 g der nach der obigen Vorschrift bereiteten Citralbaryumbisulfid-doppelverbindung, welcher ca. 6 g Citral entsprechen, gaben dabei nur 3.5 g

Citral = 58 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das regenerirte Citral wurde durch Umwandlung in die bei 199—200° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphtocinchoinsäure als solches gekennzeichnet.

### Versuch II.

5 g der aus reinem Citronellal dargestellten normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung, welcher ca. 3 g Citronellal entsprechen, genau ebenso verarbeitet, wie es unter Versuch I für die normale Citralnatriumbisulfid-doppelverbindung beschrieben worden ist, gaben eine Fällung von 4.6 g Citronellalbaryumbisulfit, entsprechend 2.33 g Citronellal. Aus dem soeben erwähnten Niederschlage ist das Citronellal unter den von Flatau und Labbé angegebenen Bedingungen durch Spaltung mit alkoholischer Kalilauge zu 60—80 pCt. der theoretischen Ausbeute zu regeneriren.

Die Ausfällung des Citronellals als Citronellalbaryumbisulfit ist indessen ebenfalls nicht vollständig. So wurden z. B. bei Versuch II aus der vom Baryumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Versetzen mit Natronlauge noch 0.3 g Citronellal, identifizirt durch die bei 225° schmelzende Naphtocinchoinsäure, wiedergewonnen, welche von der nicht ausgefällten normalen Doppelverbindung dieses Aldehyds herrührten.

H. Labbé<sup>1)</sup> hat die aus dem Lemongrasöl dargestellte normale Natriumbisulfid-doppelverbindung der vorhandenen Aldehyde in Wasser gelöst, die Lösung mit Baryumchlorid gefällt, den erhaltenen Niederschlag mit alkoholischer Kalilauge zerlegt und den dadurch in Freiheit gesetzten Aldehyd als Citronellal angesprochen. Diese Folgerung ist falsch, wie Versuch I zeigt. Citronellal lässt sich in Gemischen von Citronellal und Citral mittels der Döbner'schen Probe nachweisen, wenn das Gemisch noch 10 pCt. Citronellal enthält<sup>2)</sup>. Um festzustellen, ob in der von Labbé für Citronellal gehaltenen Aldehydfraction wesentliche Mengen von diesem Aldehyd vorkommen, wurde der folgende Versuch angestellt:

### Versuch III.

50 g Lemongrasöl und 15 ccm Aether wurden mit der wässrigen Auflösung von 50 g festem Natriumbisulfit in 70 g Wasser unter Eiskühlung geschüttelt. Die nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte Masse wurde mit 200 g Wasser versetzt und weiter geschüttelt. Dabei wird ein Theil des vorhandenen Citrals als solches wieder abgespalten und vereinigt sich mit den nichtaldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls. Ein Theil des Citrals geht als normale Natriumbisulfid-doppelverbindung und ein anderer Theil als stabiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium in Lösung. Der grössere Theil des vorhandenen Citrals wird als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium gelöst. Etwa vorhandenes Citronellalnatriumbisulfit würde nach den vorliegenden Erfahrungen unter diesen Bedingungen zum grössten Theil ebenfalls unverändert in Lösung gehen.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 21, 22, 78.

<sup>2)</sup> Siehe diese Berichte 31, 3328.

Das abgeschiedene Oel, aus den nichtaldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls bestehend, erwies sich, entsprechend den vorstehenden Erläuterungen, noch citralhaltig. Das Gewicht des Oeles betrug 30 g.

Der aus der wässrigen Auflösung ausgefällte Baryum niederschlag wog 18 g. Derselbe sollte nach H. Labbé Citronellal enthalten. Mit alkoholischer Kalilauge zerlegt, lieferte er nur 2.8 g eines Aldehyds, welcher sich bei der Prüfung mittels der D bner'schen Probe auf dem diese Berichte 31, 3328 angegebenen Wege als Citral erwies.

Da die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citronellals sich in Berührung mit Wasser ebenfalls zum Theil unter Rückbildung von Citronellal dissociirt, wurden die oben erw h uten 30 g Oel, welche von Aldehyden ausser Citral auch noch etwas Citronellal enthalten könnten, nochmals derselben Behandlung unterworfen. Wiederum wurde aus der abgeschiedenen und in Wasser wieder gelösten, normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung ein Baryum niederschlag erhalten. In dem daraus abgespaltenen Aldehyd konnte mittels der Doebner'schen Probe ebenso wenig wie in dem aus dem ersten Baryum niederschlage dargestellten Aldehyd Citronellal nachgewiesen werden.

Auf dem von Flatau und Labbé empfohlenen Wege war mit hin, wie sich voraussehen liess, im Lemongrasöl Citronellal nicht aufzufinden.

Am Schluss der Abhandlung über die Hydrosulfons ureabk mmlinge des Zimmtaldehyds, Citronellals und Citrals habe ich<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass das verschiedene Verhalten von Citral und Citronellal gegen eine Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat sich wahrscheinlich zu der Trennung beider Aldehyde von einander verwerthen lasse, dass das betreffende Verfahren aber noch der weiteren Ausarbeitung bedürfe. Die zu dem Ende angestellten Versuche haben die erwähnte Voraussetzung im vollen Umfange bestätigt.

#### Trennung des Citrals vom Citronellal durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat.

Bei der Ausführung dieser Trennung kommt das nachstehende Verhalten von Citral und Citronellal gegen wässrige Auflösungen von Natriumbisulfit und Natriumsulfit ohne und mit Zusatz einer Säure oder eines sauren Salzes in Betracht.

1. Bei dem Schütteln einer wässrigen Lösung von Natriumbisulfit mit Citral entsteht bei niedriger Temperatur immer zuerst die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals,  $C_9H_{15}\cdot CH<\frac{OH}{SO_3Na}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3339.

2. Bei dem Schütteln von Citral mit einer Lösung von Natriumbisulfit, welche Natriumsulfit enthält, bildet sich ebenfalls zuerst vorwiegend die normale Doppelverbindung.

Die wässrige Lösung der reinen Doppelverbindung reagirt neutral. Wenn man durch Schütteln mit überschüssigem Citral die gesamte Menge des in der obigen Lösung vorhandenen Natriumbisulfits als Citralnatriumbisulfit bindet, so zeigt die Flüssigkeit eine von dem vorhandenen Natriumsulfit herrührende, deutlich alkalische Reaction.

3. Dieses Verhalten ist indessen dem Citral nicht allein eigen-thümlich. Ein anderer Aldehyd, z. B. Benzaldehyd, mit der Auflösung eines Gemisches aus Natriumbisulfit und Natriumsulfit geschüttelt, ruft dieselben Erscheinungen hervor.

4. Bemerkenswerth ist, dass von den bisher untersuchten ungesättigten Aldehyden nur Citral mit Natriumsulfit allein unter Abspaltung von Natriumhydrat und Bildung eines löslichen hydro-sulfonsauren Salzes reagirt. Diese Reaction kommt bald zum Stillstand, da das entstandene hydro-sulfonsaure Salz durch überschüssige Alkalilauge wieder gespalten wird. Die Rothfärbung einer mit Phenolphthalein versetzten Lösung von Natriumsulfit lässt sich durch Hinzufügen eines Tropfens einer Säure aufheben. Ist aber Alkalihydrat zugegen, so verschwindet die Rothfärbung der Lösung erst nach völliger Neutralisirung des Alkalihydrats. Die Anwesenheit von Citral in einem ätherischen Oele kann man daran erkennen, dass beim Schütteln desselben mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit durch Phenolphthalein Abspaltung von Alkalihydrat angezeigt wird.

5. Citral, mit einer wässrigen, sauer reagirenden Auflösung von überschüssigem Natriumbisulfit gelinde erwärmt, geht nahezu quantitativ in stabiles, durch Natronlauge nicht spaltbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium über.

6. Wenn eine Auflösung von Natriumbisulfit und Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur auf Citral wirkt, so entsteht zuerst die schwer lösliche, normale Natriumbisulfid-doppelverbindung, welche, so lange die Flüssigkeit von nicht gebundenem Natriumbisulfit noch sauer reagirt, zum kleinen Theil als solche, zum Theil als stabiles und zum Theil als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Salz allmählich in Lösung geht. Sobald die Reaction alkalisch wird, entsteht nur noch labiles, durch Natronlauge spaltbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium.

7. Citral wird selbst von einer stark verdünnten, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit noch quantitativ als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium aufgenommen und aus dieser Lösung auf Zusatz von Natronlauge wieder vollständig abgeschieden.

8. Citronellal wird durch Natriumbisulfit, welches überschüssige schweflige Säure enthält, weitgehend zersetzt<sup>1)</sup>.

9. Citronellal wird durch eine von überschüssiger schwefliger Säure freie Lösung von Natriumbisulfit, ebenso wie von einer Auflösung, welche Natriumsulfit neben Natriumbisulfit enthält, zunächst immer in die normale, schwer lösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung,  $C_9H_{17} \cdot CH < \text{SO}_3 \text{Na}^{\text{OH}}$ , übergeführt.

10. Sobald, namentlich bei etwas höherer Temperatur, ein Ueberschuss von Natriumbisulfit auf freies Citronellal oder die normale Doppelverbindung dieses Aldehyds wirkt, entsteht das in Wasser lösliche, durch Natronlauge nicht mehr spaltbare Dihydrosulfonsäure-derivat des Citronellals von der Formel  $C_9H_{18}(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot CH < \text{SO}_3 \text{Na}^{\text{OH}}$ <sup>2)</sup>.

11. Dieselbe Verbindung bzw. das durch Natronlauge ebenfalls nicht zerlegbare Hydrosulfonsäure-derivat von der Formel  $C_9H_{18}(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot \text{COH}$  bildet sich, wenn man Citronellal mit einer Lösung von Natriumsulfit schüttelt und ausreichend lange Kohlensäure einleitet, bzw. allmählich eine andere Säure in genügender Menge hinzufügt.

#### Versuch.

15.5 g reines Citronellal wurden auf eine Lösung von 7.5 g Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) in 300 ccm Wasser geschieitet und im Rührapparat bei Zimmertemperatur mit einem starken Kohlensäurestrom behandelt. Die anfangs ausgeschiedene Doppelverbindung löste sich allmählich, und nach Verlauf von 6 Stunden war eine klare Flüssigkeit entstanden. Aus derselben wurde weder durch Soda, noch durch Natronlauge Citronellal abgeschieden.

12. Citronellal wird bei dem Schütteln mit einer genügend concentrirten Lösung von Natriumsulfit in Wasser, welcher man eine ausreichende Menge von Natriumbicarbonat hinzugefügt hat, quantitativ in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung übergeführt. Diese Umwandlung geschieht z. B., wenn man auf 1 Theil Citronellal eine mit 0.75 Theilen Natriumbicarbonat versetzte Auflösung von 3.5 Theilen Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) in 10 Theilen Wasser anwendet.

#### Versuch.

Aus 20 Theilen reinen Citronellals wurden 3:3 Theile an Stelle von 33.5 Theilen der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung gewonnen. Diese ist in Methylalkohol löslich und daraus unizukristallisiert. Durch Auflösen in Methylalkohol kann man feststellen, dass der normalen Doppelverbindung Natriumbicarbonat u. s. f. nicht mehr beigemengt ist.

13. Wenn man bei dem Schütteln von Citronellal mit einer concentrirten Auflösung von Natriumsulfit einen grossen Ueberschuss von Natriumbicarbonat hinzusetzt, so wird zwar ein grosser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3306.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2308.

Theil des Citronellals in die normale Doppelverbindung umgewandelt, gewisse Antheile dieses Aldehyds gehen aber auch in das durch Natronlauge nicht zerlegbare Hydrosulfonsäurederivat über.

#### Versuch.

45.5 g reines Citronellal mit der Auflösung von 180 g Natriumsulfit in 800 g Wasser unter Zusatz von 100 g Natriumbicarbonat 12 Stunden geschüttelt, wurden vollständig gebunden. Aus der abgeschiedenen Doppelverbindung wurden durch Soda 37 g = 81.3 pCt. der theoretischen Ausbeute an Citronellal regeneriert. 8.5 g Citronellal waren in das leicht lösliche citronellalhydrosulfonsaure Natrium übergegangen. Dieses wurde durch Eindampfen der Lösung und Ausziehen des natriumcarbonathaltigen Rückstandes mit Methylalkohol und abermaliges Eindampfen als amorphe, spröde, in Wasser und Methylalkohol leicht lösliche Masse gewonnen, aus welcher weder Soda noch Natronlauge Citronellal abschied.

14. Citronellal wird aus der reinen, aus Methylalkohol umkristallisierten Natriumbisulfatdoppelverbindung bei der Spaltung mit Natriumcarbonat nahezu quantitativ wiedergewonnen.

#### Versuch.

20 g der reinen Doppelverbindung lieferten bei der Zerlegung mit Soda 11 g Citronellal, während die Theorie 11.9 g verlangt.

Die Eigenschaften des aus der umkristallisierten Doppelverbindung abgeschiedenen Citronellals stelle ich im Folgenden den im Jahre 1896<sup>1)</sup> für diesen Aldehyd festgestellten Eigenschaften gegenüber:

Citronellal	neuerdings untersucht	früher von Tie- mann und Schmidt unter- sucht.
<b>Siedepunkt<sup>2)</sup>:</b>		
a) unter Atmosphärendruck . . . . .	203 – 204°	205 – 208°
b) unter 20 mm Druck . . . . .	—	103 – 105°
c) unter 14 mm Druck . . . . .	89 – 91°	—
Volumengewicht bei 17.5° . . . . .	0.8554	0.8538
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.4461	1.4481
Molekularrefraction gefunden . . . . .	48.00	48.29
» Ber. für $C_{10}H_{18}O$ . . . . .	47.92	47.92

15. Citronellal wird von einer verdünnten Auflösung von Natriumsulfit ( $Na_2SO_3 + 7H_2O$ ), z. B. einer Auflösung in der zehnfachen Menge Wassers, auch nach Zusatz überschüssigen Natriumbicarbonats nicht angegriffen, während Citral unter diesen Bedingungen als labiles, citraldihydrosulfonsaures Natrium völlig in Lösung geht.

<sup>1)</sup> F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 29, 905.

<sup>2)</sup> Der korrigierte Siedepunkt ist etwas höher. Alle in der Terpengruppe von mir bislang ausgeführten Siedepunktsbestimmungen sind zwar mit Normalthermometern, aber nicht mit Thermometern ganz im Dampf gemacht worden, also unkorrigirt.

## Versuch I.

Ein Gemisch aus 10 g Citral und 10 g Citronellal wurde mit der Lösung von 70 g Natriumsulfit in 700 g Wasser und 25 g Natriumbicarbonat sechs Stunden geschüttelt.

Aether entzog dem Gemisch 9.8 g Citronellal vom Siedepunkt 203° unter Atmosphärendruck, welches, mit einer concentrirten Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat geschüttelt, alsbald in die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citronellals überging.

Aus der wässrigen Lösung wurden durch Natronlauge 9.7 g reines Citral vom Siedepunkt 114.5° bei 17 mm abgeschieden.

## Versuch II.

Hr. Dr. Kürsten hat die Güte gehabt, die sub 15 erläuterte Treunungsmethode im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig zu wiederholen und aus einem künstlich bereiteten Gemisch von 95 Theilen Citral und 5 Theilen Citronellal auf diesem Wege 4.8 Theile Citronellal wieder-gewonnen.

16. Die Trennung des Citrals vom Citronellal kann man auch in der Weise bewirken, dass man das Gemisch mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat schüttelt. Unter diesen Umständen wird Citronellal in die sich ausscheidende normale Natriumbisulfid-doppelverbindung übergeführt, während Citral als citraldihydrodisulfonsaures Natrium in Lösung geht.

## Versuch I.

Ein Gemisch aus 10 g Citral und 10 g Citronellal wurde mit der Auflösung von 105 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 60 g  $\text{NaHCO}_3$  in 600 g Wasser 6 Stunden geschüttelt. Die abgeschiedene Natriumbisulfid-doppelverbindung wog 15 g, entsprechend 9 g Citronellal, und zeigte also 90 pCt. von dem vorhandenen Citronellal an. Der bei der Zersetzung der Doppelverbindung erhaltene Aldehyd erwies sich als reines Citronellal.

Aus der wässrigen Lösung wurden auf Zusatz von Natronlauge 9.8 g Citral zurückgewonnen, entsprechend 98 pCt. der theoretischen Ausbeute.

## Versuch II.

Ein Gemisch aus 40 g Citral und 10 g Citronellal wurde mit der Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 125 g  $\text{NaHCO}_3$  in 1800 g Wasser 6 Stunden geschüttelt. Die ausgeschiedene Doppelverbindung wog 14 g, entsprechend 8.4 g oder 84 pCt. des vorhandenen Citronellals. Aus dem klaren Filtrat schied Natronlauge 38 g entsprechend 95 pCt des zum Versuch angewandten Citrals ab.

17. Wenn man ein citronellalarmes Gemisch von Citral und Citronellal mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat schüttelt und von den soeben erwähnten Salzen eine den vorhandenen Aldehyden äquivalente Menge oder nur wenig mehr anwendet, so treten diese Salze zuerst mit Citral unter Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium und Natriumcarbonat in Reaction. Die wässrige Lösung verliert in Folge dessen die Eigenschaft, Citronellal in

seine normale Natriumbisulfid-doppelverbindung umzuwandeln. Citronellal bleibt ungelöst und kann dem Reactionsgemisch durch Aether entzogen werden. Schüttelt man den Aetherrückstand aber mit einer concentrirten Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat, so wird das darin vorhandene Citronellal in die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung umgewandelt. Da diese von Salzlösungen schwieriger als von Wasser aufgenommen wird, wendet man zu dem zweiten Schütteln eine Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat an, welche einen Ueberschuss von Natriumsulfit enthält.

Man kann das soeben geschilderte Verhalten dazu benutzen, um im rohen Citral geringe Mengen von Citronellal nachzuweisen.

#### Versuch I.

Ein Gemisch aus 99 g Citral und 1 g Citronellal wurde mit der Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  in 1 L Wasser, welcher man 125 g  $\text{NaHCO}_3$  hinzugefügt hatte, 6 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit war das Citral als citraldihydrodisulfonsaures Natrium in Lösung gegangen. Darauf schwamm das unangegriffene Citronellal in Form von Oeltröpfchen. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand mit ca. 30 ccm einer filtrirten Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 62.5 g  $\text{NaHCO}_3$  in 1 L Wasser geschüttelt. Dabei schieden sich statt der berechneten 1.5 g des Citronellal-natriumbisulfits 1.1 g dieser Doppelverbindung, also ca. 73 pCt. der berechneten Menge ab. Die Reinheit des daraus abgespaltenen Citronellals ergab sich aus der leicht zu bewirkenden Umwandlung desselben in die bei 225° schmelzende Citronellyl- $\beta$ -naphtocinconinsäure.

#### Versuch II.

(Nachweis von Citronellal im Lemongrasöl.)

Unter den sub 17 erläuterten Bedingungen lässt sich Citronellal auch im Lemongrasöl auffinden. Man trennt daraus durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit unter Zusatz von Natriumbicarbonat das Citral als in Wasser lösliches, labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium ab und schüttelt sodann die von Citral befreiten Bestandtheile des Lemongrasöls mit dem zehnfachen Volum einer filtrirten Auflösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 62.5 g  $\text{NaHCO}_3$  in 1 L Wasser. Ist Citronellal vorhanden, so scheidet sich dasselbe als normales Citronellalnatriumbisulfit ab. Auf diesem Wege wurden aus den citralfreien Rückständen von 300 g Lemongrasöl 0.2 g des normalen Citronellalnatriumbisulfits, entsprechend 0.12 g Citronellal, gewonnen.

Citronellal findet sich demnach, wie ich übrigens in Gemeinschaft mit R. Schmidt<sup>1)</sup> auf anderem Wege bereits dargethan habe, in kleinen Mengen im Lemongrasöl vor. Der Citronellalgehalt des Lemongrasöls dürfte in der Regel nur Bruchtheile eines Procentes betragen. Auch citronellalfreies Lemongrasöl scheint vorzukommen, da die obige Probe nicht immer positive Ergebnisse geliefert hat.

Um genauer zu erforschen, in wie weit die aus den citralfreien Rückständen des Lemongrasöls auf obige Weise gewonnene normale Natrium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 918.

bisulfitdoppelverbindung des Citronellals einen Rückschluss auf die im Lemongrasöl vorhandene Menge des Citronellals gestattet, wurden diese Rückstände durch wiederholtes Schütteln mit einer filtrirten Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 62.5 g  $\text{NaHCO}_3$  in 1 L Wasser vollständig von Citronellal befreit, alsdann mit bestimmten Mengen reinen Citronellals versetzt und dieses durch Schütteln mit der soeben erwähnten Lösung wieder isolirt.

Die citral- und citronellal-freien Rückstände aus 200 g Lemongrasöl wurden mit 2 g reinem Citronellal gemischt.

Durch Schütteln mit dem zehnfachen Volum der obigen filtrirten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat wurden daraus 0.6 g statt 3.2 g des normalen Citronellalnatriumbisulfits, also nicht ganz ein Fünftel der berechneten Menge zurückgewonnen. Legt man dieses Verhältniss der Berechnung zu Grunde, so entsprechen die aus 300 g Lemongrasöl in Form der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung isolirten 0.12 g Citronellal einem wirklichen Citronellalgehalt von 0.6 g.

Das untersuchte Lemongrasöl würde demnach 0.2 pCt. Citronellal enthalten.

### Versuch III.

Nachdem auf die beschriebene Weise der Citronellalgehalt des untersuchten Lemongrasöls festgestellt war, wurde versucht, in wieweit Citronellal aus einem künstlich hergestellten Gemisch des betreffenden Lemongrasöls mit reinem Citronellal zurückzugewinnen ist.

Aus einem Gemisch von 95 g dieses Lemongrasöls und 5 g Citronellal wurde durch Schütteln mit einer Auflösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  in 1 L Wasser unter Zusatz von 125 g  $\text{NaHCO}_3$  auf dem mehrfach beschriebenen Wege 67 g reines Citral und 31.5 g eines citralfreien Rückstandes erhalten. Dieser lieferte bei wiederholtem Schütteln mit dem zehnfachen Volum einer filtrirten Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 62.5 g  $\text{NaHCO}_3$  in 1 L Wasser 7.6 g Citronellalnatriumbisulfit, entsprechend 4.6 g = 92 pCt. des zum Versuch angewandten Citronellals.

Allerdings erleidet man bei der Abspaltung des Citronellals aus der rohen Doppelverbindung weitere Verluste. Das abgespaltene Citronellal war jedoch nahezu rein und wurde als solches durch Umwandlung in die bei  $225^\circ$  schmelzende Citronellyl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure gekennzeichnet.

Bei der Isolirung der aus den citralfreien Rückständen des Lemongrasöls dargestellten kleinen Mengen der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals muss man vorsichtig verfahren. Die abgeschiedene Doppelverbindung ist auf einem Filter abzusaugen und sodann auf einer porösen Thonplatte auszubreiten. Sie dissociirt sich sofort, wenn man sie mit Aether wäscht, so lange ihr Wasser noch anhaftet, wodurch erhebliche Verluste entstehen können. Die auf dem angegebenen Wege ausreichend getrocknete Doppelverbindung lässt sich dagegen ohne Schwierigkeit durch Waschen mit Aether von allen anhaftenden, organischen Verunreinigungen befreien.

## Versuch IV.

(Nachweis von Citronellal im Citronenöl.)

Das sub 17 erläuterte Verfahren lässt sich auch verwenden, um Citronenöl auf Citronellal zu prüfen. Nach den hier angestellten Versuchen ist der Citronellalgehalt des Citronenöls in der Regel nur gering. Es empfiehlt sich daher, durch fractionirte Destillation die höher siedenden Anteile des Citronenöls, in welchem Citronellal vorkommen kann, zu isoliren, bevor man die Probe anstellt.

Die aus etwa einem halben Kilo Citronenöl erhaltene hochsiedende Fraction wurde durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat von Citral befreit und alsdann zweimal mit dem zehnfachen Volum einer Lösung von  $350\text{ g Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{ H}_2\text{O}$  und  $60\text{ g NaHCO}_3$  in 1 L Wasser geschüttelt.

Dabei schieden sich 0.7 g des Citronellalnatriumbisulfits, entsprechend 0.41 g Citronellal, ab. Das aus der Doppelverbindung abgespaltene Citronellal zeigte, der Dübner'schen Probe unterworfen, das bekannte Verhalten des Citronellals.

Der Citronellalgehalt des Citronenöls, aus welchem die von uns untersuchte Fraction ausgesiedet worden ist, lässt sich auf etwa 0.4 pCt. unter der Voraussetzung schätzen, dass den nicht aldehydischen Bestandtheilen des Citronenöls, ebenso wie den von Citral befreiten Rückständen des Lemongrasöls auf dem vorstehend beschriebenen Wege nur etwa ein Fünftel des darin tatsächlich vorhandenen Citronellals zu entziehen ist.

Zur quantitativen Trennung des Citrals vom Citronellal bieten sich mithin die folgenden Wege dar:

1. Man kann dem Gemisch durch Schütteln mit einer ausreichend verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat das Citral entziehen. Siehe die sub 15 angeführten Versuchsbedingungen.

2. Man kann durch Behandeln des Gemisches mit einer concentrirteren, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit das darin vorhandene Citral in labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium und Citronellal in die in Salzlösungen nahezu unlösliche, normale Natriumbisulfid-doppelverbindung umwandeln. Siehe die sub 16 angeführten Versuchsbedingungen.

3. Man kann das Gemisch unter Einleiten von Kohlensäure mit einer Lösung von Natriumsulfit schütteln; dabei geht Citral als labiles, durch Alkalilauge zerlegbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium, und Citronellal als stabiles, durch Alkalilauge nicht spaltbares, citronellal-hydrosulfonsaures Natrium in Lösung. Die Menge des Citronellals ist im letzteren Falle nicht direct zu bestimmen, sondern ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht des zum Versuch angewandten Aldehydgemisches und dem Gewicht des durch Natronlauge abgeschiedenen Citrals.

4. Einem Gemisch aus Terpenen, Terpenalkoholen, Citral und Citronellal kann das Citral durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{ H}_2\text{O}$ ) in der zehnfachen Menge Wasser

nach Zusatz einer ausreichenden Menge von Natriumbicarbonat entzogen werden. Schüttelt man das vom Citral befreite Gemisch mit der Lösung von 350 g Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) und 62.5 g Natriumbicarbonat in 1 L Wasser, so wird das Citronellal in der Form von normalem Citronellalnatriumbisulfat abgeschieden.

Kleine Mengen von Citronellal (Bruchtheile eines Procentes, auf das untersuchte Oel berechnet) bleiben dabei in den nicht aldehydischen Bestandtheilen zurück.

**Trennung des Citrals, Citronellals und Methylheptenons von einander.**

Einem Gemisch aus Citral, Citronellal und Methylheptenon kann man das Citral durch Schütteln mit der Lösung von Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) in der 10-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat entziehen. Aus dem zurückbleibenden Gemisch von Citronellal und Methylheptenon kann man das Citronellal durch Schütteln mit einer filtrirten Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  und 62.5 g  $\text{NaHCO}_3$  in 1 L Wasser als normales Citronellalnatriumbisulfat abtrennen. Das Methylheptenon, welches unter diesen Umständen nicht angegriffen wird, kann man ausäthern. Diese Trennungen lassen sich auch durchführen, wenn Citral, Citronellal und Methylheptenon mit Terpenalkoholen und Terpenen gemischt sind. In diesem Falle bleibt Methylheptenon, gemischt mit Terpenen und Terpenalkoholen, zurück. Methylheptenon kann aus diesem Gemisch durch Schütteln mit einer durch Eis gekühlten Lösung von käuflichem Natriumbisulfat in  $1\frac{1}{2}$  Theilen Wasser als krystallisierte Natriumbisulftdoppelverbindung abgetrennt, daraus durch Soda in Freiheit gesetzt und durch Umwandlung in das bei  $136 - 138^\circ$  schmelzende Semicarbazon nachgewiesen werden.

Bei der Ausarbeitung der beschriebenen Trennungsmethoden habe ich mich der thatkräftigen Unterstützung der HHrn. DDrn. J. Marwedel und H. Tigges zu erfreuen gehabt, welchen ich dafür auch an dieser Stelle verbindlich danke.