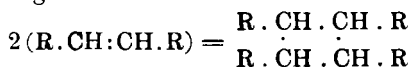


**18. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von alkalischen und sauren Agentien auf Citral.**

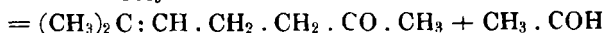
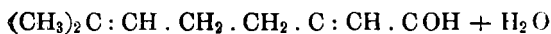
(Eingegangen am 30. December 1898.)

Citral ist ein ungesättigter, aliphatischer Aldehyd, welcher von chemischen Agentien sowohl saurer als basischer Natur leicht angegriffen wird. Namentlich die letzteren wirken in kurzer Zeit verharzend auf Citral ein, wandeln also diesen Aldehyd in nicht oder schwer flüchtige, bislang nicht krystallisirt erhaltene Producte um. Es ist bekannt, dass organische Verbindungen, welche doppelte Bindungen enthalten, z. B. Styrol,  $C_6H_5.CH:CH_2$ , sich leicht polymerisiren, indem mehrere Moleküle zu einem complexeren Molekül zusammentreten. Die einfachste Polymerisirung dieser Art lässt sich durch die Gleichung:



veranschaulichen.

Ob die unter der Einwirkung von alkalischen Agentien erfolgende Verharzung des Citrals auf einer solchen Polymerisirung beruht oder durch Condensationen bedingt wird, welche unter Wasserabspaltung eintreten können, indem die Aldehydgruppe eines Moleküls Citral mit einer Methyl- oder einer Methylen-Gruppe eines anderen Moleküls Citral reagirt, ist noch nicht ermittelt. Alkalische Agentien wirken aber auch hydrolysirend auf Citral ein, wie der beim Erwärmen mit Sodalösung nach der Gleichung:

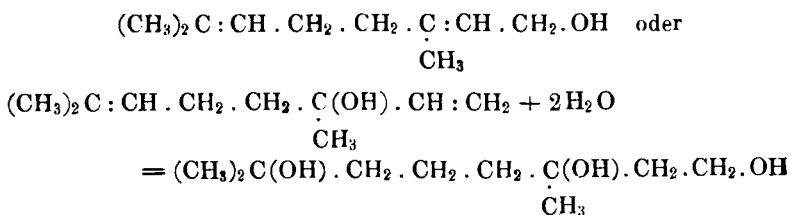


erfolgende Zerfall des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd beweist. Wenn man mithin Citral unter dem Einfluss eines alkalischen Agens mit einer anderen Verbindung reagiren lässt, so hat man mit dem Umstande zu rechnen, dass die soeben erläuterten Umwandlungen, welche Citral für sich allein durch alkalische Agentien erleidet, gleichzeitig eintreten. Es folgt daraus unmittelbar, dass keine durch alkalische Agentien veranlasste Wechselwirkung zwischen Citral und einer anderen Substanz absolut quantitativ verlaufen kann.

Die Wirkung saurer Agentien auf ungesättigte, organische Verbindungen geschieht zunächst immer in dem Sinne, dass die Elemente der betreffenden Säuren bzw. des Wassers sich an je eine der doppelten Kohlenstoffatombindungen der bezüglichen Substanzen anlagern. So gehen z. B., wie R. Schmidt und ich<sup>1)</sup> gezeigt haben, Geraniol

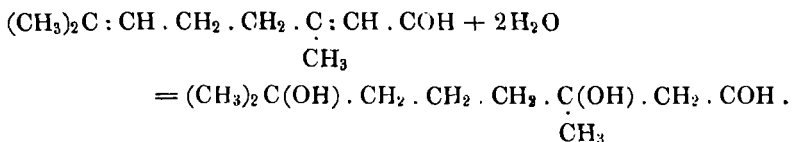
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2137.

und Linalool beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure gemäss den Gleichungen:

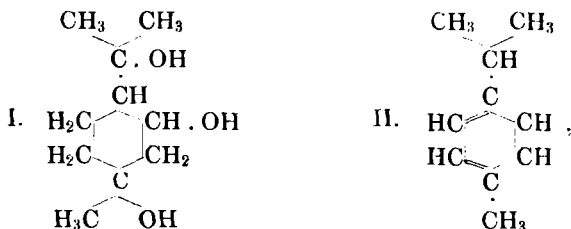


in Terpinhydrat über.

Citral wird nach F. D. Dodge<sup>1)</sup> durch Salzsäure, nach F. W. Semmler<sup>2)</sup> durch Kaliumhydrosulfat, nach Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> durch Eisessig beim Erwärmen leicht in Cymol übergeführt. Ich habe eine mehr oder weniger vollständig erfolgende Umwandlung in Cymol bei Einwirkung der meisten, selbst schwacher Säuren auf Citral beobachtet. Dieser Umwandlung geht ebenfalls eine Anlagerung der Elemente des Wassers, bezw. von Säuren, voraus. Die Hydrolyse des Citrals lässt sich, wenn man dabei der einfacheren Darstellung halber von der eventuell in erster Linie eintretenden Anlagerung der Elemente von Säuren an Aethylenbindungen absieht und die vorliegende Erfahrung berücksichtigt, dass bei Anlagerung von Wasser an Aethylenbindungen die Hydroxylgruppen mit Vorliebe an methylierte Kohlenstoffatome treten, wie folgt formulieren:



Das gesättigte, dihydroxylierte Citralderivat lagert sich alsbald zu einer cyclischen Verbindung etwa von der Formel I



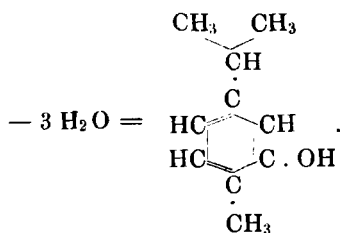
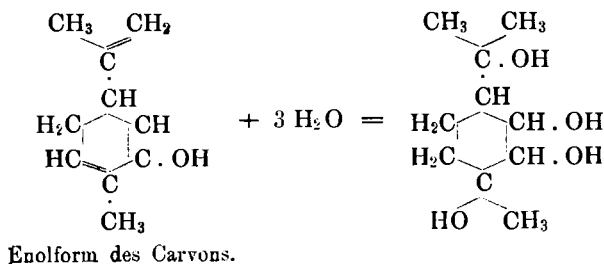
um, welche unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser gerade ebenso Cymol, Formel II, liefert, wie unter der Einwirkung von Säuren aus Carvon

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 12, 553.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 201.

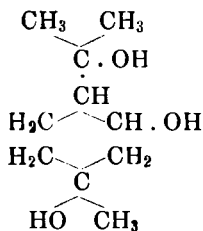
<sup>3)</sup> Compt. rend. 118, 1051.

Carvacrol entsteht. Dieser Process lässt sich durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen:

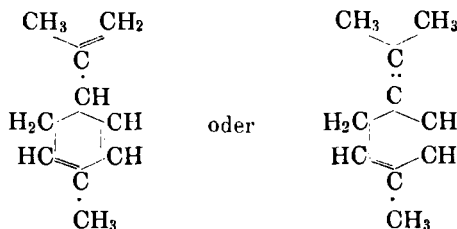


Man ersieht daraus, dass in dem einen wie im anderen Falle aus dem Product der Hydrolyse durch directe Wasserabspaltung nicht ein Benzolderivat mit drei doppelten Bindungen im Kern entstehen kann.

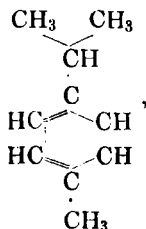
Aus einer etwa nach der Formel:



zusammengesetzten Verbindung, welche, wie erläutert wurde, bei Ringschliessung aus dem hydrolysirten Citral entstehen sollte, können durch Abspaltung von drei Molekülen Wasser in einer ersten Phase vielmehr nur Gebilde von den Formeln:



erhalten werden. Wenn diese in Cymol,



übergehen, muss durch erneute Anlagerung und Abspaltung von Wasser genau ebenso wie bei dem oben schon formulirten Uebergang der Enolform des Carvons in Carvacrol die ausserhalb des Sechsringes liegende doppelte Bindung wandern. Eine solche Verlegung einer ausserhalb des Kohlenstoffatomringes liegenden doppelten Bindung in den Kohlenstoffatomring scheint bei vielen cyclischen organischen Verbindungen mit grosser Leichtigkeit einzutreten, besonders wenn als Producte der Umlagerung wirkliche Benzolderivate entstehen können.

Der Uebergang von Carvon in Carvacrol, sowie die ausserordentlich leicht erfolgende Bildung von Cymol aus Citral weisen sehr bestimmt auf den soeben geschilderten Verlauf der bei Einwirkung von Säuren auf die genannten Verbindungen eintretenden Reactionen hin.

Entschieden schwieriger ist nach den vorliegenden Erfahrungen die Verlegung einer Aethylenbindung in offenen Kohlenstoffketten zu bewirken. Eine durch alkalische Agentien bewirkte Verschiebung einer doppelten Bindung ist zuerst von Fittig und Buri. bezw. Fittig und Weinstein bei der Hydropiperinsäure nachgewiesen worden<sup>1)</sup>. Analoge Beobachtungen haben später auch andere Forscher gemacht<sup>2)</sup>. Systematisch ist diese Reaction von R. Fittig<sup>3)</sup> bei der Ueberführung von  $\beta \gamma$ - in  $\alpha \beta$ -ungesättigte Säuren studirt worden. Sie tritt, wie der genannte Forscher dargethan hat, erst bei längerem Kochen mit Alkalilauge und in der Regel nicht vollständig ein. Die Verschiebung einer Aethylenbindung in einer offenen Kohlenstoffkette unter der Einwirkung alkalischer Reagentien ist methodisch ferner bei der Umwandlung von allylirten Benzolderivaten in propenylirte Benzolderivate

<sup>1)</sup> Fittig und Buri, Ann. d. Chem (1882) 216, 171; Fittig und Weinstein, Ann. d. Chem. 227, 48.

<sup>2)</sup> A. v. Baeyer, Hydromuconsäure, diese Berichte 18, 680 und Rupe, Ann. d. Chem. 256, 26.

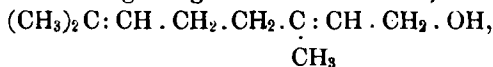
<sup>3)</sup> Siehe diese Berichte 26, 2079 und folgende, in den Berichten und Annalen der Chemie veröffentlichte Abhandlungen desselben Autors und besonders auch den zusammenfassenden Vortrag desselben, diese Berichte 27, 2658.

(z. B. bei der Ueberführung von Apiol in Isoapiol, von Safrol in Isosafrol, Methyleugenol in Methylisoeugenol, Eugenol in Isoeugenol etc.) studirt worden<sup>1)</sup>. Die Verschiebung der doppelten Bindung tritt auch in diesen Fällen erst bei längerem Kochen ein. Bei der Ueberführung von Eugenol in Isoeugenol ist ausserdem eine erhebliche Temperatursteigerung unerlässliche Bedingung für das Gelingen des Versuches.

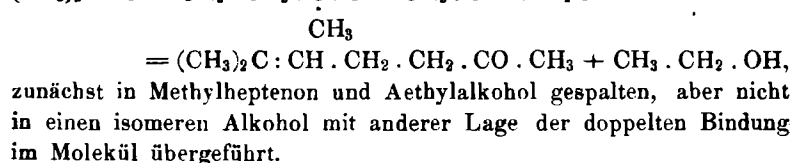
Bei der Umwandlung von  $\beta\gamma$ - in  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren wandert die doppelte Bindung an ein die Carboxylgruppe tragendes Kohlenstoffatom, und bei der Ueberführung von allylirten in propenylirte Benzolderivate verlegt sie sich an das Kohlenstoffatom, welches direct am Benzolkern haftet.

Unter der Einwirkung alkalischer Agentien ist in ungesättigten aliphatischen Alkoholen, so viel mir bekannt, eine Verschiebung der doppelten Bindung bislang niemals beobachtet worden.

So ist z. B. der ungesättigte Alkohol Geraniol,



eine gegen alkalische Agentien relativ beständige Verbindung. Geraniol wird, wie aus Versuchen von Ph. Barbier<sup>2)</sup> folgt, selbst von concentrirter, alkoholischer Kalilauge erst bei Temperaturen um 150° angegriffen und dabei, wie ich gezeigt habe<sup>3)</sup>, gemäss der Gleichung:



Der tertiäre Alkohol Linalool ist gegen alkalische Agentien noch beständiger, als der primäre Alkohol Geraniol.

<sup>1)</sup> Siehe von Gerichten, Umwandlung von Apiol, diese Berichte 9, 1477; G. Ciamician und P. Silber, Ueberführung von Apiol in Isoapiol, diese Berichte 21, 913, 1621 u. 2129; 22, 119 u. 2481; 23, 2283; J. Ginsberg, dieselbe Umwandlung, diese Berichte 21, 1192; Paterno und Nisini, diese Berichte 22, 644; G. Ciamician und P. Silber, Umwandlung von Safrol in Isosafrol, und von Methyleugenol in Methylisoeugenol, diese Berichte 23, 1159, 1164; J. F. Eykmann, diese Berichte 22, 2736 u. 3731; 23, 855; Umwandlung von Safrol in Isosafrol, Methyleugenol in Methylisoeugenol, Aethylchavibetol in Aethylisochavibetol, Chavicol in Anethol; F. Tiemann, Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, diese Berichte 23, 2870 (siehe auch J. F. Eykmann, diese Berichte 23, 860 und G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte 23, 1164), A. Einhorn und C. Frey, Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, diese Berichte 27, 2455; F. Tiemann, Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, diese Berichte 27, 2580.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 126, 1423. <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2989.

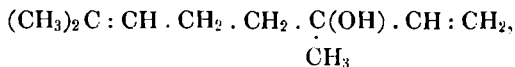
*Versuche zur Verlegung der doppelten Bindungen im Citral durch Natronlauge.*

Der dem primären Alkohol Geraniol entsprechende Aldehyd, das Citral, wird, wie ich erläutert habe, durch alkalische Agentien einerseits leicht verharzt, andererseits in Methylheptonon und Acetaldehyd gespalten. Eine Wanderung der doppelten Bindung, d. h. also die Umwandlung des Citrals in ein Isomeres, findet dagegen bei der Wechselwirkung zwischen Citral und Alkalilauge nicht statt.

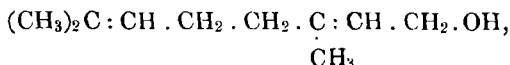
So lieferten z. B. 100 Theile Citral schon nach einstündiger Einwirkung von fünfprocentiger Natronlauge in der Schüttelmaschine ein Product, aus welchem durch Schütteln mit einer Auflösung äquivalenter Mengen von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat 23 Theile einer verharzten, stark nach Methylheptonon riechenden Materie abgetrennt werden konnten; ein Zeichen, dass eine lebhaftere Wechselwirkung zwischen Citral und Natronlauge stattgefunden hatte. Der aus der wässrigen Lösung durch Versetzen mit Natronlauge und Ausziehen mit Aether zurückgewonnene Aldehyd erwies sich gleichwohl als völlig unverändertes Citral und wurde als solches, ausser durch die Siedeprobe, durch Darstellung der bei 199—200° schmelzenden Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure und durch Umwandlung in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure gekennzeichnet.

*Versuche zur Verlegung der doppelten Bindungen im Citral durch saure Agentien.*

Unter der Einwirkung von Säuren, welche so ausserordentlich leicht in dem oben erläuterten Sinne die Wanderung von doppelten Bindungen bei ungesättigten, cyclischen, organischen Verbindungen bewirken, ist die Verschiebung einer doppelten Bindung in ungesättigten organischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, meines Wissens, nur in vereinzelten Fällen beobachtet worden. Methodische Studien über die Bedingungen, unter denen eine durch Säuren zu bewirkende Verschiebung einer doppelten Bindung in ungesättigten, aliphatischen Verbindungen eintritt, liegen nicht vor. Als ein Beispiel für eine derartige Wanderung einer doppelten Bindung kann der durch Säuren zu bewirkende Uebergang des Linalools,



in Geraniol,



betrachtet werden, bei welchem allerdings mit der Verschiebung der doppelten Bindung die Wanderung des Alkoholhydroxyls Hand in Hand geht.

Geraniol wird durch schwach saure Agentien nicht verändert. Sobald aber stärker saure Agentien auf die beiden Alkohole Geraniol und Linalool einwirken, werden dieselben in cyclische Gebilde, Terpeneol und die durch Wasserabspaltung aus Terpeneol entstehenden Kohlenwasserstoffe Terpinen, Terpinolen und Dipenten, übergeführt.

Noch leichter, als die beiden Alkohole Geraniol und Linalool wird der Aldehyd-Citral von sauren Agentien angegriffen; ich habe den wahrscheinlichen Verlauf der dabei eintretenden Reactionen oben bereits dargelegt und stelle nochmals fest, dass als Endproduct immer Cymol entsteht.

Will man prüfen, ob unter der Einwirkung von Säuren auf Citral ein isomeres Citral vorübergehend entsteht, bzw. aus den ersten Umwandlungsproducten des Citrals entstehen kann, so muss man die Einwirkung unterbrechen, bevor die betreffenden Reactionen zu Ende gekommen sind. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die nachstehenden Versuche angestellt worden.

#### a) Einwirkung von schwefliger Säure auf Citral.

Die schweflige Säure ist eine nur schwache Säure. Ihre Einwirkung ist daher zuerst geprüft worden.

Gasförmige, schweflige Säure wird von einer Auflösung von Citral in wasserhaltigem Aether schnell absorbirt. Wenn man die Lösung mit schwefliger Säure sättigt und die Wirkung mehrere Stunden andauern lässt, so wird der grösste Theil des Citrals verharzt. Aus dem beim Verdampfen des Aethers erhaltenen Rückstande wurden ca. 20 pCt. eines an Cymol reichen Destillats gewonnen.

Es ist bemerkenswerth, dass Geraniol nicht so leicht wie Citral von gasförmiger, schwefliger Säure verharzt wird. Wenn man dem in ätherischer Lösung der Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure unterworfenen reinen Citral Geraniol beimengt und die Einwirkung nicht allzulange andauern lässt, so geht unverändertes Geraniol mit dem gebildeten Cymol in das Destillat über und kann daraus durch fractionirte Destillation und Darstellung der krystallisirten Chlorkalciumverbindung des Geraniols isolirt werden.

Man kann dieses Verhalten benutzen, um im rohen, aus Lemongrasöl nur ausgesiedeten Citral das vorhandene Geraniol nachzuweisen.

Will man bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Citral noch unveränderten Aldehyd zurückgewinnen, so muss man nach den gegebenen Erläuterungen den Process nach kurzer Zeit unterbrechen.

100 g Citral, in 800 ccm Aether gelöst, wurden während einer halben Stunde mit einem starken Strom schwefliger Säure behandelt.

Die ätherische Lösung wurde sodann behufs Entfernung noch vorhandener schwefliger Säure mit Wasser geschüttelt. Der Aetherrückstand gab beim Schütteln mit einer Lösung äquivalenter Mengen von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat 16 g eines ungesättigten Aldehyds ab, welche, in üblicher Weise isolirt, den Siedepunkt des reinen Citrals zeigten, und die bei 199—200° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure sowie die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure lieferten. Citral wird mithin durch freie schweflige Säure, wie durch andere Säuren, zwar leicht verharzt, aber nicht in einen isomeren Aldehyd übergeführt.

#### b) Einwirkung von Schwefelsäure auf Citral.

100 g Citral, mit 1 L 10-procentiger Schwefelsäure während einer Stunde geschüttelt, lieferten 14 g verharzte, cymolhaltige Producte und 82 g eines, durch die Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Methode isolirten Aldehyds, welcher alle Eigenschaften des reinen Citrals zeigte und in Sonderheit die bei 199—200° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure und die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure gab.

Citral wird mithin auch von verdünnter Schwefelsäure leicht, wenn auch langsamer, als von schwefliger Säure, angegriffen, aber dadurch ebenso wenig wie durch schweflige Säure in einen isomeren Aldehyd übergeführt.

#### c) Einwirkung von Chromsäuremischung auf überschüssiges Citral.

Um festzustellen, ob aus Citral unter der gleichzeitigen Einwirkung einer Säure und eines gelinden Oxydationsmittels eventuell ein isomerer Aldehyd zu erhalten sei, wurden 100 g Citral bei Zimmertemperatur mit der Auflösung von 10 g Chromsäureanhydrid und 16 g Schwefelsäure in 400 ccm Wasser geschüttelt. Nach eingetretener Reduction der Chromsäure wurde ausgeäthert und der unveränderte Aldehyd mit Hilfe von Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Lösung isolirt. Es wurden 68 g Aldehyd zurückgewonnen, welche in bekannter Ausbeute die bei 199—200° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure, die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure und das bei 135° schmelzende Citralsemicarbazongemisch gaben.

Auch durch die gleichzeitige Einwirkung einer Säure und eines gelinden Oxydationsmittels wird also Citral nicht in einen isomeren Aldehyd umgewandelt.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen ergibt sich von Neuem, dass Citral von sauren und alkalischen Agentien schon bei Zimmertemperatur in dem oben erläuterten Sinne leicht angegriffen



wird, aber weder durch die einen noch die anderen in einen isomeren Aldehyd überzuführen ist.

Ich bin den HHrn. DDrn. J. Marwedel und H. Tigges, welche mir bei Ausführung dieser Untersuchung zur Seite gestanden haben, zu bestem Dank verpflichtet.

### 19. Ferd. Tiemann: Ueber das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid.

(Eingegangen am 30. December 1898.)

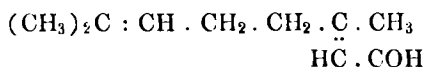
Bei der Wechselwirkung zwischen Citral und Semicarbazid bilden sich zwei isomere Citralsemicarbazone<sup>1)</sup>, von denen das eine in Nadeln krystallisirt und einen bei 164° liegenden Schmelzpunkt zeigt, während das zweite, schwerer lösliche Semicarbazon sich aus Methylalkohol in Blättchen ausscheidet und erst bei 171° schmilzt. Durch verdünnte Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kalium und strömenden Wasserdampf werden beide Semicarbazone in Semicarbazidsulfat und Citral gespalten, von welchem unter den angegebenen Versuchsbedingungen der grössere Theil in Cymol übergeht.

Die Isomerie der aus ein und demselben Citral entstehenden und bei der Spaltung mit Säuren ein und dasselbe Citral wieder liefernden Semicarbazone kann unter der Voraussetzung, dass nur die Aldehydgruppe mit Semicarbazid reagirt, darauf beruhen:

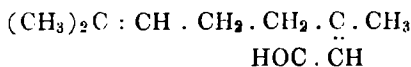
1. dass der Semicarbazidrest :N.NH.CO.NH<sub>2</sub> sich im Sinne der von Hantzsch und Werner zur Erklärung der Stickstoffisomeren aufgestellten Theorie in räumlich verschiedener Weise an den Citralrest C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>.CH: lagert,

2. dass die Wasserabspaltung zwischen Citral und Semicarbazid in verschiedener Weise unter Bildung von structurisomeren Semicarbazonen stattfindet, wie dies O. Wallach<sup>2)</sup> vorgesehen hat, und

3. dass die beiden Semicarbazone den beiden, von der Theorie angezeigten, durch die Formeln:



und



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3350.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1955.