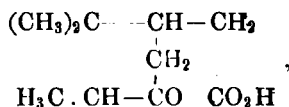
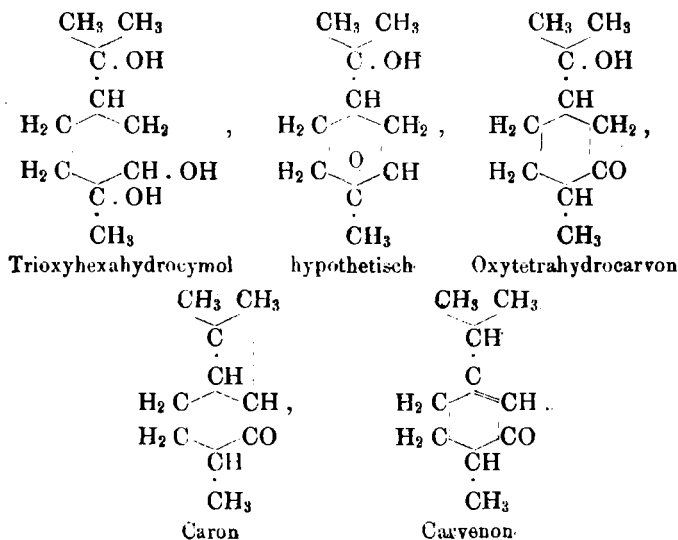


in analoger Weise Pinonsäure,



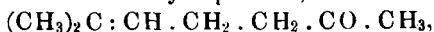
liefert, ist nunmehr auch der von O. Wallach<sup>1)</sup> beobachtete Uebergang des durch Oxydation von Terpeneol gewonnenen Trioxyhexahydrocymols in Carvenon leicht verständlich; er lässt sich durch die nachstehenden Formelbilder darstellen:



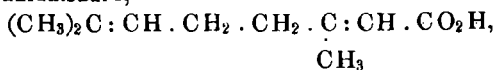
#### 482. Ferd. Tiemann: Ueber die Umwandlung von Geraniumsäure in Citronellsäure.

(Aus dem Berliner l. chem. Universitäts-Laborat.; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> habe ich die Methoden ausführlich erörtert, welche die Synthese des Methylheptonons,



und der Geraniumsäure,



gestatten. Diese Methoden sind meines Erachtens in theoretischer Beziehung von hervorragendem Interesse. Man kann, wie ich gezeigt

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

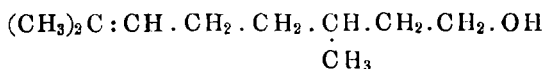
<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 818 und 824.

habe<sup>1)</sup>, von der Geraniumsäure rückwärts zu ihrem Aldehyd, dem Citral, gelangen, diesen zu dem entsprechenden primären Alkohol, Geraniol, reduciren, das Geraniol in den tertiären Alkohol, Linalool, umwandeln und endlich Geraniol und Linalool in Terpinhydrat überführen<sup>2)</sup>. Man kann aus Citral Pseudojonon und Jonon darstellen. Die zumal von Wallach studirten Uebergänge von Terpinhydrat zum Terpeneol und den Kohlenwasserstoffen, Dipenten, Terpinen und Terpinolen sind seit längerer Zeit bekannt, und die Umwandlungen von Dipenten in Carvon, von Carvon in Dihydrocarvon und in Carvomenthon (Tetrahydrocarvon), von Dihydrocarvon in Caron und Carvenon etc., sind nach den dafür besonders von O. Wallach und A. v. Baeyer ausgearbeiteten Verfahren leicht ausführbar.

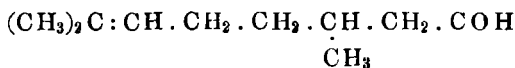
Alle die genannten Glieder der Terpengruppe gehören mithin zu den auf synthetischem Wege zugänglichen organischen Verbindungen.

Anders aber verhielt es sich bislang mit den Gliedern der Citronellreihe und den daraus darstellbaren, weiter unten erwähnten, cyclischen Terpenverbindungen.

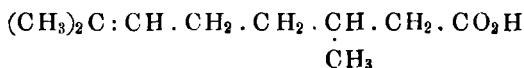
R. Schmidt und ich<sup>3)</sup> haben auf analytischem Wege den Nachweis geführt, dass dem Citronellol, dem Citronellal und der Citronellsäure die folgenden Formeln:



Citronellol,



Citronellal,



Citronellsäure

zukommen.

Diese Auffassung ist indessen noch nicht auf synthetischem Wege controllirt worden.

Wie die letzte Formel ersehen lässt, ist die Citronellsäure eine an den  $\alpha\beta$ -Kohlenstoffatomen dihydrierte Geraniumsäure. Es ist bekannt, dass die  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren sich durch Wasserstoff im Entstehungszustande im Allgemeinen leicht in die entsprechenden gesättigten Säuren überführen lassen. Die Reduction der Geraniumsäure gelingt indessen nicht, wenn man sich des zu diesem Zweck ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 827, 828.

<sup>2)</sup> Siehe Tiemann und Schmidt, diese Berichte 28, 2137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 918.

wöhnlich angewandten Mittels — Kochen mit Wasser und Natrium-amalgam — bedient; man gelangt dagegen zum Ziel, wenn man ein stärkeres Reductionsmittel anwendet.

#### Citronellsäure aus Geraniumsäure.

Die zu dem nachstehenden Versuche verwandte Geraniumsäure wurde aus Citral über das Citraloxim und Geraniumsäurenitril, durch Verseifen des Letzteren, dargestellt. Die so erhaltene Geraniumsäure siedete unter 23 mm Druck constant bei  $163^{\circ}$  und hatte bei  $20^{\circ}$  ein Volumgewicht von 0.962.

20 g dieser Geraniumsäure und 200 g Amylalkohol wurden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. In die kochende Lösung trug man in kleinen Stücken durch den Kühler möglichst rasch hintereinander, ohne die Lösung des vorher eingeworfenen Stückchens abzuwarten, 20 g Natrium ein und erhitzte, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Aus dem in Wasser gegossenen Reactionsproduct wurde der Amylalkohol im Dampfstrom abgetrieben. Die aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der beim Absieden des Aethers erhaltene ölige Rückstand der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die Hauptfraction siedete unter 23 mm Druck bei  $157-157.5^{\circ}$ . Sie bestand aus reiner Citronellsäure.

Die Ausbeute an reiner Citronellsäure betrug mehr als 60 pCt. vom Gewicht der angewandten Geraniumsäure.

$C_{10}H_{18}O_2$ . Ber. C 70.59, H 10.59.  
Gef. » 70.59, » 10.57.

Die physikalischen Eigenschaften der synthetischen Citronellsäure wurden, wie folgt, festgestellt:

Volumgewicht bei $21^{\circ}$	. . . . .	0.9292.
Brechungsindex $n_D$	. . . . .	1.4534.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{18}O_2$	$ \bar{M}  =$	49.44.
» » gef.		49.43.

Die synthetische Citronellsäure ist, wie kaum bemerkt zu werden braucht, optisch-inactiv.

Um die synthetische Citronellsäure mit aller Sicherheit zu identificiren, wurde aus Citronellal über das Citronellaloxim und Citronellsäurenitril, durch Verseifen des Letzteren, reine Citronellsäure bereitet.

Ich stelle hierunter die Eigenschaften der synthetischen Citronellsäure, mit denen der aus Citronellal neuerdings gewonnenen, sowie der von R. Schmidt und mir untersuchten Citronellsäure zusammen:

	Synthetische Citronellsäure	Neuerdings aus Citronellal bereitete Citronellsäure	Citronellsäure von R. Schmidt und F. Tiemann
Sdp. . . . .	157—157,5° unter 23 mm Druck	152° unter 18 mm Druck	143° unter 10 mm Druck
Volumgewicht .	0.9292	0.9260	0.9308
Brechungsindex $n_D$	1.4534	1.4531	1.4545
Mol.-Ref.			
Ber. f. $C_{10}H_{18}O_2$	49.44	49.44	49.44
Mol.-Ref. gef.	49.49	49.64	49.90

Citronellsäureamid,  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH.CO.NH_2$ .  
 $CH_3$

Citronellsäurenitril verseift sich schwer mit alkoholischer Kalilauge. Wendet man 15-procentige Lauge an und lässt die Einwirkung nur 5—6 Stunden andauern, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das Citronellsäureamid als weisse Krystallmasse ab. Das Amid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester und schwer in Wasser. Von siedendem Ligroin wird es aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in weissen, bei 81.5—82.5° schmelzenden Nadeln wieder aus.

$C_{10}H_{19}NO$ . Ber. C 71.00, H 11.29, N 8.29.  
 Gef. » 70.88, » 11.75, » 8.57.

#### Citronellal aus Citronellsäure.

17 g Citronellsäure, mit etwas Alkohol gemischt, wurden mit der äquivalenten Menge Kalk (2.8 g) und Calciumformiat (6.5 g) zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde fein zerrieben, mit Sand gemengt und das Gemenge in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Dabei gingen 9 g eines braunen Oeles über, welches neben einem brenzlichen, einen deutlichen Geruch nach Citronellal zeigte. Das braune Oel wurde im Dampfstrom übergetrieben und sodann der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Citronellal siedet unter 25 mm Druck bei 103—105°.

Aus dem obigen Oele wurden ca. 2 g, also 12 pCt. vom Gewicht der angewandten Citronellsäure, als eine unter 25 mm Druck zwischen 97—110° übergehende, stark nach Citronellal riechende Fraction gewonnen. Ein zweiter Versuch lieferte dieselbe Ausbeute an rohem Citronellal.

Da die Reinigung kleiner Mengen von Citronellal mittels der Natriumbisulfitdoppelverbindung nicht bequem ist, habe ich es vorgezogen, das Citronellal in dem erhaltenen Rohproduct mittels der Döbner'schen Methode (diese Berichte 27, 354 u. 2020) nachzuweisen. Die so dargestellte Citronellylnaphtocinchoninsäure wurde zum Zwecke der Reinigung durch Auflösen in alkoholischer Salzsäure

in ihr Chlorhydrat verwandelt. Durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure erhält man daraus einen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol die Citronellylnaphtoeinchoninsäure von bekanntem Krystallhabitus mit dem von Döbner angegebenen constanten Schmelzpunkt von  $225^{\circ}$  lieferte.

Stickstoffbestimmung:

$C_{23}H_{25}NO_2$ . Ber. N 4.03. Gef. N 4.23.

Citronellal ist unschwer zu Citronellol zu reduciren<sup>1)</sup>.

Durch die beschriebenen Versuche ist der Nachweis erbracht, dass hinfort nicht nur Citronellsäure, Citronellal und Citronellol, sondern auch die aus Citronellal leicht darstellbaren cyclischen Verbindungen der Terpengruppe, Isopulegol, Isopulegon, Pulegol, Pulegon, Menthol und Menthon, sowie ihre Derivate den synthetisch herstellbaren organischen Verbindungen zuzuzählen sind.

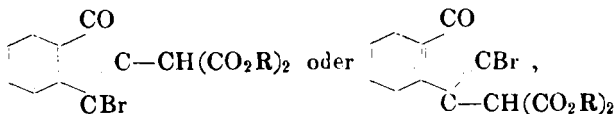
Ich bin Hr. Dr. H. Tigges, welcher mich bei Ausführung dieser Untersuchung unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

#### 483. C. Liebermann: Ueber Farbreactionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In meiner letzten Mittheilung über Carminsäure<sup>2)</sup> hatte ich Gelegenheit, die vor längerer Zeit von Roser und Haseloff<sup>3)</sup> entdeckte schöne Farbreaction zwischen Dichlorindon und Mononatriummalonsäureester zu besprechen, und sie am Dibromindon etwas weiter zu verfolgen. Es hatte sich dabei gezeigt, dass das im letzteren Falle entstehende Product ein Monobromindonmalonsäureester ist,



der sich durch Austausch eines Bromatoms des Dibromindons gegen den Malonsäureesterrest bildet.

Dieser, durch ihren momentanen Verlauf beim Zusammenbringen kalter Lösungen und durch ihren Farbreichthum auffallenden Reaction lässt sich nun, wie das Folgende zeigt, nach verschiedenen Richtungen eine weite Ausdehnung geben.

<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte **29**, 906.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 2081.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **247**, 138.