

77. Heinrich Bohnsack: Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle. IV. Mitteil.*): Über einige neue Bestandteile des Citronenöls Messina.

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Haarmann & Reimer G. m. b. H., Holzminden.]

(Eingegangen am 19. Mai 1944.)

Über die Zusammensetzung des Citronenöls Messina ist in früheren Jahren viel veröffentlicht worden. Die umfangreiche Literatur bis zum Jahre 1926 finden wir bei Gildemeister¹⁾ zusammengestellt.

Folgende Bestandteile wurden bis dahin nachgewiesen: Octylen, α -Pinen, Camphen, β -Pinen, β -Phellandren, Methylheptenon, γ -Terpinen, δ -Limonen, Octyl-, Nonyl-, Decyl- und Laurinaldehyd, Citronellal, α -Terpineol, Citral, Linalyl- und Geranylacetat²⁾, eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2 + 3H_2O$ vom Schmp. 58°, Bisabolen, Cadinen, Anthranilsäuremethylester, Citropten vom Schmp. 146—147° und ein Phenol vom Schmp. 89°.

Vom Jahre 1926 bis zur Gegenwart ist meines Wissens nichts mehr über die Zusammensetzung bekannt geworden.

Anlaß zu dieser Arbeit gab die geruchliche Beobachtung eines mit natürlichem, konzentriertem³⁾ Citronenöl getränkten Riechstreifens, dessen angenehmer, frischer und langanhaltender Nachgeruch auf einen bisher unbekanntem aliphatischen Sesquiterpenalkohol schließen ließ. Es mag hier aber gleich vorweggenommen werden, daß diese Vermutung durch die Untersuchung nicht bestätigt wurde.

Im Vorlauf des zur Verfügung stehenden konzentrierten Citronenöls konnte trotz sorgfältigen Fraktionierens kein Linalylacetat und durch Verseifung der entsprechenden Fraktion kein Linalool gefunden werden. Umney u. Swinton²⁾ behaupten, ohne genaueren Beweis, Linalool durch Verseifung erhalten zu haben. Als physikalische Daten geben sie dafür an: d 0.876, α_D —16°.

An freien Säuren wurden im vorliegenden Öl durch Ausschütteln mit Natronlauge Caprinsäure und Laurinsäure erhalten. Behandeln des Öles mit Sulfit-Bicarbonatlösung gab etwas Citral und Furfurol (?), anschließendes Schütteln mit Bisulfitlauge eine Spur Fettaldehyd. Das nicht reagierende Öl lieferte nach der Verseifung an Verseifungssäuren Essigsäure und Caprinsäure. Aus dem Neutralöl wurden nach der Phthalestermethode primäre Alkohole mit schwacher Rechtsdrehung gewonnen. Über die Calciumchlorid-Verbindung konnte daraus Geraniol (Diphenylurethan) abgetrennt werden, dessen Chromsäure-Oxydation Citral a lieferte. Umney u. Swinton²⁾ haben ebenso wenig wie für Linalool auch für Geraniol keinen genaueren Beweis erbracht. Schon Schimmel & Co.³⁾ üben an der Beweisführung für Linalool und Geraniol von Umney u. Swinton Kritik. In dem von mir untersuchten Öl ist Geraniol, nach dem typischen Geruch zu schließen, schon im ursprünglichen, konzentrierten Öl vorhanden. Die Vermutung von Schimmel & Co., daß es bei der alkoholischen Verseifung des Öles mit Kalilauge aus Citral entstanden sein könnte, trifft somit nicht zu.

*) III. Mitteil. B. 76, 564 [1943].

1) Die Ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1929, Bd. III, S. 42—50.

2) Umney u. Swinton, *Pharmac. Journ.* 61, 196 u. 370 [1898]; vergl. auch C. 1898 II, 1139; Ber. Schimmel & Co. 1898 II, 23—24 u. 1899 I, 19.

3) Es handelt sich um ein von den Terpenen weitgehend durch Destillation im Vakuum befreites Citronenöl, das im folgenden kurz „konzentriert“ genannt wird.

Die Fraktion vom Sdp.₁₄ 114—116° der mit Calciumchlorid nicht reagierenden Alkohole gab durch Bromierung das Tetrabromid⁴⁾ des Nerols vom Schmp. 120—121°. Die Chromsäure-Oxydation lieferte Citral b.

Zum Nachweis von Citronellol in der Geraniol-Nerol-Mischung wurden die beiden niedrigsten Fraktionen der mit Calciumchlorid nicht reagierenden Alkohole nach Walbaum u. Stephan⁵⁾ mit Ameisensäure erhitzt. Das erhaltene Formiat gab nach der Verseifung wenig *d*-Citronellol, dessen Chromsäure-Oxydation Citronellal lieferte.

Umney u. Swinton fanden Citronellol nicht, dessen Vorkommen wohl vermutet werden konnte, da Citronellal als Bestandteil des Citronenöls bereits bekannt war. Aus der höchsten Fraktion der über Phthalester gereinigten Alkohole ließ sich ein primärer(?) Sesquiterpenalkohol mit cedernholzartigem Geruch isolieren.

Somit wurden als neue Bestandteile des Citronenöls Messina identifiziert: Caprinsäure, z. Tl. verestert, Laurinsäure, Geraniol, Nerol, etwas *d*-Citronellol — alle drei höchstwahrscheinlich als Acetate — ferner ein primärer Sesquiterpenalkohol.

Linalool bzw. Linalylacetat wurden entgegen den Angaben von Umney u. Swinton²⁾ nicht festgestellt.

Beschreibung der Versuche.

Etwa 350 g konz. Citronenöl ergaben, bei 17 mm 2-mal sorgfältig destilliert, folgende Fraktionen:

1) etwa 90—130° 146.2 g; 2) 130—140° 76.1 g; 3) 140—150° 29.4 g; 4) 150—160° 11.4 g; 5) 160—182° 19.2 g; 6) wachsartiger mit Krystallen durchsetzter Rückstand 45.0 g.

Krystalle, die sich aus Fraktion 5 und dem Rückstand 6 ausgeschieden hatten, erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester als Citropten vom Schmp. 147—148° (Mischschmelzpunkt).

Fraktion 1 wurde verschiedene Male auf den Siedepunkt des Linalools bzw. seines Acetats genau durchfraktioniert. Eine dabei erhaltene Fraktion vom Sdp.₁₂ 85—95° zeigte weder Linalylacetat- noch nach der Verseifung Linalool-Geruch.

Ausschütteln der Fraktionen 2 bis 5 mit kalter, 10-proz. Natronlauge, Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, Aussalzen und Ausäthern lieferte 2.6 g Säuren mit folgenden Fraktionen: Sdp.₁₆ 155—160° 1.5 g. Das Amid, aus Essigester-Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 98° gab mit dem der Caprinsäure (98°) keine, dagegen mit dem der Caprylsäure (105—106°), Nonylsäure (98—99°), Undecylsäure (103°), Laurinsäure (98—99°) deutliche Schmelzpunktserniedrigungen.

Eine andere Fraktion vom Sdp.₁₆ 172—176° 0.5 g lieferte ein Amid vom Schmp. 97—98° (aus Essigester-Benzin), das mit dem der Laurinsäure (98—99°) keine, mit dem der Caprinsäure (98°), Undecylsäure (103°) starke Schmelzpunktserniedrigungen gab.

⁴⁾ Vergl. von Soden u. Treff, B. 39 I, 911 [1906].

⁵⁾ B. 33, 2307 [1900].

Darauf wurde das mit 10-proz. Natronlauge nicht reagierende Öl (128 g) mit 100 g Natriumsulfit und 34 g Natriumbicarbonat in 600 ccm Wasser 3 Stdn. geschüttelt. Nach Zusatz von Soda zu der geruchsfrei ausgeätherten Lösung konnte aus dieser mit Äther außer etwas Citral nur sehr wenig eines furfurolähnlich riechenden Aldehyds ausgezogen werden. Eine darauf folgende Behandlung mit 100 ccm techn. Bisulfitlauge, 1:1 mit Wasser verdünnt, ergab eine Spur eines Aldehyds mit fettigem Geruch.

Das mit Bisulfitlauge nicht reagierende Öl (115 g) wurde mit alkohol. Kalilauge 3 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad verseift.

Die durch Ausäthern vom Neutralöl befreite Verseifungslauge, mit verd. Schwefelsäure kalt angesäuert, mit Natriumsulfat ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt, lieferte Essigsäure (Anilid, Schmp. 113 bis 114°) und Caprinsäure vom Sdp. ₁₇ 155—158° (Amid, Schmp. 97—98°) (Mischschmelzpunkte).

Zur Isolierung der primären Alkohole wurde das Neutralöl aus der Verseifung (111 g) in bekannter Weise mit gleichen Teilen Phthalsäureanhydrid behandelt. Das daraus erhaltene Alkoholgemisch (13 g) gab bei 15 mm folgende Fraktionen: 1) Sdp. ₁₅ 112—115° 7.9 g, d_{15}^{15} 0.8793; $[\alpha]_D^{15}$ im 5-cm-Rohr: + 0.60°; 2) Sdp. ₁₅ 115—130° 0.4 g; 3) Sdp. ₁₅ 130—135° 0.5 g; 4) Sdp. ₁₅ 165—175° 1.5 g; Rückstand 1.8 g. Das Alkoholgemisch der beiden ersten Fraktionen, das nach Geraniol roch, konnte durch 2-maliges Behandeln mit trockenem Calciumchlorid annähernd getrennt werden. Der aus der Calciumchlorid-Verbindung isolierte Alkohol vom Sdp. ₁₅ 115—116°, 2.8 g, d_{15}^{15} 0.881, $[\alpha]_D^{15}$: ± 0° mit typischem Geraniolgeruch, gab aus Benzin ein schnell krystallisierendes Diphenylurethan vom Schmp. 81—82°. Mischschmelzpunkt mit Geranyldiphenylurethan 81—82°.

$C_{23}H_{27}O_2N$. Ber. C 79.1, H 7.7, N 4.0. Gef. C 78.88, H 7.59, N 4.1.

Die Chromsäure-Oxydation von 1.5 g des Alkohols lieferte 0.8 g Citral (Sdp. ₂₀ 118—120°; d_{20}^{20} 0.890; Semicarbazon Schmp. 162—164°, zuerst aus Essigester, dann aus Methanol umkryst., Mischschmelzpunkt mit dem des Citrals a, Schmp. 164°).

Die mit Calciumchlorid nicht reagierenden Alkohole (5.1 g), $[\alpha]_D^{15}$ im 5-cm-Rohr: + 0.90°, erinnerten geruchlich an Nerol. Es destillierten bis 112°/14 mm 0.4 g, bei 112—114°/14 mm 1.5 g, d_{15}^{15} 0.8793, bei 114 bis 116°/14 mm 2.2 g, d_{15}^{15} 0.8787.

0.5 g der letztgenannten Fraktion verbrauchten 10.5 g einer 10-proz. Brom-Chloroform-Lösung (ber. für $C_{10}H_{18}O$ 10.4 g). Nach vorsichtigem Abdunsten des Chloroforms blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das über Nacht krystallisierte. Aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle und Essigester umkrystallisiert, zeigte es den Schmp. 120—121°. Mit Neryltetrbromid³⁾ (Schmp. 120—121°) keine Schmelzpunktserniedrigung; Geranyltetrbromid: Schmp. 70—71°.

$C_{10}H_{18}OBr_4$. Ber. Br. 67.51. Gef. Br. 67.6.

Ein krystallisiertes Diphenylurethan wurde nicht erhalten. Die Chromsäure-Oxydation mit 1.4 g der Fraktion vom Sdp. ₁₄ 114—116° nach von Soden u. Treff⁴⁾ ergab etwa 0.6 g Citral vom Sdp. ₂₀ 117—119°.

d_{15}^{22} 0.889. Das erhaltene Semicarbazon gab den Mischschmelzpunkt der Citral-a- und -b-Semicarbazone, etwa 148—165°, da neben dem Nerol noch etwas Geraniol vorhanden war. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol konnte der Schmelzpunkt auf 166—168° gesteigert werden. Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Citrals b, Schmp. 171°⁶⁾.

Die beiden ersten Alkoholfraktionen (nach der Reinigung über Calciumchlorid) vom Sdp.₁₄ bis 112° u. 112—114°, zusammen 1.9 g, wurden nach Walbaum u. Stephan⁵⁾ mit 4 g Ameisensäure (d_{20} 1.22) 2 Stdn. im Wasserbad erwärmt, wobei Geraniol und Nerol zerstört werden. Von dem aufgearbeiteten Reaktionsgemisch destillierten bei 15 mm bis 100° nur Terpene über. Die Fraktion vom Sdp.₁₅ 100—120°, 0.8 g, verbrauchte bei der Verseifung mit $n/2$ -NaOH 8.4 ccm gegen theoret. 8.7 ccm für Citronellylformiat. (Mol.-Gew. 184). Der durch die Verseifung erhaltene, nach Citronellol riechende, rohe Alkohol wurde mit Chromsäure-Schwefelsäure zu Citronellal oxydiert, dessen Semicarbazon, Schmp. aus Benzin 82—84°, mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Die Alkohol-Fraktionen 3 und 4 (vor der Reinigung über Calciumchlorid) vom Sdp.₁₅ 130—135° bzw. 165—175°, zusammen 2.0 g, gaben nach 2-maligem Fraktionieren einen Sesquiterpenalkohol vom Sdp.₁₅ 165—168°, 1.3 g. Er ist dickflüssig und von cedernholzartigem Geruch. Aus dem mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Öl wurden nach der Verseifung des überschüss. Phthalsäureanhydrids 37 g eines Gemisches von bereits nachgewiesenem Bisabolen und Cadinen¹⁾, Sdp.₁₅ 130—138°, herausfraktioniert.

78. Hans-Joachim Bielig: Ein einfaches Verfahren zur Darstellung krySTALLISIERTEN CAROTINS AUS MOHRRÜBEN.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]
(Eingegangen am 22. Mai 1944.)

Neben dem roten Palmöl¹⁾²⁾ ist die Mohrrübe (*Daucus carota*) das ergiebigste Ausgangsmaterial zur Carotingewinnung. Diese Eignung der Karotte wird durch die Armut an fettlöslichen Begleitfarbstoffen³⁾ begünstigt, durch den hohen Wassergehalt jedoch herabgesetzt. In ausgedehnten Anbauversuchen mit verschiedenen Möhrenvarietäten hat W. Schuphan⁴⁾ gezeigt, daß die gespeicherte Carotinmenge außerordentlich von der Sorte und der Anbauzeit abhängt. Zur präparativen Darstellung von Carotin eignen sich danach in erster Linie Möhren der Herbsterte, deren beste Sorten (z. B. „Lange, rote, stumpfe ohne Herz“) einen Gehalt von mehr als 10 mg-% Carotin bei rund 10% Trockensubstanz aufweisen. Bei den Frühjahrsmöhren (z. B. „Gonsenheimer Treib“) liegt die Carotinmenge nicht höher als 6.5 mg-% bei etwa 12% Trockensubstanz. Die vorliegende Untersuchung wurde

⁰⁾ Tiemann, B. 31, 3331 [1898]; 32, 115 [1899]; 33, 877 [1900]; von Soden u. Treff, B. 39 I, 911 [1906].

¹⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, Ztschr. physiol. Chem. 200, 255 [1931].

²⁾ O. Ungnade, Chem.-Ztg. 63, 9 [1939].

³⁾ H. v. Euler u. E. Nordenson, Ztschr. physiol. Chem. 56, 223 [1908].

⁴⁾ Der Züchter, 14, 25 [1942].