

86. Heinrich Bohnsack: Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle, III. Mittel.: Über sauerstoffhaltige Bestandteile des Citronellöls-Java.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen am 12. März 1943.)

In vorliegender Arbeit wurden wie beim Geraniumöl-Réunion¹⁾ die Vorläufe des Citronellöls-Java genau untersucht.

An Alkoholen, Aldehyden und Ketonen sind nach Gildemeister²⁾ im Citronellöl-Ceylon bisher gefunden worden: Methylheptenon, Citronellal, *l*-Borneol, ein linaloolartig riechender Körper, Nerol, Geraniol, *d*-Citronellol, Thujylalkohol (?) und Farnesol. Später finden sich in der Literatur keine Angaben mehr. Im Citronellöl-Java wurden gefunden: Citronellal, Citral, Geraniol, *d*-Citronellol, ein tertiärer Sesquiterpenalkohol und Citronelloxyd. Glichitsch³⁾ fand Elemol und einen anderen Sesquiterpenalkohol, Takens⁴⁾ Vanillin, Dupont und Iabaune⁵⁾ erwähnen Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd, deren Nachweis sie jedoch nicht erbrachten. Doll und Nerdel⁶⁾ untersuchten eingehend Elemol. Plattner und Markus⁷⁾ isolierten ein Cadinol vom Schmp. 72°.

I) Alkohole.

Es standen 52 kg Vorlauföl vom Sdp.₈ bis 55° aus 2400 kg Citronellöl-Java zur Verfügung. Im Destillationswasser konnte Diacetyl nachgewiesen werden. Aus 25 kg des Vorlauföles wurden die Alkohole nach der Boratmethode isoliert. Sie gaben 3 Fraktionen, von denen nur die erste vom Sdp.₁₅ etwa 45—80° untersucht wurde. Die zweite roch nach Borneol und Menthol, die dritte nach Geraniol und Citronellol.

Aus der Fraktion Sdp.₁₅ 45—80° wurden nach Reinigung über die Phthal-ester als einheitlich siedende Fraktionen Isobutyl- und Isoamylalkohol erhalten, ferner als Hauptanteil ein ungesättigtes und geruchlich an Hexen-(3)-ol-(1) erinnerndes Gemisch, das bei der Permanganat-Oxydation Oxalsäure, Propionsäure und eine Säure vom Sdp.₁₂ 91—93°, deren Amid den Schmp. 113—115° besaß, lieferte. Außerdem wurde ein gesättigter linksdrehender Alkohol vom Sdp.₁₀ 52—54° erhalten, der durch Permanganat-Oxydation in eine Säure vom Sdp.₁₂ 94—95° überging, deren Amid bei 114 bis 116° schmolz und sich mit obigem Amid identisch erwies.

¶ Durch Bromierung des Alkoholgemischs nach der Vorschrift für die niedrigen Alkohole des Geraniumöls-Réunion¹⁾ wurde der Gehalt zu 44% C₈H₁₂O errechnet. Abspaltung von 2HBr aus dem Bromierungsprodukt mit KOH ergab Hexin-(3)-ol-(1), und dieses durch Hydrierung *n*-Hexanol-(1), wodurch die Gegenwart von Hexen-(3)-ol-(1) nachgewiesen wurde.

Der Vorlauf des Bromierungsproduktes enthielt den gleichen gesättigten, linksdrehenden Alkohol (C₈H₁₄O), der auch durch kalte Permanganat-Oxydation des Alkoholgemisches (s. o.) isoliert worden war. Sein α -Naphthylurethan schmolz bei 97—98°.

Die Permanganat-Oxydation lieferte eine Säure vom Sdp.₁₁ 91—93° (Amid, Schmp. 115—117°). Alle drei erwähnten Amide waren identisch

¹⁾ Bohnsack, B. **74**, 1575 [1941].

²⁾ Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1929, Bd. II, S. 344 u. 365.

³⁾ Ber. Schimmel & Co. **1927** I, 21.

⁴⁾ Riechstoffind. u. Kosmet. **3**, 210 [1928] (C. **1929** I, 949).

⁵⁾ Ber. Roure-Bertrand Fils **1912** (April), 8.

⁶⁾ Ber. Schimmel & Co. **1940**, 46 (C. **1940** II, 3038).

⁷⁾ Helv. chim. Acta **25**, 1674 [1942].

und gaben zusammen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 116—118° (Amid einer Säure $C_6H_{10}O_2$). Der dieser Säure zugrunde liegende Alkohol war ein primäres *l*-Hexanol. Sdp. 154—156°; Sdp.₁₀ 52—54°; d_{15}^{20} 0.8270; $[\alpha]_D^{20}$ etwa -2° ; α -Naphthylurethan: Schmp. 97—98°.

Physikalische Daten der drei theoretisch möglichen und in der Literatur beschriebenen primären, aktiven Hexanole:

	Sdp.	Dichte	$[\alpha]_D$	α -Naphthylurethan
1) <i>d</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	154°	d_{15}^{20} 0.829	$[\alpha]_D^{20} + 8.2^{\circ}$	—
<i>d</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (aus Geraniumöl-Réunion)	154°; 52—54°/9 mm	d_{15}^{20} 0.826	$[\alpha]_D^{20}$ etwa $+ 2.40^{\circ}$	38—40° ⁸⁾
<i>i</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ synth.	154°; 51—52,5°/8 mm	d_{15}^{20} 0.827	$[\alpha]_D \pm 0$	40—41° ⁹⁾
<i>l</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	150—155°	—	$[\alpha]_D^{20} - 3.20^{\circ}$	—
2) <i>d</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$	147—148°	d_4^{15} 0.8298	—	—
<i>l</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$	147°	—	$[\alpha]_D^{20} - 1.2^{\circ}$	—
3) $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$	144—145°	$d_4^{20.5}$ 0.8297	—	—

und der entsprechenden aktiven Säuren $C_6H_{10}O_2$:

	Sdp.	Dichte	$[\alpha]_D$	Amid Schmp.
1a) <i>d</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	196—198°	d_{15}^{20} 0.930	$[\alpha]_D^{20} + 8.92^{\circ}$	124°
<i>d</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (aus Geraniumöl-Réunion)	92—93°/10 mm	d_{15}^{20} 0.932	—	123.5—124°
<i>i</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ synth.	91—92°/10 mm	d_{15}^{20} 0.9305	$[\alpha]_D \pm 0$	124—125°
<i>l</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	195—196°	—	$[\alpha]_D^{17} - 8.98^{\circ}$	—
2a) <i>d</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$	193°	d_{15}^{20} 0.9279	$[\alpha]_D^{20} + 5.6^{\circ}$	78°
<i>l</i> - $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$	83—84°/4 mm	—	$[\alpha]_D - 7.7^{\circ}$	—
3) $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$	189—191°	d_{15}^{20} 0.928	—	129°

Die physikalischen Daten des gefundenen primären *l*-Hexanols stimmen etwa mit denen der 3-Methyl-pentanol-(1) überein.

Die beiden anderen aktiven primären Hexanole siedend 8° bzw. 10° niedriger. Außerdem liegt der Schmelzpunkt des Amids der Säure 2a bei 78°. Über das *l*-3-Methyl-pentanol-(1) ist in der Literatur sehr wenig bekannt. Es ist von Viebel und Bach¹⁰⁾ aus 1-Brom-2-methyl-butan über die Grignard-Verbindung mit Trioxymethylen synthetisiert (Sdp. 150—155°), mit Acetobromglucose in das 3-Methyl-pentanol-(1)- β -glucosid übergeführt und darauf mit Emulsin in die optisch aktiven Alkohole zerlegt (*l*-3-Methyl-pentanol-(1) $[\alpha]_D - 0.5^{\circ}$) worden. Levene und Rothen¹¹⁾ geben $[\alpha]_D^{20}$ mit -3.20° an. Weitere Angaben liegen nicht vor.

Krystallisierte Derivate sind weder bei den primären *l*-Hexanolen noch bei den entsprechenden linksdrehenden Säuren bekannt.

Das Amid der durch Oxydation erhaltenen linksdrehenden Säure (Schmp. 116—118°) gab mit denen der *d*- und *inakt.* 3-Methyl-pentansäuren-(1) (Schmp. 123.5—124° bzw. 124—125°) keine Schmelzpunktserniedrigungen.

⁸⁾ Vergl. I. Mittel. B. 74, 1579 [1941]. Der Schmelzpunkt konnte von 28—29° auf 38—40° gesteigert werden.

⁹⁾ Der Schmelzpunkt des α -Naphthylurethans vom synth. *inakt.* 3-Methyl-pentanol-(1) (vergl. B. 74, 1583 [1941]), der noch ausstand, wurde bei 40—41° gefunden. Beide Schmelzpunkte lassen sich vielleicht noch erhöhen.

¹⁰⁾ C. 1932 II, 2469; 1940 I, 853.

¹¹⁾ C. 1937 I, 1658.

Die Schmelzpunkte der α -Naphthylurethane (vom *d*- und *inakt.* 3-Methylpentanol-(1) 38—40° bzw. 40—41° gegen 97—98° vom gefundenen primären *l*-Hexanol) sind nicht in Einklang zu bringen; es sei denn, daß die beiden ersten α -Naphthylurethane nicht ganz rein vorgelegen haben. Der Mischschmelzpunkt aller drei α -Naphthylurethane, der allerdings bei so großen Schmelzpunktsunterschieden keinen Rückschluß gestattet, lag bei 40—58°.

Über einen ähnlichen Fall berichten Schinz und Seidel¹²⁾ bei den Anthrachinon- β -carbonestern vom natürl. und synth. Lavandulol, deren Schmelzpunkte (62—63° und 99—100°) um 37° differieren.

Obwohl das isolierte Hexanol-(1) wie auch die daraus durch Oxydation erhaltene Säure linksdrehend sind, wurden in der Annahme, daß die optische Drehung durch eine Beimischung verursacht wird, noch die übrigen fünf primären inaktiven Hexanole und *n*-Pentanol-(1) bzw. ihre entsprechenden Säuren zum Vergleich herangezogen:

	Sdp.	α -Naphthylurethan-Schmp.	Sdp. der entsprechenden Säuren	Amid-Schmp.
4) $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	157°; 57°/9 mm	60—61°	101°/16 mm	100°
5) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	152—153°	—	96°/15 mm	119°
6) $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	139—143°	—	90—91°/ 13 mm	110—111°
7) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	135—138°	—	85°/13 mm	103—105°
8) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	—	—	185—190°	132°
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (<i>n</i> -Pentanol-(1))	52°/16 mm; 43°/9 mm	67—68°	86—88°/ 15 mm	104—105°

Der Alkohol bzw. Säure 4 fallen aus, da die Schmelzpunkte der Derivate zu niedrig liegen. Das 4-Methylpentanol-(1) kommt nicht in Frage, da das entsprechende Säureamid vom Schmp. 119° mit dem erhaltenen vom Schmp. 116—118° eine Schmelzpunktserniedrigung auf 105—110° gab. Das Säureamid von 6 mit dem Schmp. 110 bis 111° gab mit dem erhaltenen vom Schmp. 116—118° eine Schmelzpunktserniedrigung unter 90°. Bei 7 und 8 haben die Alkohole schon zu niedrige Siedepunkte. Das Amid von 7 fällt ebenfalls aus. Ebenso kommt auch das α -Naphthylurethan vom *n*-Pentanol-(1) und das *n*-Valeriansäureamid nicht in Betracht.

Von allen acht theoretisch möglichen aktiven wie inaktiven primären Hexanolen, die zum Vergleich herangezogen sind, kommt daher trotz der bisher ungeklärten Differenz bei den Schmelzpunkten der α -Naphthylurethane nur das *l*-3-Methylpentanol-(1) in Frage.

In einer Fraktion vom Sdp.₁₂ 60—67° konnte nach Entfernung der ungesättigten Anteile durch Schütteln mit kalter Permanganatlösung *n*-Hexanol-(1) nachgewiesen werden.

An niedrig siedenden Alkoholen wurden somit im Citronellöl-Java gefunden: Isobutyl-, Isoamylalkohol, Hexen-(3)-ol-(1), *n*-Hexanol-(1) und ein bisher noch unbekanntes primäres *l*-Hexanol (*l*-3-Methylpentanol-(1)?).

¹²⁾ Helv. chim. Acta 25, 1576 [1942].

Das Hexen-(3)-ol-(1) wurde zuerst von Walbaum im Pfefferminzöl¹³⁾ nachgewiesen. Van Romburgh¹⁴⁾ und Takei¹⁵⁾ fanden es im ätherischen Öl des schwarzen Tees. Neuerdings berichten Naves und Grampoloff¹⁶⁾ über sein wahrscheinliches Vorhandensein im italienischen Jasminöl. Ich selbst konnte es im Geraniumöl-Réunion¹⁾, im Himbeerfruchtöl¹⁷⁾ und jetzt im Citronellöl-Java feststellen, so daß anzunehmen ist, daß es noch öfter in ätherischen Ölen angetroffen wird.

II) Aldehyde und Ketone.

Beim Abdestillieren des Öles aus den Boraten (s. o.) wurden scharf riechende Aldehyde oder Ketone mit fortgesaugt.

Um diese zu isolieren, wurde die andere Hälfte des Vorlauföles (27 kg) mit Bisulfitlauge geschüttelt. Aus der festen Bisulfitverbindung konnten Methylheptenon und Citronellal isoliert werden. Die Bisulfitlauge lieferte nach ihrer Aufarbeitung das scharf riechende Öl, in dessen Vorlauf Isovaleraldehyd (Schmp. des Semicarbazons 119—120°), in dessen übrigen Fraktionen (Sdp.₁₇ 40—75°) mit Sulfit-Bicarbonat etwas Furfurol (Semicarbazon Schmp. 197°) nachgewiesen wurde.

Das nicht mit Sulfit-Bicarbonat reagierende Öl wurde in Fraktionen zerlegt. Von diesen bestand eine aus Benzaldehyd (Semicarbazon Schmp. 213—215°), eine andere aus Benzaldehyd und *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3). Kalte Kaliumpermanganat-Oxydation lieferte Benzoesäure und *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Semicarbazon Schmp. 181—182°). Letzteres ergab durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung¹⁸⁾ β -Methyl-adipinsäure (Schmp. 85—86°).

Die vier niedrigsten Fraktionen, ebenfalls Mischungen, waren ungesättigt und färbten Fuchsin-schweflige Säure. Die alkalische Oxydation mit Silbernitrat nach Curtius und Franzen¹⁹⁾ lieferte *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3), niedrig siedende Fettsäuren vom Sdp.₁₀ 105—108° und Benzoesäure.

Die Fraktion Sdp.₁₀ 105—108° enthielt etwas ungesättigte Säure. Nach deren Entfernung durch Permanganat wurde eine schwach linksdrehende gesättigte Säure vom Sdp.₁₁ 93—95° erhalten, deren Amid vom Schmp. 115—117° mit dem Amid (Schmp. 116—118°) der Säure, die durch Oxydation des oben beschriebenen primären *l*-Hexanols erhalten war, identisch war. Bei dem dieser Säure zugrunde liegenden gesättigten Aldehyd kann es sich nur um das dem primären *l*-Hexanol entsprechende *l*-Hexanal (*l*-3-Methyl-pentanal-(1)?) handeln.

Ein *l*-3-Methyl-pentanal-(1) ist in der Literatur nur einmal erwähnt. Levene²⁰⁾ synthetisierte es aus aktivem Amylbromid über die Grignard-Verbindung mit Orthoameisensäureäthylester (Sdp. 122°; $[\alpha]_D^{25}$ —8.7°; d_4^{25} 0.810).

Die ungesättigte Säure entspricht wahrscheinlich dem Hexen-(2)-al-(1), das bereits in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. Zur Identifizierung dieses ungesättigten Aldehydes genügte die vorhandene Substanz nicht.

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **96**, 245 [1917].

¹⁴⁾ C. **1920** I, 83. ¹⁵⁾ C. **1933** I, 2121. ¹⁶⁾ Helv. chim. Acta **25**, 1502 [1942].

¹⁷⁾ B. **75**, 72 [1942].

¹⁸⁾ Vergl. Wallach, A. **289**, 344—345 [1896]; B. **32**, 3339 [1900].

¹⁹⁾ A. **390**, 100 [1912]; vergl. auch Walbaum u. Rosenthal, Ber. Schimmel & Co. **1929** (Jubiläums-Ausg.), 214.

²⁰⁾ C. **1936** I, 1409 u. 3667.

d-1-Methyl-cyclohexanon-(3) ist bisher nur im Pennyroyal-Öl²¹⁾ zu etwa 8% gefunden worden. Dieses Öl enthält als Hauptbestandteil Pulegon.

Es ist anzunehmen, daß letzteres in der Natur durch Kondensation von *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Aceton entsteht. Nach dieser Theorie könnte das Citronellöl-Java auch Pulegon enthalten. Da es aus dem Citronellal schlecht zu isolieren ist, wurde die Methode von Wallach²²⁾ angewandt, nach der Pulegon im Autoklaven auf 250° erhitzt oder mit wasserfreier Ameisensäure gekocht fast quantitativ in *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Aceton aufgespalten wird. Beide Methoden auf vorlauffreies Citronellal angewendet lieferten aber kein *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3).

An Ketonen und Aldehyden wurden neben Diacetyl, Isovaleraldehyd, Furfurol und Methylheptonon noch Benzaldehyd, *d*-1-Methyl-cyclohexanon-(3), ein in der Natur bisher noch nicht nachgewiesenes *l*-Hexanal (*l*-3-Methyl-pentanal-(1)?) und ein nicht näher identifiziertes Hexenal gefunden.

Beschreibung der Versuche.

I) Alkohole.

Aus 2400 kg Citronellöl-Java wurde bei 8 mm bis 55° mittels einer sehr hohen Fraktionierkolonne ein Vorlauf von etwa 80 kg herausdestilliert, davon 28.5 kg Wasser, das durch Aussalzen und Ausäthern 507 g Öl lieferte. Dieses wurde den 51.5 kg Vorlauföl beifügt.

Der verwendete Äther destillierte nach 2-maligem Fraktionieren noch gelbgrün über und gab mit Semicarbazidhydrochlorid das Disemicarbazon des Diacetyls vom Schmp. 278—280°. Mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

25 kg des Vorlauföles wurden nach bekannter Methode mit 3 kg Borsäure 3 Stdn. auf 80—90° erhitzt, worauf dann langsam, später schneller, der unverändert gebliebene Öl-Anteil im Vak. überdestilliert wurde. Aus den in der Blase verbliebenen, mit Harz verunreinigten Boraten konnten die Alkohole nach der Verseifung mit Soda und Übertreiben mit Wasserdampf aus dem Destillat durch Aussalzen und Ausäthern gewonnen werden.

Langsames Destillieren lieferte folgende Fraktionen bei 15 mm:

- 1) etwa 45—80° 110 g (roch amylnartig),
- 2) 80—105° 13 g (roch nach Borneol und Menthol),
- 3) 105—120° 19.5 g (roch nach Geraniol und Citronellol).

Unter Vernachlässigung der Fraktionen 2 und 3 wurde das Öl der Fraktion 1 über die Phthalester gereinigt. Die daraus gewonnenen Alkohole siedeten: etwa 70—130° 4.5 g, 130—140° 9.0 g, 140—148° 19.5 g, 148—158° 17.0 g. Der Rückstand roch nach Geraniol und Citronellol.

Aus allen diesen Fraktionen wurden nach wiederholter Destillation folgende Fraktionen gewonnen:

Fraktion Sdp. 104—106° (2.3 g; d_{15}^{20} 0.808): Gab ein α -Naphthylurethan vom Schmp. 97—98° (aus Essigester-Benzin), das mit dem des Isobutylalkohols (Schmp. 99°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Fraktion Sdp. 131—133° (4.7 g; d_{15}^{17} 0.820): Gegen Permanganat gesättigt. Das α -Naphthylurethan, aus Benzin, Schmp. 63—64°, gab mit dem des Isoamylalkohols (Schmp. 64—65°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

²¹⁾ Gildemeister, „Die ätherischen Öle“ 3. Aufl., Leipzig 1929, Bd. III, S. 720.

²²⁾ A. 289, 338 u. 340 [1896].

Die Oxydation von 2 g dieses Alkohols mit Kaliumpermanganatlösung lieferte 1.5 g einer Säure vom Sdp. 172—174°, deren Amid (aus Essigester-Benzin) bei 132—133° schmolz und mit Isovaleramid (Schmp. 133—134°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Fraktion Sdp. 154—156° (Sdp.₉ 51.5—53.5°) 22.3 g; d_{15}^{20} 0.8546; $[\alpha]_D^{15}$ etwa -1° : Gegen Permanganatlösung und gegen Brom-Chloroform-Lösung ungesättigt. Erinnernte geruchlich an Hexen-(3)-ol-(1). Das α -Naphthylurethan krystallisierte nicht. Nach dem Impfen mit dem des Hexen-(3)-ols-(1) bildeten sich zwar einige Krystalle, die sich aber nicht umkrystallisieren ließen. Scheinbar handelt es sich um ein Alkoholgemisch.

6 g dieser Fraktion wurden mit einer 5-proz. Kaliumpermanganatlösung bei 0° oxydiert.

Die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte ergab Oxalsäure vom Schmp. 100 bis 101° (durch das in Eisessig unlösliche, in Mineralsäuren dagegen lösliche Calciumoxalat identifiziert), und 1.3 g einer Säure vom Sdp.₁₃ 42—46°, deren Amid, aus Benzin Schmp. 76°, mit dem der Propionsäure (Schmp. 76°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Eine noch höher siedende Fraktion vom Sdp.₁₂ 91—93° 0.3 g lieferte ein Amid, aus Essigester-Benzin Schmp. 113—115°.

Außerdem wurden noch 2.8 g eines gegen Permanganatlösung und gegen Brom-Chloroform gesättigten Alkohols vom Sdp. 154—156°, Sdp.₁₀ 52—54° erhalten. d_{15}^{20} 0.8270; $[\alpha]_D^{19}$ in 1-dm-Rohr (2.6 g Alkohol + 7.4 g Äther): etwa -0.5° . α -Naphthylurethan, aus Benzin, Schmp. 96—97°.

Die Permanganat-Oxydation von 1.7 g des gesättigten Alkohols vom Sdp.₁₀ 52—54° bei 30—40° ergab 1.1 g einer Säure vom Sdp.₁₂ 94—95°; d_{15}^{19} 0.932; $[\alpha]_D^{19}$ im 5-cm-Rohr (1 g Säure + 4 g Äther): etwa -0.2° , deren Amid (aus Essigester-Benzin Schmp. 114—116°) mit dem Amid vom Schmp. 113—115° (s. o.) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Die Säure vom Sdp.₁₂ 91—93°, die bei der Oxydation des Alkoholgemisches erhalten wurde, stammt also aus dem gesättigten Alkohol.

10 g des Alkoholgemisches (Sdp. 154—156°) wurden in gleicher Weise wie früher¹⁾ beschrieben mit einer 5-proz. Brom-Chloroform-Lösung bromiert. Verbraucht 141.7 g dieser Lösung = 7.08 g Br. Für Hexen-(3)-ol-(1) beträgt der Bromverbrauch theor. 15.98 g, woraus sich der Gehalt an $C_6H_{12}O$ zu 44% errechnet.

Das Bromierungsprodukt gab im Dampfbad bei 55—60°/11 mm 3.3 g, bei 60—63°/11 mm 2.9 g, dann im Ölbad bei 63—130°/13 mm 0.2 g, bei 130—135°/13 mm 9.5 g. Rückstand 0.5 g.

Aus 9.5 g Dibromid der Fraktion 130—135°/13 mm wurden mit 20 g KOH¹⁾, 20 g Wasser und 50 ccm 95-proz. Alkohol 2HBr abgespalten. Nach 2-maligem Fraktionieren wurden erhalten 2 g Hexin-(3)-ol-(1) Sdp. 61—62°/10 mm.; d_{15}^{19} 0.903.

1.5 g des Hexin-(3)-ols-(1) wurden mit Platinoxid in 40 ccm Eisessig mit Wasserstoff behandelt. In kurzer Zeit waren 705 ccm Wasserstoff (theor. 713 ccm) aufgenommen. Der so erhaltene, durch Verseifung vom Acetat befreite Alkohol (1.3 g vom Sdp.₁₁ 59—60°, d_{15}^{20} 0.8256) war gegen Permanganatlösung vollkommen gesättigt. Sein schnell krystallisierendes α -Naphthylurethan (aus Benzin Schmp. 60—61°) gab mit dem des *n*-Hexanols-(1) (Schmp. 60—61.5°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{17}H_{21}O_2N$. Ber. C 75.3, H 7.7, N 5.2. Gef. C 74.92, H 7.82, N 5.32.

Somit enthält das Alkoholgemisch Hexen-(3)-ol-(1).

Die beiden niedrigsiedenden Fraktionen aus der Bromierung (Sdp.₁₁ 55—60° und 60—63°, zusammen 6.2 g) gaben nach 2-maligem Destillieren bei 11 mm folgende Fraktionen: 1) <53° 0.45 g, 2) 53—55° 2.3 g (halogenfrei), $[\alpha]_D^{25}$ im 5-cm-Rohr (2.0 g Öl + 3.0 g Äther): etwa -0.4°, 3) 55—57° 1.35 g (halogenfrei).

Das α -Naphthylurethan der Fraktion Sdp.₁₁ 53—55° (aus Benzin Schmp. 97—98°) gab mit dem des gesättigten Alkohols, der bei der Kaliumpermanganat-Oxydation des Alkoholgemisches erhalten war, vom Schmp. 96—97° keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{17}H_{21}O_2N$. Ber. C 75.3, H 7.7, N 5.2. Gef. C 75.29, H 7.72, N 5.27.

$C_{16}H_{19}O_2N$. Ber. C 74.7, H 7.4, N 5.4.

$C_{18}H_{23}O_2N$. Ber. C 75.8, H 8.1, N 4.9.

Die Permanganat-Oxydation bei 30—40° mit 1 g der Fraktion vom Sdp.₁₁ 55—57° des gesättigten Alkohols ergab 0.5 g einer Säure vom Sdp.₁₁ 91—93° (d_4^{20} 0.932), deren Amid (aus Essigester-Benzin) den Schmp. 115—117° besaß. Identisch mit dem Amid (Schmp. 114—116°) der Säure aus der Oxydation des gesättigten Alkohols (s. o.).

$C_8H_{13}ON$. Ber. C 62.6, H 11.3, N 12.2. Gef. C 62.4, H 11.14, N 12.6.

$C_8H_{11}ON$. Ber. C 59.4, H 10.9, N 13.9.

Eine Wiederholung des Versuchs lieferte das gleiche Ergebnis. Die verschiedenen Säureamid-Präparate (Schmp. 113—115°, 114—116°, 115—117°) gaben nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 116 bis 118°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Amid der *d*-3-Methyl-pentansäure-(1) (Schmp. 123.5—124°) lag bei 116—123°, mit dem der *inakt.* 3-Methyl-pentansäure-(1) (Schmp. 124—125°) bei 116—123°, mit dem der 4-Methyl-pentansäure-(1) (Schmp. 119°) bei 105—110°, mit dem der Diäthylelessigsäure (Schmp. 110—111°) unter 90°.

Eine höhere Alkoholfraktion vom Sdp.₁₂ 60—67°, 2.5 g, die schwach ungesättigt war, ergab nach Entfernung der ungesättigten Anteile durch kalte Permanganat-Oxydation 2.1 g eines gesättigten Alkohols vom Sdp.₈ 53—55°, der nach *n*-Hexanol-(1) roch.

Sein α -Naphthylurethan (aus Benzin Schmp. 60—61°) gab mit dem des *n*-Hexanols-(1) (Schmp. 60—61.5°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{17}H_{21}O_2N$. Ber. C 75.3, H 7.7, N 5.2. Gef. C 75.14, H 7.82, N 5.38.

Die Permanganat-Oxydation bei 30° lieferte *n*-Capronsäure vom Sdp.₁₅ 97—99°, deren Amid (aus Benzin Schmp. 99—100°) mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 100°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

II) Aldehyde und Ketone.

Die zweite Hälfte des Vorlauföles aus Citronellöl-Java vom Sdp.₈ bis 55° = 27 kg wurden mit einer Lösung von 4 kg techn. Bisulfitlauge in 4 kg Wasser 1 Tag geschüttelt.

Aus der sich abscheidenden festen Bisulfitverbindung konnten Methylheptenon und hauptsächlich Citronellal isoliert werden. Die Bisulfitlauge, geruchsfrei ausgeäthert, gab nach dem Zusatz von Natronlauge unter Kühlung durch Aussalzen und Ausäthern etwa 130 g scharf riechendes Öl.

Nach 2-maligem Rektifizieren bei gewöhnl. Druck wurden 3.4 g eines Aldehydes vom Sdp. 90—93° gewonnen. Sein Semicarbazon, aus Essig-

ester-Benzin Schmp. 119—120°, gab mit dem des Isovaleraldehyds (Schmp. 120°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die anschließende Vakuumdestillation bei 17 mm lieferte folgende Fraktionen: 11.2 g bei 40—50°, 17.5 g bei 50—65°, 20.7 g bei 65—75°, 65.0 g bei 75—165°.

Alle Fraktionen außer der letzten, die nach Citronellal und Methylheptenon roch, wurden zusammen mit 100 g Natriumsulfit, 600 g Wasser und 34 g Natriumbicarbonat 3 Stdn. geschüttelt. Aus der Sulfitlauge wurde durch Zusatz von Soda und Ausäthern etwas Furfurol²³⁾ vom Sdp.₁₅ 54—56° erhalten. Sein Semicarbazon, aus Essigester-Benzin Schmp. 196—197°, gab mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 197° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das mit Sulfit-Bicarbonat nicht reagierende Öl gab nach 2-maligem Rektifizieren folgende Fraktionen

bei 17 mm:

1) etwa 45—48°	7.0 g	d_{15}^{12} 0.9170,	6) 68—74°	3.2 g	d_{15}^{12} 0.9970,
2) 48—52°	9.6 g	d_{15}^{12} 0.9301,	7) 74—85°	0.3 g,	
3) 52—57°	5.2 g	d_{15}^{12} 0.9384,	8) 85—95°	0.7 g,	
4) 57—60°	1.4 g	d_{15}^{12} 0.9420,	9) 95—100°	1.0 g,	
5) 60—68°	9.0 g	d_{15}^{12} 0.9444,	Rückstand	3.0 g.	

Die Fraktionen 1—3 waren gegen Permanganatlösung wie gegen Brom-Chloroform-Lösung ungesättigt; Geruch nach niedrigen Fettaldehyden und Cyclohexanon.

Die Fraktionen 4—6 zeigten den Geruch nach Benzaldehyd. Beim Rektifizieren trat jedesmal wieder ein hochsiedender Rückstand auf, der auf Verharzung eines Aldehydes deutete.

Die Fraktion 6, nochmals destilliert (Sdp.₁₁ 63—64°), gab ein Semicarbazon vom Schmp. 214—215° (aus Essigester); dieses erwies sich identisch mit dem des Benzaldehyds (Schmp. 214—215°).

Kaliumpermanganat-Oxydation der Fraktion 5: 9 g wurden bei 0° mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Erhalten 6.0 g Säuren, vom Sdp.₁₃ bis 40° 1.8 g (von stechendem Geruch nach Essigsäure) und von 40—122° 0.2 g (krystallisierte langsam).

Der Kolbenrückstand, etwa 3.6 g, krystallisierte sofort. Aus kochendem Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert Schmp. 120—121°, Mischprobe mit Benzoesäure.

Die erste Fraktion bis 40°/13 mm siedete ohne Vak. fast ohne Vorlauf bei 118—121°. Ihr Anilid, aus kochendem Wasser Schmp. 113—115°, war identisch mit Acetanilid (Schmp. 114—115°). Zurückgewonnen wurden 2.5 g Öl vom Sdp.₁₈ 58° d_{15}^{16} 0.9176; $[\alpha]_D^{20}$ (2 g Öl + 3 g Äther im 5-cm-Rohr): + 1.20°. Semicarbazon, aus Essigester: Schmp. 181—182°, Mischprobe mit dem des *d*-1-Methyl-cyclohexanons-(3)¹⁸⁾.

$C_8H_{16}ON_3$. Ber. C 56.8, H 8.9, N 24.8. Gef. C 56.76, H 8.73, N 24.35.

Die bei der Permanganat-Oxydation dieses Ketons in alkalischer Lösung¹⁸⁾ erhaltene Säure vom Schmp. 84—85° erwies sich als identisch mit β -Methyladipinsäure (Schmp. 85—86°).

²³⁾ Ein Kontrollversuch mit reinem Furfurol zeigte, daß es nur zu einem geringen Teil mit Sulfit-Bicarbonat reagiert.

Die Fraktionen 1—4 lieferten nach mehrfachem Destillieren, unter Vernachlässigung der dabei anfallenden höheren, folgende niedrig siedende Fraktionen: Sdp.₁₈ bis 43° 0.3 g, 43—46° 0.8 g, 46—50° 2.7 g (d_{15}^{20} 0.9162), 50—55° 1.5 g. Rückstand etwa 2.5 g.

Alle vier Fraktionen waren ungesättigt und färbten Fuchsin-schweflige Säure. Ein aus der Fraktion 46—50°/18 mm mit kleiner Substanzmenge hergestelltes Semicarbazon zeigte aus Essigester-Benzin den Schmp. 140—145°, ein kleiner Teil schmolz erst bei 163°. Es lag also immer noch ein Gemisch vor.

Oxydation mit Silbernitrat in alkalischer Lösung: 5 g Öl der Fraktionen < 55°/18 mm wurden nach Curtius und Franzen¹⁹⁾ in 115 g 95-proz. Alkohol, unter Zusatz von 16 g Silbernitrat in 80 ccm Wasser, gelöst. Innerhalb 1 Stde. wurde eine Auflösung von 8 g NaOH in 280 ccm Wasser bei einer Reaktionstemperatur von +7° bis +10° anteilweise hinzugefügt. Nach dem Abfiltrieren des Silberschlammes am anderen Morgen gab das nicht oxydierte Öl ein Semicarbazon vom Schmp. 180—182°, das sich mit dem des *d*-1-Methyl-cyclohexanons-(3) identisch erwies.

Die Oxydationssäuren siedeten bei 10 mm: bis 100° 0.2 g, 105—108° 1.6 g, 108—111° 0.3 g. Rückstand 0.2 g.

Der Rückstand wie auch die letzte Fraktion krystallisierten. Die Krystalle waren Benzoesäure vom Schmp. 121° (Amid, Schmp. 125°).

Alle Fraktionen waren schwach ungesättigt. 0.3 g der Fraktion 105° bis 108°/10 mm wurden daraufhin mit einer 5-proz. Brom-Chloroform-Lösung titriert. Der Gehalt an ungesättigter Säure C₈H₁₀O₂ berechnete sich auf etwa 2%.

Daraufhin wurden alle Fraktionen zusammen durch Oxydation mit kalter Permanganatlösung von der ungesättigten Säure befreit. Auf diese Weise wurde 1.1 g einer vollkommen gesättigten Säure vom Sdp.₁₁ 93—95°, d_{15}^{20} 0.930, $[\alpha]_D^{20}$ (1 g Säure + 4.0 g Äther): etwa —0.2°, erhalten. Ihr Amid, zuerst aus Benzin, dann noch mehrere Male aus Essigester umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 115—117°.

C₈H₁₃ON. Ber. C 62.6, H 11.3, N 12.2. Gef. C 62.08, H 11.08, N 11.76.

C₈H₁₁ON. Ber. C 59.4, H 10.9, N 13.9.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Amid der *d*-3-Methyl-pentansäure-(1) (Schmp. 123.5—124°) lag bei 115—122°, mit dem Amid der *inakt.* 3-Methyl-pentansäure-(1) (Schmp. 124—125°) bei 115—123°, mit dem Amid der Oxydations-Säure aus dem *l*-Hexanol-(1) (Schmp. 116—118°) (s. o.) bei 115—118°.

Es handelt sich demnach bei dem gesättigten, mit Silbernitrat zu einer Capronsäure oxydierten Aldehyd um das dem oben erwähnten primären *l*-Hexanol-(1) entsprechende *l*-Hexanal-(1).

Versuche zum indirekten Nachweis von Pulegon im Citronellöl-Java.

1) Nach den Angaben von Wallach²²⁾ wurden 600 g techn. Citronellal, das keinen Vorlauf enthält, mit 480 g Wasser 3 Stdn. im Autoklaven auf 250° erhitzt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) konnte nicht nachgewiesen werden.

2) 3 kg technisches Citronellal wurden ebenfalls nach Wallach¹⁸⁾ mit 2 kg 98 bis 100-proz. Ameisensäure 16 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt, in Eis mit Natronlauge alkalisch gemacht, gab nach der Aufarbeitung zwar einen Vorlauf vom Sdp.₁₂ < 85° 147 g, aber weder mit Bisulfitlauge noch mit Semicarbazidhydrochlorid konnte ein Keton isoliert werden. Es waren nur Isopulegol, sein Acetat, Hydrat, Terpene²⁴⁾ usw. entstanden.

²⁴⁾ Vergl. Prins, C. 1917 II, 289.