

Alkohole kann man durch concentrirte Alkalilauge das phtalestersaure Natrium auch aussalzen, welches sich in der Regel über der alkalischen Flüssigkeit als dickflüssige Seife sammelt.

Die freie Phtalestersäure oder das phtaleestersaure Natrium lassen sich durch alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden verseifen. Das Fortschreiten und die Beendigung dieses Prozesses lassen sich nach dem Auskristallisiren der in Alkohol bzw. alkoholischer Kalilauge schwerlöslichen, neutralen phtalsauren Alkalialzate leicht beurtheilen.

Wenn man die davon abgegossene alkoholische Lösung mit einer ausreichenden Menge Wassers versetzt, so scheiden sich die in Freiheit gesetzten, in Wasser schwer oder unlöslichen Alkohole als Oel ab.

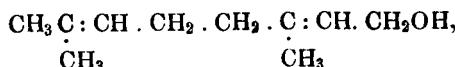
Camphersäureanhydrid darf man an Stelle von Phtalsäureanhydrid bei diesem Verfahren nicht anwenden, da das erstere unter den angegebenen Bedingungen äusserst schwierig verseifbare Campherester-säuren liefert. Um zu den verseifbaren Campherestersäuren zu gelangen, muss man Camphersäureanhydrid mit dem betreffenden Al-kohol erhitzen.

Wie man ersieht, lässt sich die beschriebene Alkoholreinigung ohne jede Temperatursteigerung und ohne Anwendung stark saurer Agentien ausführen. Die Nachtheile der Methode bestehen in der Schwierigkeit, die Alkohole annähernd quantitativ in ihre Natriumverbindungen überzuführen, und in der leichten Dissociirbarkeit der letzteren. Bei Verarbeitung der Terpenalkohole betragen die Ausbenten an Reinproduct gewöhnlich 40—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Rohmaterials.

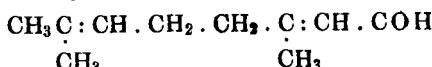
**163. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe.**

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

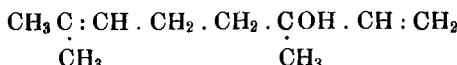
Im Verlauf der letzten Jahre hat der Eine von uns wiederholt über die Verbindungen der Citralreihe berichtet, welche besondere Beachtung verdienen, weil mehrere Glieder derselben, so z. B. der primäre ungesättigte Alkohol Geraniol,



der zugehörige Aldehyd Citral,



und der tertäre ungesättigte Alkohol Linalool,



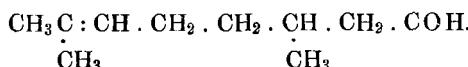
sich in grosser Menge in vielen ätherischen Oelen vorfinden.

Die chemische Constitution der genannten Substanzen ist aufgeklärt.

Als aliphatische Bestandtheile mancher ätherischer Oele spielen ausser den Gliedern der Citralreihe die um zwei Atome Wasserstoff reichereren Verbindungen der Citronellalreihe eine wichtige Rolle. Die Richtigkeit dieses Satzes ergiebt sich aus den nachstehenden Darlegungen.

Wir führen zunächst die zur Zeit bekannten Verbindungen der Citronellalreihe an, indem wir der bequemeren Uebersicht wegen, dem Namen einer jeden einzelnen Verbindung alsbald die Constitutionsformel hinzufügen, welche ihr nach den von uns angestellten, weiter unten beschriebenen Versuchen zukommt.

#### 1. Citronellal,



Dieser Aldehyd findet sich in vielen ätherischen Oelen, so z. B. im Melissenöl<sup>1)</sup>), Citronellaöl (dem ätherischen Oel von Andropogon nardus<sup>2)</sup>) und im Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora<sup>3)</sup> etc. vor und ist aus Citronellaöl durch Darstellung der krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit leicht zu gewinnen. Zu dem Ende wird die Auflösung von Citronellaöl im gleichen Volum Aether mit Natriumbisulfatlösung bis zum Eintreten der Reaction geschüttelt, worauf man sofort möglichst stark kühlt. Nach Verlauf von einigen Stunden presst man die ausgeschiedene Krystallmasse stark ab und befreit sie durch Schütteln mit Aether von anhaftendem Oele. Wenn man die Lösung während des Krystallisirens der Doppelverbindung auch nur gelinde erwärmt, so wird die letztere zunächst gallertartig und verflüssigt sich darauf. Die Zerlegung der mit Aether gut ausgewaschenen Doppelverbindung muss ebenfalls mit einiger Vorsicht geschehen, da reines Citronellal ein äusserst leicht veränderlicher Aldehyd ist. Man verreibt zweckmässig die Krystalle mit kaltem Wasser, schichtet Aether über den Brei und fügt in kleinen Portionen und unter Umrühren Natronlauge schliesslich im Ueberschuss hinzu. Unter diesen

<sup>1)</sup> F. Semmler, diese Berichte **24**, 208.

<sup>2)</sup> F. D. Dodge, Am. Chem. Journ. 1890, 456. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 1872, 7. C. R. A. Wright ibid. 1875, 1.

<sup>3)</sup> Ber. von Schimmel & Co. 1891. E. Kremers, Americ. Chem. Journ. **14**, 203.

Umständen wird das in Freiheit gesetzte Citronellal vom Aether aufgenommen, ehe die Natronlauge zersetzend darauf einwirken kann.

Citronellal siedet unter Atmosphärendruck bei 205—208°, unter 25 mm Druck bei 103—105°. Volumgewicht bei 17.5° = 0.8538.

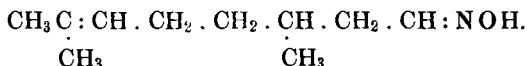
Es ist optisch rechtsdrehend:

Polarisation  $[\alpha]_D + 120^{\circ} 30'$ .

Brechungsindex  $n_D = 1.4481$ .

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{18}$  O = 47.92.  
Gef. 48.29.

## 2. Citronellaldoxim,



Diese Verbindung hat F. W. Semmler (diese Berichte 26, 2255) dargestellt, welcher darüber folgende Angaben macht:

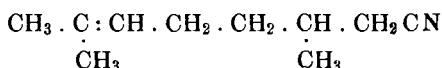
Citronellaldoxim ist ein unter 14 mm bei 135—136° siedendes Oel.

Vol. Gew. bei 20° 0.9055.

Brechungsindex  $n_D = 1.4763$ .

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{18}\text{NOH}$  = 51.95.  
Gef. 52.67.

## 3. Nitril der Citronellsäure,



von F. W. Semmler (diese Berichte 26, 2255) durch Erhitzen von Citronellaldoxim mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

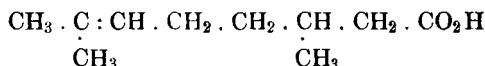
Dasselbe ist ein unter 14 mm Druck bei 94° siedendes Oel.

Vol. Gew. bei 20° 0.8645.

Brechungsindex  $n_D = 1.4545$ .

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{17}\text{N}$  = 47.54.  
Gef. 47.43.

## 4. Citronellsäure,



Dieselbe ist sowohl von F. W. Semmler<sup>1)</sup> als auch von E. Kremers<sup>2)</sup> durch Oxydation von Citronellal mit Silberoxyd dargestellt worden und lässt sich, wie F. W. Semmler (diese Berichte 26, 2256) gezeigt hat, weit bequemer durch Verseifen des Citronellnitrils mit alkoholischer Kalilauge erhalten.

Die Citronellsäure ist ein unter Atmosphärendruck bei 257° unter 10 mm Druck bei 143.5° siedendes Oel, dessen Geruch an den der Caprinsäure erinnert.

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

<sup>2)</sup> loc. cit.

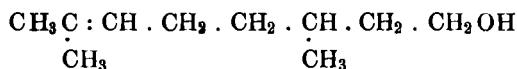
Vol. Gew. bei 20° = 0.9308.

Brechungsindex  $n_p$  = 1.4545.

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_2$  |= 49.60.

Gef. 49.50.

### 5. Citronellol,



hat zuerst Frank D. Dodge<sup>1)</sup> durch Reduction von Citronellal mit Natriumamalgam und Essigsäure dargestellt, welcher diesen Alkohol als ein unter Atmosphärendruck bei 225—230° siedendes, angenehm nach Rosen riechendes Öl beschreibt.

Citronellal ist, wie wir bereits hervorgehoben haben, ein äusserst veränderlicher Aldehyd. Die Reduction desselben zum Citronellol muss daher unter besonderen Vorsichtsmaassregeln geschehen, wenn man diesen Alkohol in reinem Zustande gewinnen will. Man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

50 Theile Citronellal werden in 6 bis 700 Theilen absoluten Alkohols gelöst. In die Lösung trägt man in kleinen Portionen 1000 Theile fünfprozentigen Natriumamalgams und 150 Theile Eisessig mit der Vorsicht ein, dass die Flüssigkeit stets schwach sauer reagirt und jede erhebliche Temperatursteigerung vermieden wird. Man stellt den Kolben in Eiswasser, wenn die Reaction zu stürmisch verläuft. Nach Beendigung derselben setzt man 50—60 Theile Kaliumhydrat hinzu und kocht einige Stunden am Rückflusskühler, um unverändertes Citronellal zu zerstören. Man fügt darauf Wasser hinzu und destillirt das gebildete Citronellol im Dampfstrom über. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie. Citronellol ist durch Ueberführung in das entsprechende phtalesteraure Natriumsalz<sup>2)</sup> leicht zu reinigen und wird schliesslich im luftverdünnten Raume übergiesiedet.

Reines Citronellol siedet unter 17 mm Druck bei 117—118°.

Vol. Gew. bei 17.5° 0.8565.

Optisches Drehvermögen  $[\alpha]_D$  = +4° 0' bei 17.5°.

Brechungsindex  $n_D$  = 1.45659.

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{20}O$  |= 49.26.

Gef. 49.57.

Der Geruch des vorstehend beschriebenen d-Citronellols ist dem des Geraniols sehr ähnlich, nur etwas voller und süßlicher.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O$ .

Procente: C 76.92, H 12.82.

Gef.      »      » 76.89,    » 13.17.

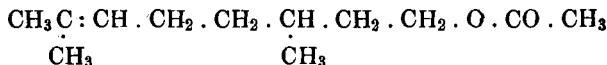
<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 1890, 456.

<sup>2)</sup> Siehe das in der vorstehenden Mittheilung von P. Krüger und dem Einen von uns beschriebene Verfahren.

Während Citronellal eine äusserst leicht veränderliche Verbindung ist, erweist sich der zugehörige Alkohol Citronellol als eine relativ beständige Substanz.

Citronellol lässt sich mit grosser Leichtigkeit in zusammengesetzte Ester umwandeln.

### Citronellylacetat,



bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn man Citronellol mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt. Citronellyacetat siedet unter 15 mm Druck bei 119—121°.

Vol. Gew. bei  $17.5^{\circ} = 0.8928$ .

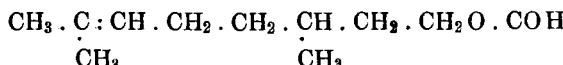
Optisches Drehvermögen bei  $17.5^\circ$   $[\alpha]_D = +2.37^\circ$ .

Brechungsindex bei  $17.5^{\circ}$  np = 1.4456.

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{12}H_{22}O_2$  = 58.81.

Gef. 59.56.

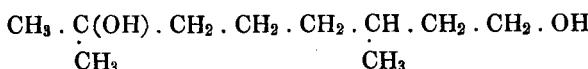
### Citronellylformiat,



entsteht, wenn man Citronellol, in wasserfreier Ameisensäure gelöst, zwei Tage stehen lässt.

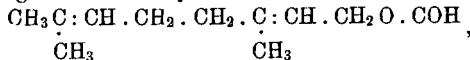
Der Ameisensäureester siedet etwas niedriger als Citronellol, nämlich unter 10 mm Druck bei 97—100°, während unter gleichem Druck Citronellol bei 108—109° übergeht. Citronellylformiat wird durch Verseifen quantitativ in Ameisensäure und Citronellol zerlegt<sup>1).</sup>

Wenn man Citronellol mit zehnprozentiger Schwefelsäure schüttelt, so nimmt es leicht 1 Mol. Wasser auf, indem voraussichtlich ein zweiatomiger Alkohol von der Formel



entsteht, welcher unter 10 mm Druck bei 144–146° als zäflüssiges farbloses Öl übergeht. Wasserentziehende Mittel, wie ein Gemenge aus Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, regenerieren daraus Citronellol. Die glatte Bildung eines cyclischen Kohlenwasserstoffs durch direkte Wasserabspaltung aus Citronellol ist bislang nicht gelungen.

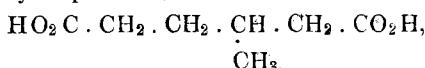
<sup>1)</sup> Anmerkung. Auch Geranylformiat,



welches sich bei längerem Stehen einer Auflösung von Geraniol in krystallisirbarer Ameisensäure bildet, siedet niedriger als Geraniol. Unter 15 mm Druck geht Geranylformiat bei 113—114°, Geraniol dagegen bei 118—120° über.

*Versuche zur Feststellung der Constitution der, der Citronellalreihe  
angehörigen Verbindungen..*

F. W. Semmler<sup>1)</sup> sowohl als auch E. Kremers<sup>2)</sup> haben die Citronellsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bereits in eine Dioxydihydrocitronellsäure,  $C_{10}H_{18}(OH)_2O_2$  umgewandelt. F. W. Semmler hat die Säure in Form eines zähflüssigen Syrups erhalten, und die freie Säure wie auch ihr Silbersalz mit gut stimmenden Zahlen analysirt. Semmler constatirt, dass die Dioxydihydrocitronellsäure kein Lacton liefert und bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in eine zweibasische, bei  $83^\circ$  schmelzende Säure von der Formel  $C_7H_{12}O_4$  übergeht, welche er vorläufig, als verschieden von der hierunter genan erörterten  $\beta$ -Methyladipinsäure,



ansprechen zu sollen glaubt.

Diese Folgerung hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Sowohl Citronellsäure, als auch Citronellal und Citronellol gehen in *d.β*-Methyladipinsäure vom Schmp.  $84 - 85^\circ$  über, wenn man an die doppelte Bindung derselben mittels verdünnter Chamäleonlösung zunächst zwei Hydroxylgruppen lagert und die entstandenen dihydroxylirten Körper mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter oxydirt.

Wir erläutern den Process durch Beschreibung eines mit Citronellal ausgeführten Versuchs:

20 Theile Citronellal werden mit ca. 1000 Theilen Eiswasser geschüttelt und allmählich mit der Auflösung von 40 Theilen Kaliumpermanganat in 1000 Theilen Eiswassers versetzt. Citronellal geht dabei in Lösung. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von 40 Theilen Kalumbichromat und 50 Theilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis völlige Reduction der Chromsäure eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird durch Destillation im Dampfstrom concentrirt. Die ersten Antheile des Destillats enthalten reichliche Mengen von Aceton, welches daraus in Form seines bei  $94^\circ$  schmelzenden *p*-Bromphenylhydrazons abgeschieden werden kann. Ein Molekül Citronellal sollte, die Richtigkeit der für dasselbe angeführten Formel vorausgesetzt, bei der Oxydation ein Molekül Aceton liefern. Wir haben auf die soeben angegebene Weise aus den ersten Destillaten mehr als 50 pCt. der theoretischen Menge von Aceton isolirt.

Die durch Destillation im Dampfstrom concentrirte Lösung wird durch Zusatz von Soda von Chromverbindungen befreit und abermals-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2256.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 14, 203.

bei gelinder Wärme mit Kaliumpermanganat behandelt, bis die Lösung desselben nicht mehr schnell entfärbt wird. Man filtrirt vom Manganschlamm ab, fällt die gebildete Oxalsäure durch Calciumchlorid, filtrirt abermals, säuert stark mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine gewöhnlich bald krystallisirende Säure, welche, wenn erforderlich, durch Umwandlung in ihr schwer lösliches Kupfersalz weiter gereinigt wird. Die Säure wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht aufgenommen und aus der Benzollösung durch Ligroin in Nadeln gefällt. Die Fällung ist gelatinös, solange der Säure geringe Verunreinigungen noch anhaften. Die reine Säure schmilzt bei 84—85°. Eine 33 procentige wässrige Lösung derselben dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahls im 1 Decimeterrohr 2° nach rechts. Sie hat sich als völlig identisch mit der von F. W. Semmler<sup>1)</sup> und neuerdings wiederholt auch von uns aus *d*-Pulegon dargestellten, unter 14.5 mm Druck bei 210—212° siedenden, bei 84.5° schmelzenden *d*-β-Methyladipinsäure, HO<sub>2</sub>C . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . CH . CO<sub>2</sub>H, erwiesen.



Die β-Methyladipinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es giebt mithin eine *d*- und *t*-Configuration und außerdem eine racemische Form der β-Methyladipinsäure.

Mehrere Forscher sind dieser Säure begegnet und haben ihren Schmelzpunkt etwas verschieden gefunden. Die in der Literatur verzeichneten Schmelzpunktsangaben schwanken zwischen 82—96°. Es erklärt sich dies in einfacher Weise dadurch, dass einige der betreffenden Beobachter Gemenge von der racemischen und einer optisch activen β-Methyladipinsäure verarbeitet haben.

β-Methyladipinsäure ist aus Menthol bzw. Ketomenthylsäure (Dimethyl-2,6-octanon-3-säure-8) von Arth<sup>2)</sup>, sowie von Beckmann und Mehrländer<sup>3)</sup> dargestellt worden, F. W. Semmler hat sie, wie schon bemerkt, durch Oxydation von Pulegon erhalten, Manasse und Rupe<sup>4)</sup> haben sie durch directe Oxydation von Menthon bereitet und A. v. Baeyer und E. Oehler<sup>5)</sup> haben ihre Bildung bei der Oxydation der Dimethyl-2,6-octanol-3-säure-8 constatirt. Endlich haben auch Barbier und Bouveault die β-Methyladipinsäure wiederholt in den Händen gehabt, worauf wir später zurückkommen werden.

Die Constitution der β-Methyladipinsäure ergiebt sich aus ihren Eigenschaften und ihrer Darstellung.

β-Methyladipinsäure giebt zwar ein unbeständiges Anhydrid<sup>6)</sup>, wenn man sie mehrere Stunden mit Acetylchlorid kocht, sie spaltet

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3515.    <sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. 7, 433.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 289, 378.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1818.

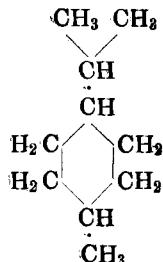
<sup>5)</sup> Diese Berichte 29, 30.

<sup>6)</sup> Manasse und Rupe, diese Berichte 27, 1821.

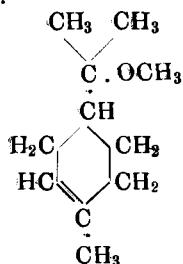
aber bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt kein Wasser ab, sondern lässt sich, wie schon bemerkt wurde, unter 15 mm Druck bei 210—212° unverändert übersieden.

Die nach der Formel  $C_5H_{10}(OO_2H)_2$  zusammengesetzte zweibasische Säure kann daher nicht eine substituirte Bernsteinsäure oder Glutarsäure sein, sondern zwischen ihren beiden Carboxylen müssen sich mindestens 4 in einer Reihe angeordnete Kohlenstoffatome befinden. Die Säure  $C_7H_{12}O_4$  geht bei der Oxydation mit Chamäleonlösung in eine Oxysäure<sup>1)</sup> von der Formel  $C_7H_{12}O_5$  über, welche, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, eine bei 60—65° schmelzende Lactonsäure von der Formel  $C_7H_{10}O_4$  liefert. Die Säure  $C_7H_{12}O_4$  muss demnach ein tertiäres Wasserstoffatom und mithin auch eine Methylgruppe enthalten und wird durch die soeben besprochenen Versuche mit aller Schärfe als eine methylirte Adipinsäure charakterisiert. Ueber die Stellung des Methyls im Molekül der Säure gibt ihre Bildung aus Menthol, Menthon und Pulegon willkommenen Aufschluss.

Menthol ist ein secundärer Alkohol, welcher sich von Hexahydrocymol:



ableitet, denn Brühl<sup>2)</sup> hat dargethan, dass daraus das bei 175° siedende *p*-Cymol erhalten wird, wenn man Menthol durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250—280° vorsichtig oxydirt. Ausserdem hat A. v. Baeyer<sup>3)</sup> nachgewiesen, dass ein aus dem Methyläther des Terpineols:



<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3516.

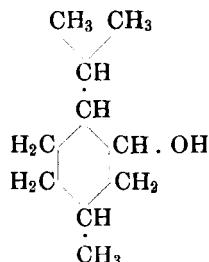
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3374.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2270, 2560 und 2561.

dargestellter Dihydroterpineolmethyläther durch Behandlung mit Eisessig, Bromwasserstoff und Destillation des resultirenden Bromids mit Chinolin in ein und dasselbe, bei  $167.5^{\circ}$  siedende, durch ein bei  $146^{\circ}$  schmelzendes Nitrosochlorid scharf gekennzeichnete Menthen  $C_{10}H_{18}$  übergeht, welches leicht auch durch Wasserabspaltung aus Menthol erhalten werden kann. Nach der nunmehr festgestellten Constitution des Terpineols erscheint die Umwandlung des Dihydroterpineolmethyläthers in Menthen zwar nicht mehr so einfach wie früher; bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem entsprechenden Bromid muss vielmehr auch eine Verschiebung der doppelten Bindung eintreten. Darüber lässt indessen auch diese Umwandlung keinen Zweifel, dass das Menthol, ebenso wie das Terpineol, von einem hydrierten *p*-Cymol abzuleiten ist und dass im Menthol die Isopropylgruppe zu der Methylgruppe, wie im Cymol, in der Parabeziehung steht.

Vor wenigen Monaten haben E. Jünger und A. Klages (diese Berichte 29, 314) durch Salzsäureabspaltung aus dem Menthonchlorid,  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , und Dehydrirung des dabei gebildeten Tetrahydrochlorcymols,  $C_{10}H_{17}Cl$ , mittels Brom und Chinolin, wobei das bekannte  $3\cdot$  Chlorcymol,  $C_6H_3\cdot CH_3\cdot Cl\cdot C_3H_7$ , entsteht, diesen Thatbestand nochmals mit aller Schärfe nachgewiesen. E. Beckmann und H. Eichelberg (diese Berichte 29, 418) haben endlich einem bei  $79-80^{\circ}$  schmelzenden Dibrommenthon,  $C_{10}H_{16}Br_2O$ , durch Erhitzen mit Chinolin 2 Mol. Bromwasserstoff entzogen und dabei Thymol erhalten. Es ergiebt sich daraus von Neuem die Parabeziehung von Methyl und Isopropyl im Menthol und Menthon.

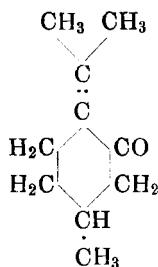
Aus der Bildung einer Methyladipinsäure aus dem Menthol, einem sich vom Hexahydro-*p*-cymol ableitenden secundären Alkohol, folgt aber in diesem Falle mit grösster Sicherheit einerseits, dass Menthol die Formel:



zukommt und andererseits, dass die betreffende Methyladipinsäure nur eine nach der Formel  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  zusammengesetzte  $\beta$ -Methyladipinsäure sein kann. Die von Arth,

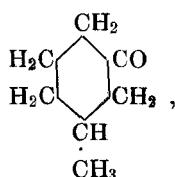
Beckmann und Mehrländer, sowie von A. v. Baeyer und E. Oehler constatirte Bildung von Dimethyl-2,6-octanon-3-säure-8 (Ketomenthylsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{CH}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , als des ersten Abbauproductes des Menthols, steht mit dieser Auffassung in jeder Beziehung im Einklang.

Pulegon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , ist ein dehydriertes Menthon, denn Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> haben dargethan, dass Pulegon sich unschwer zu Menthol reduciren lässt. F. W. Semmler<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass die Aethylenbindung des Pulegons sich nur an der durch die nachstehende Formel:



gekennzeichneten Stelle befinden kann, weil das Pulegon von oxydirenden Agentien alsbald in Aceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und  $\beta$ -Methyladipinsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , zerlegt wird. Pulegon ist rechtsdrehend und liefert bei der Oxydation reine  $d$ - $\beta$ -Methyladipinsäure vom Schmp. 84.5°.

Die vorstehende Auffassung von der Constitution des Pulegons ist neuerdings von O. Wallach<sup>3)</sup> noch weiter durch den Nachweis gestützt worden, dass Pulegon bei längerem Erhitzen mit Ameisensäure am Rückflusskühler oder mit Wasser im Autoclaven auf 250° in Aceton und das bei 169° siedende cyclische Methylhexenon (Methyl-1-cyclohexanon-5):



zerfällt.

Wir haben die Constitution der  $\beta$ -Methyladipinsäure nochmals eingehend begründet und ihre Beziehungen zum Menthon und Pulegon

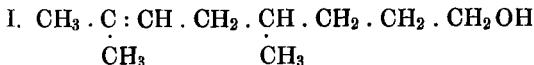
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 32.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3515.

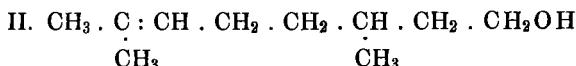
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 289, 338.

ausführlich dargelegt, weil diese Verhältnisse für das Verständniss der nachfolgend beschriebenen Versuche von wesentlicher Bedeutung sind.

Da Citronellol unter der Einwirkung oxydirender Agentien in Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure zerlegt wird, so kann diesem Alkohol nur eine der beiden folgenden Formeln:



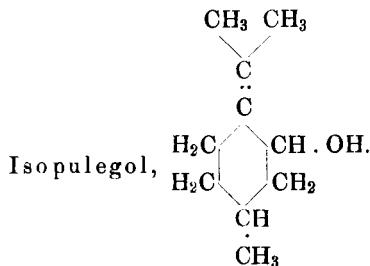
oder



zukommen. Die nachstehenden Versuchsergebnisse zeigen, dass die zweite Formel die Constitution des Citronellols zum Ausdruck bringt.

#### Umwandlung des Citronellols in einen cyclischen Alkohol.

Citronellol ist, wie wir bereits hervorgehoben haben, eine zur Ringschliessung nicht sehr geneigte Verbindung. Gerade entgegengesetzt verhält sich aber das Citronellal, welches cyclische Derivate liefert, sobald man darauf starke Säuren einwirken lässt.



Ein cyclischer Alkohol, welchen wir vorläufig als Isopulegol bezeichnen, wird aus Citronellal unter folgenden Bedingungen erhalten:

Gleiche Gewichtstheile von Citronellal und Essigsäureanhydrid werden entweder für sich allein 10—12 Stunden im Autoclaven auf 180—200° oder nach Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat 15—20 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Soda gewaschen und sodann im Dampfstrome destillirt. Es besteht aus einem rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, unverändertem Citronellal und dem Essigsäureester eines cyclischen Alkohols, welcher dem Menthylacetat sehr ähnlich riecht. Man verfeist mit alkoholischer Kalilauge, welche das noch vorhandene Citronellal verharzt. Der so gewonnene, durch Destillation im Dampfstrome isolirte Alkohol siedet unter 15 mm Druck bei 85—95° und dreht in Folge beigemengten Kohlenwasserstoffs schwach nach rechts. Die Ausbeute an rohem Alkohol beträgt etwa 50 pCt. vom Gewicht

des angewandten Citronellals. Der Alkohol ist durch Umwandlung in das entsprechende phtalestersäure Natriumsalz leicht zu reinigen. Er siedet unter 13 mm Druck scharf bei 91°.

Volumgewicht bei 17.5° = 0.9154.

Opt. Drehvermögen im 1 Decimeterrohr = -20 40'.

Brechungsindex  $n_D$  = 1.47292.

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{18}O$  = 47.16.

Gef. 47.20.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O$ .

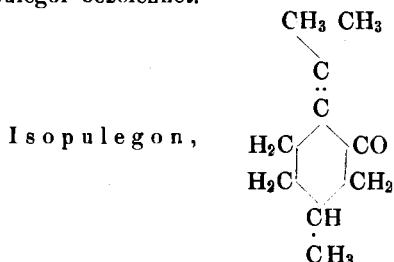
Procente: C 77.92, H 11.69.

Gef. » » 76.00, 76.24, » 12.12, 11.81.

Die Analysen sind erst nach längerer Aufbewahrung des Alkohols ausgeführt worden, weshalb die Zahlen für Kohlenstoff zu niedrig ausgefallen sind. Wir haben diese Erscheinung sehr häufig bei der Analyse von ungesättigten Verbindungen der Terpengruppe beobachtet; sie dürfte darauf beruhen, dass die betreffenden Substanzen aus der Luft geringe Mengen von Sauerstoff aufgenommen haben.

Der Alkohol besitzt einen mentholartigen Geruch. Wir haben denselben, wie auch die oben mitgetheilte Formel ersehen lässt, alsbald als den secundären Alkohol angesprochen, welcher dem Pulegon entspricht. Wir zögern aber noch, ihn als Pulegol zu bezeichnen, weil der angegebene Siedepunkt auffallend niedrig ist. Pulegon lässt sich nicht glatt zu Pulegol reduciren, weil dabei immer Menthol als Nebenproduct entsteht. Ein aus Pulegon,  $C_{10}H_{18}O$ , durch Reduction in alkoholischer Lösung mit berechneten Mengen von Natrium hergestelltes Pulegol,  $C_{10}H_{18}O$ , war nicht frei von Menthol, dürfte aber zum weitaus grössten Theil aus Pulegol bestehen. Dieses Präparat siedete unter 14 mm Druck erst um 105°. Pulegol aus Citronellal und Pulegon dargestellt drehen aber die Ebene des polarisirten Lichtstrahles in gleicher Weise nach links und haben denselben Geruch.

Es ist uns bislang nicht gelungen, die Ursache der Siedepunktsunterschiede zwischen den beiden, aus verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellten Pulegolen in befriedigender Weise aufzuklären. Aus diesem Grunde haben wir das aus Citronellal erhaltene Pulegol vorläufig als Isopulegol bezeichnet.



Isopulegol geht äusserst leicht in ein Keton über, wenn man es in Eisessiglösung mit der berechneten Menge von Chromsäure oxy-

dirt. Die Versuche, das entsprechende Keton im völlig reinen Zustande zu erhalten, sind bislang misslungen, weil immer unter Acetonabspaltung eine theilweise noch weitergehende Oxydation eintrat. Pulegon giebt mit Natriumbisulfit, wenn auch nur schwierig<sup>1)</sup>, eine krystallisirende Doppelverbindung. Diese haben wir aus den ketonartigen Oxydationsproducten des Isopulegols noch nicht darzustellen vermocht. Das aus dem Isopulegol von uns gewonnene Keton siedet unter 13 mm Druck bei 85—90°, während das aus Poleyöl mittels der Bisulfid-doppelverbindung isolirte Pulegon wiederum höher, nämlich unter 14 mm Druck bei 99—101° überging. Dagegen drehte das Pulegon aus Isopulegol ebenso wie das aus Poleyöl isolirte Pulegon die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts.

Pulegon aus Poleyöl liefert, wenn man es mit Hydroxylamin erwärmt, wie Beckmann und Pleissner<sup>2)</sup> gezeigt haben, ein Oxim,  $C_{10}H_{19}NO_2$ , welches die Elemente des Wassers mehr als das normale Oxim enthält und nach unseren Beobachtungen bei 147° schmilzt. Dieses Oxim haben wir aus dem Pulegon aus Isopulegol bislang nicht gewonnen.

Das normale, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige bei 118—119° schmelzende Oxim des Pulegons hat O. Wallach<sup>3)</sup> kennen gelehrt.

Wir haben constatirt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das aus Isopulegol erhaltene Pulegon zwei isomere Oxime entstehen und zwar ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, welches bei 120—121° schmilzt und identisch mit dem von O. Wallach bereiteten bei 118—119° schmelzenden Oxim sein dürfte, und ein isomeres mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges bei 134° schmelzendes Oxim.

Analyse des bei 120—121° schmelzenden Oxims: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.36.

Gef.      »      » 71.78, » 10.17, » 8.35.

Analyse des bei 134° schmelzenden Oxims: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.86, H 10.18.

Gef.      »      » 71.81, » 10.71.

Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon aus Isopulegol haben wir ein bei 173° schmelzendes, in Wasser und Ligroin unlösliches, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliches, aus siedendem Benzol leicht krystallisirendes Semicarbazon,  $C_{10}H_{16} \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , erhalten, welches mit dem von A. v. Baeyer<sup>4)</sup> aus dem Poleyöl-Pulegon dargestellten bei 172° schmelzenden Pulegonsemicarbazon identisch zu sein scheint.

Pulegon addirt, wie die Bildung des bei 147° schmelzenden Oxims,  $C_{10}H_{19}NO_2$ , ersehen lässt, an die vorhandene Aethylenbin-

<sup>1)</sup> Siehe A. v. Baeyer, diese Berichte 28, 652.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 262, 6.            <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 160; 289, 347..

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 653.

dung äusserst leicht die Elemente des Wassers. Sehr ähnlich verhalten sich auch die aus Citronellal erhältlichen Pulegon-Verbindungen. Als wir Citronellal einmal in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit etwas grösserer Mengen von Schwefelsäure reducirten, wurden neben Citronellal erhebliche Mengen eines cyclischen secundären Alkohols, welcher bei der Oxydation ein cyclisches Keton von der Formel  $C_{10}H_{22}O_2$  lieferte, gewonnen, welches die Elemente des Alkohols mehr als Pulegon enthält und welches wir in Form seines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, in bei  $114^{\circ}$  schmelzenden Blättchen krystallisirenden Oxims analysirt haben.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{23}NO_2$ .

Procente: C 67.60, H 10.80, N 6.57.

Gef.     »     » 67.44, 68.18, » 11.09, 11.33, » 6.72.

Trotz aller dieser Uebereinstimmungen verhindern uns die beobachteten Siedepunktsunterschiede, einerseits zwischen dem von uns aus Citronellal und Poleyöl-Pulegon bereiteten Pulegolen und anderseits zwischen Poleyölpulegon und dem durch Oxydation von Isopulegol erhaltenen Pulegon, schon jetzt die völlige Identität der beiden letzten Verbindungen auszusprechen; wir haben aus diesem Grunde auch das Pulegon aus Isopulegol vorläufig noch als Isopulegon bezeichnet. Ob die erwähnten Siedepunktsunterschiede davon herrühren, dass dem Pulegon aus Poleyöl Aethylenpolymere von der Formel

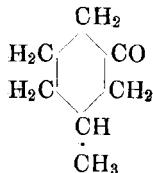


anhaften, welche erfahrungsgemäss den Siedepunkt der ungesättigten Verbindungen erhöhen und von denselben schwer zu trennen sind, oder ob dem Citronellal-Pulegon noch Verunreinigungen anhaften, oder endlich ob es über die aus den Raumformeln ersichtlichen Isomeriefälle hinaus noch andere Isomeren giebt, müssen weitere Versuche lehren.

Aus den nachstehenden Versuchen ergiebt sich der Beweis, dass Isopulegol und Isopulegon genau dieselben Structurformeln zukommen, welche für Pulegol und Pulegon abgeleitet worden sind.

#### Methyl - 1 - cyclohexanon - 5

(Cyclisches Methylhexenon),



A. v. Baeyer<sup>1)</sup> gibt an, dass Pulegon sich aus dem bei  $172^{\circ}$  schmelzenden Pulegonsemicarbazone durch Kochen mit verdünnten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 653.

Säuren regeneriren lassen. Wir haben bereits vor längerer Zeit beobachtet, dass das aus Citronellal-Pulegon dargestellte Semicarbazone unter diesen Bedingungen nicht ein Keton von der Formel  $C_{10}H_{16}O$ , sondern von der Formel  $C_7H_{12}O$  liefert, indem gleichzeitig Aceton entsteht. Das Keton von der Formel  $C_7H_{12}O$  lässt sich leicht erhalten, wenn man das aus Pulegon oder Isopulegon dargestellte, bei  $121^{\circ}$  schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Oxim,  $C_{10}H_{16}:NOH$ , einige Zeit mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure kocht. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, wobei nur geringe Mengen des gebildeten Acetons in den Aether übergehen. Die durch Abdestilliren concentrirte ätherische Lösung giebt bei der Behandlung mit Natriumbisulfit Krystallblättchen einer Doppelverbindung, welche bei der Zersetzung mit Soda das bei  $169^{\circ}$  siedende Methyl-1-cyclopentanon-5 liefert.

Dasselbe zeigt alle Eigenschaften, welche O. Wallach<sup>1)</sup> von der, durch hydrolytische Spaltung des Pulegons erhaltenen Verbindung angibt. Wir haben das Keton  $C_7H_{12}O$  in Form seines bei  $43^{\circ}$  schmelzenden, schon bei Zimmertemperatur sublimirenden Oxims analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}NO$ .

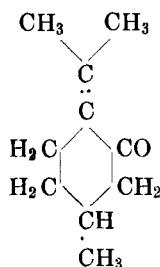
Procente: C 66.14, H 10.14.

Gef.      »      » 66.25,    » 10.55.

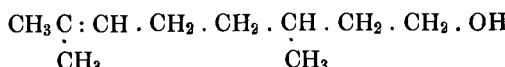
#### Constitution des *d*-Citronellals.

Der unter der Einwirkung oxydirender Agentien eintretende Zerfall des Citronellals in Aceton und eine Methyladipinsäure beweist, dass die Isopropengruppe  $(CH_3)_2C:$  im Molekül des Citronellals eine endständige Stellung einnimmt. Aus der unter Abspaltung von Aceton eintretenden Bildung von Methyl-1-cyclohexanon-5 aus Citronellal-Pulegon (Isopulegon) folgt, dass bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Cyclohexanring entsteht, was nur eintreten kann, wenn das Kohlenstoffatom der COH-Gruppe des Citronellals sich mit dem die Isopropengruppe  $(CH_3)_2C:$  des Citronellals tragenden Kohlenstoffatom vereinigt. Die CH.OH-Gruppe muss mithin der Gruppe  $C:(CH_3)_2$  auch im Isopulegol benachbart sein. Die Bildung ein und desselben Methylcyclohexanons einerseits aus dem leicht in Menthol übergehenden Poleyöl-Pulegon und andererseits aus dem Citronellal-Pulegon (Isopulegon) lässt ersehen, dass Pulegon und Isopulegon structuridentische Verbindungen sind und dass der einen wie der anderen die Formel:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 338.

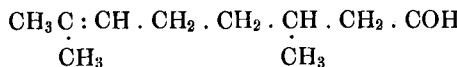


zukommt. Aus dieser Formel ergibt sich weiter, dass die COH-Gruppe des Citronellals und daher auch die CH<sub>2</sub>.OH-Gruppe des Citronellols zu der in beiden Verbindungen sich vorfindenden CH.CH<sub>3</sub>-Gruppe in der Metabeziehung steht und dass demgemäss dem Citronellol nur die Formel:

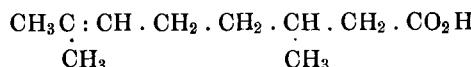


zukommen kann. Citronellol ist also ein Geraniol, dessen der  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe nächstliegende Aethylenbindung durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen aufgehoben ist.

Dementsprechend kommt dem Citronellal die Formel:



und der Citronellsäure die Formel:



zu.

## Natürliches Vorkommen von Verbindungen der Citronellalreihe

O. Döbner<sup>1)</sup> hat durch die Darstellung von Citral- $\beta$ -naphtocinchoninsäure neben Citronellal- $\beta$ -naphtocinchoninsäure aus dem Citronenöl nachgewiesen, dass darin ausser Citral auch Citronellal vorkommt. Wir haben häufig beobachtet, dass das aus Lemongras isolierte Citral bei der durch Essigsäureanhydrid bewirkten Umwandlung desselben in *p*-Cymol kleine Mengen von Isopulegol liefert. Auch in dem aus Lemongrasöl bereiteten Citral befinden sich mithin kleine Mengen von Citronellal.

Reines Geraniol ist ein optisch völlig inaktiver Alkohol. Einem jeden Experimentator, welcher sich längere Zeit mit Geraniol beschäftigt hat, ist aber bekannt, dass das aus verschiedenen Geraniumölen, den Oelen von *Andropogon Schoenanthus*, von *Andropogon Nardus* sowie dem Rosenöl u. s. f., isolirte Geraniol nur äusserst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2026.

schwierig optisch völlig inaktiv zu erhalten ist. Zu unserer Ueberschau konnte das betreffende Geraniol auch durch das mehrfach erwähnte Phtalestersäureverfahren nicht ohne Weiteres von den optisch activen Beimengungen befreit werden. Es kann sich dabei mithin nicht um einen optisch activen Kohlenwasserstoff handeln. Unsere Versuche haben vielmehr ergeben, dass die, aus den erwähnten Quellen stammenden Geraniole immer optisch active Citronellole in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Seit einiger Zeit ist man darauf aufmerksam geworden, dass zumal in den französischen, afrikanischen und Reunion-Pelargoniumölen neben Geraniol ein anderer Alkohol enthalten sein müsse. Barbier und Bouveault haben darüber im Verlauf der letzten Jahre in den Comptes rendus wiederholt berichtet; die Arbeiten dieser Forscher haben indessen lange Zeit nicht zu befriedigenden, die Sachlage ausreichend klärenden Ergebnissen geführt. Der Standpunkt unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet ist jüngst durch eine Veröffentlichung von J. Bertram und E. Gildemeister<sup>1)</sup> über Geraniol und Rhodinol in trefflicher Weise gekennzeichnet worden.

Markownikoff und Reformatzky<sup>2)</sup> sind durch ihre Arbeiten über das Rosenöl vor sechs Jahren zu dem Schluss geführt worden, dass der darin vorkommende Alkohol nach der Formel  $C_{10}H_{20}O$  zusammengesetzt sei. Semmler und der Eine von uns<sup>3)</sup> haben dagegen nachgewiesen, dass dieser Alkohol bei der Oxydation Citral liefert und demgemäß nach der Formel  $C_{10}H_{18}O$  zusammengesetzt sein müsse. Bertram und Gildemeister<sup>4)</sup> haben in Uebereinstimmung hiermit dargethan, dass mit Hülfe der in Aether unlöslichen Chlorcalcium-doppelverbindung reines Geraniol nicht nur aus Palmarosaöl, den Pelargoniumölen und Citronellaöl, sondern auch aus deutschem und türkischem Rosenöl isolirt werden kann.

Ein Alkoholgemisch, welches wesentlich andere physikalische Eigenschaften als reines Geraniol zeigt, ist, ausser von Barbier und Bouveault, von A. Hesse<sup>5)</sup> aus Pelargoniumöl (Reunion-Geraniöl) dargestellt worden. A. Hesse hat dasselbe durch Verseifen eines, aus dem betreffenden Ole bereiteten Gemisches von mit Wasserdämpfen nicht bzw. schwer flüchtigen Camphersäureestern erhalten.

Er hat den Alkohol als eine im Wesentlichen einheitliche chemische Verbindung angesprochen und als Reuniol bezeichnet. In den von der Firma Schimmel & Co. in den letzten Jahren erstatteten

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1896 [2], 53, 225.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 48, 293 und diese Berichte 23, 3191.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2708.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 49, 85.

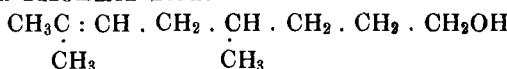
<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. 50, 474.

Handelsberichten<sup>1)</sup> ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass die letztere Annahme nicht zutrifft und dass das Hesse'sche Reuniol noch reichliche Mengen von Geraniol enthält<sup>2)</sup>.

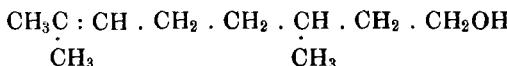
Vor wenigen Wochen haben Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> angegeben, dass, während Geraniol bei längerem Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140 — 160° zersetzt wird und keinen Benzoësäureester liefert, aus dem Pelargoniumöl (Reunion-Geraniumöl) und dem Rosenöl durch Erhitzen mit Benzoylchlorid ein unter 10 mm Druck bei 180 bis 220° siedender Benzoësäureester isolirt werden kann, welcher bei dem Verseifen einen nach der Formel C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O zusammengesetzten, unter 10 mm Druck bei 115° siedenden Alkohol von angenehm Geruch giebt.

In einer zweiten Veröffentlichung<sup>4)</sup> stellen die nämlichen Autoren fest, dass der betreffende Alkohol bei der Oxydation in Aceton und β-Methyladipinsäure zerfällt.

Sie folgern daraus, dass demselben nur eine der beiden nachstehenden Formeln zukommen könne:



oder



<sup>1)</sup> Siehe auch die citirte Abhandlung von Bertram und Gildemeister.

<sup>2)</sup> Anmerkung. Eine Mittheilung von H. Erdmann und P. Huth (Journ. prakt. Chem. 53, 42) über Rhodinol und Geraniol, welche eine unzutreffende Auffassung von der chemischen Natur der, im Rosenöl und den Perlagoniumölen sich vorfindenden Alkohole zum Ausdruck bringt, ist bereits eingehend und ausreichend von Bertram und Gildemeister (Journ. prakt. Chem. 53, 225) sowie von A. Hesse (Journ. prakt. Chem. 53, 238) widerlegt worden. Die Mittheilung enthält aber auch eine Reaction auf Geraniol, welche in der That mit Nutzen zur schnellen Charakterisirung dieses Alkohols verwendet werden kann.

Das bei 85° schmelzende Diphenylharnstoffchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CO.Cl, lässt sich (W. Michler, diese Berichte 8, 1664) durch Versetzen einer Benzol- bzw. Toluollösung von Phosgen mit Diphenylamin gewinnen. Es scheidet sich dabei das Chlorhydrat des Diphenylamins ab und Diphenylharnstoffchlorid bleibt in Lösung und wird durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen. Lässt man dieses Harnstoffchlorid in ätherischer Lösung auf das durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Geraniol leicht herzustellende Natriumgeraniol einwirken, so bildet sich alsbald Kochsalz und bei dem Verdunsten des Aethers bleibt das bei 83—84° schmelzende Diphenylurethan des Geraniols, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O.CO.(NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, zurück. Das Diphenylurethan des Citronellols krystallisiert nicht so leicht; aus diesem Grunde haben Erdmann und Huth nur die zuerst genannte Verbindung erhalten.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 122, 530.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 122, 673.

Fast gleichzeitig hat A. Hesse<sup>1)</sup> constatirt, dass O. Wallach<sup>2)</sup> aus dem von ihm bereiteten Reuniol einen Alkohol von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O isolirt habe.

Die vorstehenden Erläuterungen lassen alsbald erkennen, dass es sich in den erwähnten Fällen um eine Isolirung von Citronellol handelt.

Von den beiden Alkoholen Geraniol und Citronellol ist das letztere die weitaus beständigere Verbindung.

Wenn man daher ein Gemenge beider Alkohole der zersetzenden Einwirkung starker chemischer Agentien aussetzt, wird in der Regel Geraniol zuerst angegriffen, bezw. verändert oder zerstört. Noch leichter zersetzblich als Geraniol ist unter diesen Umständen der tertiäre Alkohol, Linalool. Erhitzt man ein Gemenge aus Geraniol und Citronellol mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid, so löst sich dasselbe um 150° auf. Steigert man die Temperatur der klaren Flüssigkeit auf 200°, so tritt Zersetzung des Geraniols unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs ein. Diese kommt im Verlauf von zwei Stunden zu Ende. Die gleichzeitig gebildete Phtalestersäure des Citronellols nimmt man in verdünnter Kalilauge auf und schüttelt wiederholt mit Aether aus, um alle anhaftenden neutralen Verunreinigungen zu beseitigen. Aus der Lösung des citronellylphtalestersauren Natriums kann man entweder das Citronellol durch Erhitzen mit starker Alkalilauge alsbald in Freiheit setzen oder die Citronellylphtalestersäure durch Ansäuern und Ausäthern zunächst isoliren und sie alsdann mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verseifen.

Mit Hülfe dieser Methode haben wir Citronellol ohne Mühe aus alle den ätherischen Oelen isoliren können, welche wie die Pelargoniumöle und Rosenöl davon etwas grössere Mengen, 10 und mehr Procente, enthalten. Die Methode versagt jedoch, ebenso wie der von Barbier und Bouveault eingeschlagene Weg, wenn es sich darum handelt, in einem Geraniolpräparat, z. B. dem Geraniol aus Citronellaöl, wenige Procente beigemengten Citronellols nachzuweisen.

Nach unseren Erfahrungen leistet das folgende Verfahren, welches auch gestattet, einen geringen Citronellolgehalt im Geraniol nachzuweisen, im Allgemeinen bessere Dienste:

In ein auf —10° abgekühltes Gemenge aus 60 Theilen Phosphortrichlorid und 100 Theilen absoluten Aethers wird eine stark gekühlte Lösung von 100 Theilen der, auf Citronellol zu untersuchenden Alkohole (Geranole) in 100 Theilen absoluten Aethers in kleinen Portionen so eingetragen, dass die Temperatur der Lösung niemals über 0° steigt. Das Gemisch lässt man 4—5 Tage

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. 53, 238.

<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften vom 8. Februar 1896.

bei Zimmertemperatur stehen. Nach Ablauf dieser Zeit giesst man auf zerkleinertes Eis aus und wäscht die sich sammelnde Aetherschicht einige Male mit Eiwasser. Man schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, welche daraus eine chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure aufnimmt und in dem Aether ein unter 15 mm Druck bei 90—105° siedendes Gemenge aus dem, im reinen Zustande unter 15 mm Druck bei 98—103° übergehenden Geranylchlorid und einem Kohlenwasserstoff zurücklässt. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass Geraniol durch Phosphortrichlorid unter den angegebenen Bedingungen glatt in dieses Gemenge übergeführt wird. Die wässrige Lösung des chlorhaltigen citronellylphosphorigestersäuren Natriums ist durch Schütteln mit Aether von jeder Spur anhaftender neutraler Verunreinigungen zu befreien. Man verseift das phosphorigestersaure Salz nach Zusatz von starker Alkalilauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade und treibt das in Freiheit gesetzte Citronellol im Dampfstrom über. Es ist uns noch nicht gelungen, die Zusammensetzung der chlorhaltigen Citronellylphosphorigestersäure vollkommen aufzuklären. Nach dem Verseifen enthält die Lösung etwas Chlornatrium und phosphorige Säure.

Das Verfahren liefert die besten Ausbeuten, wenn man auf 3 Mol. Alkohol 2 Mol. Phosphortrichlorid anwendet. Dieses lässt sich dabei weder durch Phosphoroxychlorid noch durch Phosphorpentachlorid ersetzen. Die Abscheidung des Citronellols erfolgt quantitativ, wenn das dem Versuch unterworfenen Alkoholgemisch mindestens 20 pCt. Geraniol enthält. Im anderen Falle wird ein Theil des Citronellols in den neutralen Citronellylphosphorigestsäureester umgewandelt. Dieser bleibt zurück, wenn man davon das Gemenge von Geranylchlorid und Kohlenwasserstoff absiedet, und wird durch Alkalilauge in phosphorige Säure und Citronellol zerlegt. Mit Hälfe des vorstehend beschriebenen Verfahrens haben wir in mehreren im Handel befindlichen, zumeist aus Citronellaöl dargestellten Geraniolpräparaten bis zu 5 pCt. Citronellol aufgefunden.

Nach Ausbildung des Phosphortrichloridverfahrens hat sich die Darstellung des *d*-Citronellols wesentlich vereinfachen lassen. Man kann dabei direct von Citronellaöl ausgehen, das darin enthaltene Citronellal, ohne es abzutrennen, unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln reduciren und aus dem resultirenden, wesentlich aus Geraniol und *d*-Citronellol bestehenden Gemisch das letztere alsbald mittels Phosphortrichlorid isoliren.

#### Zusammensetzung einiger ätherischer Oele.

##### a) Rosenöl.

Die Alkohole des Türkischen Rosenöles sieden unter 12 mm Druck bei 112—116° und betragen etwa 80 pCt. des Oeles. Durch

das vorstehende Verfahren konnten darin 75 pCt. Geraniol und etwa 25 pCt. Citronellol nachgewiesen werden. Einen anderen Alkohol haben wir im Rosenöl nicht aufgefunden.

Das aus dem Rosenöl isolirte Citronellol zeigt folgende Eigenschaften:

Es dreht im Decimeterrohr  $4^{\circ} 20'$  nach links. Das Rosenöl-Citronellol ist also *l*-Citronellol und der optische Antipode des durch Reduction von Citronellal erhaltenen *d*-Citronellols. Wir behalten für das *l*-Citronellol den Namen Rhodinol, welcher sich während einer Reihe von Jahren eingebürgert hat, bei.

Rhodinol (*l*-Citronellol) siedet unter 15 mm Druck bei  $113-114^{\circ}$ .

Volumgewicht bei  $20^{\circ} = 0.8612$ .

Brechungsindex  $\text{nd} = 1.45789$ .

Molekularrefraction: Ber. für  $C_{10}H_{20}O = 49.26$ .

Gef. 49.43.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O$ .

Procente: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 76.39, » 12.83.

Wenn man Rhodinol (*l*-Citronellol) genau ebenso wie *d*-Citronellal abbaut, erhält man neben Aceton eine  $\beta$ -Methyladipinsäure, welche wie die aus *d*-Citronellal und Pulegon dargestellte  $\beta$ -Methyladipinsäure bei  $84.5^{\circ}$  schmilzt, aber in 33 prozentiger wässriger Lösung  $2^{\circ}$  nach links dreht, also *l*- $\beta$ -Methyladipinsäure ist.

Wenn man gleiche Gewichtsttheile von *d*- und *l* $\beta$ -Methyladipinsäure zusammen umkrystallisiert, so erhält man die racemische, also optisch inactive  $\beta$ -Methyladipinsäure, welche etwas schwerer löslich als die optisch activen Configurationn ist und leicht in, bei  $93$  bis  $94^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Wir haben in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> schon einmal betont, dass die optisch activen organischen Verbindungen zuweilen einen besonders ausgeprägten und häufig stärkeren Geruch als das entsprechende racemische Gemisch zeigen. Das gilt auch vom Rhodinol (*l*-Citronellol), welches angenehm süßlich und rosenartig riecht. Bei alledem würde man sich täuschen, wenn man annähme, dass in dem Rhodinol das specifische Rosenaroma isolirt sei. Der Geruch der Rosen röhrt nicht, wie der des Bittermandelöls (Benzaldehyd), des Waldmeisters oder der Toncabohnen (Cumarin), der Vanille (Vanillin), der Heliotropessenz (Piperonal) oder des Veilchens bezw. der Iriswurzel (Ionon, Iron) von einer einzigen chemischen Verbindung her, sondern wird, ebenso wie der Geruch des Citronen-, Bergamott- und Lavendelöles etc., gleichzeitig durch mehrere Riechstoffe bedingt. Im Rosenöl finden sich von solchen, ausser dem Geraniol, Rhodinol und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 691.

Fettsäureestern dieser Alkohole, noch kleine Mengen von aldehyd- bzw. ketonartigen Verbindungen und andere riechende aromatische Körper vor. Mithin kann die künstliche Herstellung des Rosenaumas nicht länger als ein rein chemisches Problem betrachtet werden, sondern ist vielmehr eine von einem Riechstoffkünstler zu lösende Aufgabe. Der Chemiker kann diesen durch die nähere Bezeichnung bzw. weitere Charakterisirung der riechenden chemischen Substanzen, auf welche es bei der herzustellenden Mischung ankommt, zwar wesentlich unterstützen, die Aufgabe des Riechstoffkünstlers ist aber trotzdem keine leichte. Die vollwerthige künstliche Herstellung von Blumendüften dürfte, soweit zusammengesetzte Gerüche, wie bei den Rosen, in Frage kommen, noch lange ähnliche Schwierigkeiten bieten, wie der Ersatz eines guten Naturweines durch einen völlig gleichwertigen Kunstwein.

#### b) Spanisches Geraniumöl.

Dasselbe enthält ausser Kohlenwasserstoffen ca. 70 pCt. Alkohole, welche unter 15 mm Druck bei 108—120° sieden. Dieselben bestehen zu ca. 65 pCt. aus Geraniol und zu 35 pCt. aus einem Gemisch von *d*- und *l*-Citronellol, in welchem die *l*-Configuration etwas überwiegt und das daher im 1 dem-Rohr — 1° 12' dreht.

#### c) Afrikanisches Geraniumöl

enthält 75 pCt. Alkohole, welche zu  $\frac{4}{5}$  aus Geraniol und zu  $\frac{1}{5}$  aus einem Gemenge von *d*- und *l*-Citronellol bestehen. Letzteres drehte im 1 dem-Rohr — 1° 20'.

#### d) Reunion-Geraniumöl

liefert 80 pCt. Alkohole vom Sdp. 90—115° unter 12 mm Druck. Dieselben bestehen zu 50 pCt. aus Geraniol. Mit Hülfe des Phosphortrichloridverfahrens werden aus dem Alkoholgemenge etwa 50 pCt. des *d*- und *l*-Citronellolgemisches abgeschieden, das sich auffallender Weise mit einer geringen Menge eines unangenehm linaloolartig riechenden, niedriger als Citronellol siedenden Alkohols verunreinigt erwies. Wir haben diesen Alkohol noch nicht näher untersucht, aber festgestellt, dass derselbe sich insofern ebenso wie Linalool verbhält, als er beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid etc. Ester-säuren nicht liefert und dadurch anscheinend unter Kohlenwasserstoffbildung zersetzt wird.

Das früher erwähnte Hesse'sche Reinigungsverfahren des Reunion-Geraniumöls (Pelargoniumöls), bei welchem durch Erhitzen mit Camphersäureanhydrid aus den Alkoholen mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Campherestersäuren dargestellt werden, bedingt mithin nicht nur die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe, sondern auch des unangenehm linaloolartig riechenden Alkohols aus dem Reunion-Geraniumöl.

Im Uebrigen enthält das nach dem Hesse'schen Verfahren gereinigte Alkoholgemisch Geraniol und Citronellol im annähernd gleichen Verhältniss wie das Ausgangsmaterial. Die daraus mittels der Phosphortrichloridmethode abgeschiedenen Citronellole drehten im 1 dcm-Rohr — 2° 15', enthalten also ziemlich viel überschüssiges *l*-Citronellol.

Dass die aus den Pelargoniumölen isolirten Citronellole Gemische von *d*- und *l*-Citronellol sind, lässt sich in einfacher Weise durch einen Oxydationsversuch nachweisen.

Bei der Oxydation des Citronellols aus Pelargoniumölen entsteht nämlich ausser Aceton nicht eine active, bei 84.5° schmelzende, sondern alsbald eine bei 89—90° schmelzende  $\beta$ -Methyladipinsäure, welche in 33 prozentiger wässriger Lösung im 1 dcm-Rohr nur noch — 0° 10' dreht und aus welcher durch einmaliges Umkristallisiren aus Benzol, reine inactive, racemische, bei 93—94° schmelzende  $\beta$ -Methyladipinsäure erhalten wird.

Analyse: Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>.

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef.      »      » 52.67,    » 7.74.

#### Nachschrift.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist Heft 12 Compt. rend. T. 122 erschienen. In demselben theilen Barbier und Bouveault S. 737 mit, dass Rhodinol aus Pelargoniumöl, also ein Gemisch aus *d*- und *l*-Citronellol, bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuregemisch neben dem entsprechenden Aldehyd Rhodinal (Citronellal) Menthon geliefert habe. Die beiden Verbindungen sind in Form ihrer Semicarbazone von einander getrennt worden. Barbier und Bouveault constatiren, dass sie dabei in grösserer Menge ein bei 115° schmelzendes, in Aether lösliches Semicarazon erhalten haben, welches sie als das Semicarazon des Rhodinals ansprechen. Die gemachte Schmelzpunktsangabe stimmt nicht mit unseren Beobachtungen. Wir haben aus Citronellal ein bei 79—80° schmelzendes Semicarazon hergestellt. In kleinerer Menge, berichteten Barbier und Bouveault, sei ein in Aether unlösliches bei 186—187° schmelzendes Semicarazon entstanden, welches sich als identisch mit dem Menthonsemicarazon erwiesen habe.

Barbier und Bouveault folgern aus den angeführten Befunden, dass Rhodinal (Citronellal) sich leicht zu Menthon isomerisire.

Wir haben grosse Mengen von Citronellal nach verschiedenen Richtungen verarbeitet und dabei eine Umlagerung dieses Aldehyds in Menthon bisher nicht wahrgenommen. Wir haben aber mit aller Schärfe nachgewiesen, dass Citronellal unter der Einwirkung saurer condensirender Agentien in den secundären cyclischen Alkohol, welchen wir vorläufig als Isopulegol bezeichnen, übergeht.

Die Beobachtungen von Barbier und Bouveault weisen auf die Möglichkeit hin, dass Pulegol sich unter gewissen Bedingungen — vielleicht spontan beim Sieden — theilweise in das isomere, niedriger siedende Menthon umlagert.

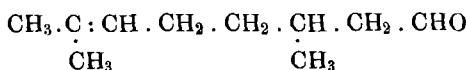
Wenn diese Vermuthung sich als zutreffend erweist, dürften die von uns beobachteten Siedepunktsunterschiede zwischen Isopulegol und Pulegol, Isopulegon und Pulegon eine sehr einfache Erklärung finden und von den durch die vorstehende Untersuchung aufgeworfenen Fragen die einzige noch nicht völlig gelöste in sehr befriedigender Weise beantwortet werden.

Wir stellen alsbald weitere Versuche zur Aufklärung des Sachverhalts an.

**164. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber zwei sauerstoffhaltige Basen aus Citronellaldoxim.**

(Eingegangen am 21. März.)

## Die Feststellung der Constitution des Citronellals



und der geführte Nachweis<sup>1)</sup>), dass dasselbe unter Ringschliessung leicht in eine Verbindung umgewandelt wird, welche mit dem Pulegol wahrscheinlich identisch und jedenfalls structuridentisch ist, verleihen einigen Versuchen ein erhöhtes Interesse, die wir schon vor mehreren Jahren angestellt haben und welche wir deshalb jetzt mittheilen.

## Amino-4-menthon?

(Methyl-1-methoäthyl-4-amino-4-cyclohexanon-5.)

Wenn man Citronellaldoxim in mindestens 40 prozentiger Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen lässt, so wird bei dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr das unveränderte Aldoxim gefällt, sondern erst der alkalisch gemachten Lösung entzieht Aether eine mit dem Citronellaldoxim isomere Base, welche mit mehrbasischen Säuren gut krystallisirende, saure Salze bildet und unter 13 mm Druck bei  $118^{\circ}$  siedet, während Citronellaldoxim unter demselben Druck bei  $135-134^{\circ}$  übergeht.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO.

Procente: C 71.01, H 11.27.

Gef. » » 69.30, » 11.27.

<sup>1)</sup> Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann u. R. Schmidt.