

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

Ich bin den Hrn. 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.)

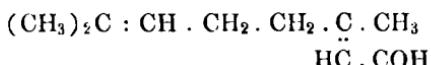
Bei der Wechselwirkung zwischen Citral und Semicarbazid bilden sich zwei isomere Citralsemicarbazone¹⁾, von denen das eine in Nadeln krystallisiert und einen bei 164° liegenden Schmelzpunkt zeigt, während das zweite, schwerer lösliche Semicarbazone sich aus Methylalkohol in Blättchen ausscheidet und 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:

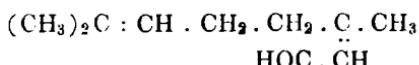
1. dass der Semicarbazidrest :N . NH . CO . NH₂ sich im Sinne der von Hantzsch und Werner zur Erklärung der Stickstoffisomeren aufgestellten Theorie in räumlich verschiedener Weise an den Citralrest C₉H₁₅ . CH : lagert,

2. dass die Wasserabspaltung zwischen Citral und Semicarbazid in verschiedener Weise unter Bildung von structurisomeren Semicarbazonen stattfindet, wie dies O. Wallach²⁾ vorgesehen hat, und

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



und



¹⁾ Diese Berichte 31, 3330.

²⁾ Diese Berichte 28, 1955.

gekennzeichneten raumisomeren Formen des Citrals entsprechen, welche möglicher Weise im Citral neben einander vorkommen und wahrscheinlich leicht in einander übergehen.

Barbier und Bouveault, welche das bei 171° schmelzende Citralsemicarbazone besonders leicht aus den niedrig siedenden Anteilen des Citrals gewonnen haben¹⁾), sind, wie ich in einer anderen Abhandlung²⁾ dargelegt habe, schliesslich³⁾ zu der Ansicht gelangt, dass die sub 3 erläuterte Eventualität zutrifft.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt, wenn es gelingt, Citral auf irgend einem Wege in zwei Fractionen zu zerlegen, von denen die eine vorwiegend das bei 164° schmelzende Semicarbazone und die zweite vorwiegend das bei 171° schmelzende Semicarbazone liefert.

In einer früheren Mittheilung⁴⁾ habe ich dargethan, dass ein jedes Citral, ob natürlich vorkommend oder durch Oxydation eines Terpenalkohols erhalten, beide Semicarbazone giebt, dass aus jedem dieser Citrale das bei 164° schmelzende Semicarbazone als Hauptproduct entsteht und ohne Schwierigkeit rein zu erhalten ist, wenn man die Semicarbazone durch Einwirkung einer concentrirten, wässrigen Lösung von Semicarbazidechlorhydrat auf eine eisessigsaure Auflösung von Citral darstellt. Ich habe nachgewiesen, dass das bei 171° schmelzende Semicarbazone, sowohl aus den mit Wasser verdünnten und mit Natriumcarbonat neutralisierten Mutterlaugen der Semicarbazidechlorhydrat-Eisessig-Methode, als auch durch methodisches Umkrystallisiren des um 135° schmelzenden Semicarbazongemisches zu erhalten ist, welches entsteht, wenn man Citral auf eine schwach alkoholische Lösung von Semicarbazidechlorhydrat und Natriumacetat wirken lässt. Ich habe betont, dass in dem einen wie im anderen Falle das bei 171° schmelzende Semicarbazone immer nur in Mengen zu erhalten ist, welche höchstens 6—10 pCt. des zur Darstellung der Semicarbazone angewandten Citrals entsprechen. Ich habe ferner erwähnt⁵⁾), dass man zuweilen Citralpräparaten begegnet, aus denen das bei 164° schmelzende Semicarbazone auch mittels der Semicarbazidechlorhydrat-Natriumacetat-Methode so vorwiegend gewonnen wird, dass man dieses Semicarbazone ohne allzugrosse Schwierigkeiten durch methodisches Umkrystallisiren von den geringen Mengen des gleichzeitig gebildeten isomeren Semicarbazons trennen und im reinen Zustande darstellen kann.

Den Bedingungen, unter denen ein Citral erhalten wird, welches nach der einen oder anderen Darstellungsweise der Citralsemicarbazone

¹⁾ Compt. rend. 121, 1159.

²⁾ Diese Berichte 31, 3294.

³⁾ Compt. rend. 122, 844.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 3330—3334.

⁵⁾ loc. cit.

ausschliesslich oder fast ausschliesslich das bei 164° schmelzende Semicarbazone liefert, bin ich weiter nachgegangen, und schliesslich ist es gelungen, diese Bedingungen festzulegen.

Wenn man 1 kg der krystallisierten, durch Waschen mit Aether sorgfältig gereinigten, normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals in 3 L Wasser verteilt, mit 1 L Aether überschichtet und unter Hinzufügen von 500 g wasserfreier Soda während einer Stunde das Gemisch durchaus nicht andauernd, sondern nur mehrere Male durchschüttelt, so entsteht eine klare Lösung, und es gehen in den Aether statt der 1 kg der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung entsprechenden ca. 590 g Citral nur ungefähr 300 g Citral über. Dieser Sachverhalt ist durchaus nicht auffallend; denn bei der Wechselwirkung von Soda mit der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals bildet sich Natriumsulfit, Na_2SO_3 , und Natriumbicarbonat, und damit sind die Bedingungen zur Bildung der in Wasser leicht löslichen labilen Hydrosulfonsäurederivate des Citrals gegeben. Wenn man daher nicht sehr unterbrochen, sondern andauernd schüttelt, so bleibt im Aether nur wenig Citral zurück.

Bemerkenswerth ist nun, dass das auf die beschriebene Weise aus der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung regenerierte Citral bei der einen oder anderen Darstellungsweise der Citralsemicarbazone fast ausschliesslich und in nahezu quantitativer Ausbeute das einheitliche, bei 164° schmelzende Citralsemicarbazone giebt. Man darf daraus meines Erachtens mit Sicherheit schliessen, dass in diesem Citral nicht nur eine structureinheitliche, sondern auch configurationseinheitliche Form des Citrals vorliegt.

Diese Form des Citrals soll im Folgenden als Citral a bezeichnet werden.

Citral a.

Dasselbe zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt unter 20 mm Druck ¹⁾	118—119°.
Volumgewicht bei 20°	0.8898.
Bruchungsindex n_D	1.4891.

¹⁾ Anmerkung. Es ist ausserordentlich schwer, bei dem Sieden der ungesättigten aliphatischen Verbindungen unter verminderter Druck völlig übereinstimmende Siedepunkte zu erhalten. Bei der Destillation grösserer Quantitäten benutzt man zweckmässig ein Oelbad als Wärmequelle. Unter diesen Bedingungen siedeten z. B. von 2 kg Citral a 80 pCt. unter 12 mm Druck scharf bei 108° und 20 pCt. bei 108—112°, wohl in Folge einer geringen, beim Sieden vintretenden Verharzung. Als bei einem zweiten Sieden das Oelbad auf eine um 10° höhere Temperatur erhitzt wurde, ging dasselbe Citral a unter dem nämlichen Druck bei einer um 2° höher liegenden Temperatur über. Man muss daher beim Sieden unter verminderter Druck auch die Wärmezufuhr einheitlich reguliren, wenn man übereinstimmende Siedepunkte beobachten will.

Citral a liefert bei Anwendung der Eisessig-Semicarbazidchlorhydrat-Methode nahezu quantitative Ausbeuten von dem bei 164° schmelzenden Semicarbazon und nach der Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Methode ein roh bei 155° und nach zweimaligem Umkristallisiren aus Methylalkohol constant bei 164° schmelzendes Semicarbazon in guter Ausbeute. Aus den Mutterlaugen desselben konnten nur einige Male ausserordentlich geringe Mengen des bei 171° schmelzenden Semicarbazons isolirt werden. Die aus Citral a dargestellte zu 93—95 pCt. der theoretischen Ausbeute erhaltene Citralidencyanessigsäure schmolz scharf bei 122° .

Bei der Oxydation zunächst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure lieferte Citral a in sehr befriedigenden, und zwar gleichen Ausbeuten, wie gewöhnliches reines Citral. Aceton, welches durch das bei 98° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon charakterisiert wurde, und Lävulinsäure, deren Phenylhydrazon scharf bei 108° schmolz.

Bei der alkalischen Condensation von Citral a mit Aceton wurde, ob man diese Condensation bei Ausschluss von Alkohol durch Schütteln von Citral mit der wässrigen, durch Zusatz irgend eines alkalischen Agens alkalisch gemachten Acetonlösung oder in einer alkoholischen Lösung von Citral und Aceton durch Natriumäthylat bezw. ein anderes alkalisches Agens bewirkte, immer das nämliche Pseudojonon erhalten. Das mittels der Natriumbisulfit-Methode gereinigte Pseudojonon lieferte ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt sich durch Umkristallisiren leicht auf 142° bringen liess. Aus dem Semicarbazon vom scharfen Schmelzpunkt wurde das Pseudojonon regenerirt und gab nunmehr ein Semicarbazon, welches schon nach einmaligem Umkristallisiren bei $141-142^{\circ}$ schmolz.

Ich stelle hierunter die Eigenschaften des aus Citral a dargestellten Pseudojonons, welches nur mittels der Natriumbisulfitmethode gereinigt worden ist, den Eigenschaften des Pseudojonons gegenüber, welches doppelt und zwar mittels der Natriumbisulfit-Methode und durch Darstellung des scharf bei $141-142^{\circ}$ schmelzenden Semicarbazons gereinigt worden ist.

	Pseudojonon einmal gereinigt	Pseudojonon doppelt gereinigt
Siedepunkt	$158-162^{\circ}$ unter 20 mm Druck	—
Siedepunkt	$146-148^{\circ}$ unter 12 mm Druck	$145-148^{\circ}$ unter 12 mm Druck
Volumgewicht bei 20°	0.897	0.8980
Refraktionsindex n_D	1.5328	1.5335.

Das einfach und doppelt gereinigte Pseudojonon wurde durch Inversion mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise in β -Jonon

umgewandelt, welches durch sein bei 148° schmelzendes Semicarbazon gekennzeichnet wurde.

Durch zwanzigstündiges Invertiren mit fünfprozentiger Schwefelsäure wurde aus dem einfach und doppelt gereinigten Pseudojonon dasselbe Jonon erhalten, in welchem das α -Jonon durch Darstellung des bei $142-143^{\circ}$ schmelzenden *p*-Bromphenylhydrazons nachgewiesen wurde. Durch besondere Versuche wurde in diesem Jonon auch β -Jonon, d. h. also die Anwesenheit beider Spielarten des Jonons, dargethan.

Ich gedenke auf die quantitative Zerlegung des gewöhnlichen Jonons in seine beiden Spielarten, α - und β -Jonon, in einer besonderen Mittheilung später zurückzukommen.

Durch die beschriebenen Versuche ist der strenge Nachweis erbracht, dass das aus Citral a dargestellte Pseudojonon bei der Inversion das bekannte, aus den beiden Spielarten α - und β -Jonon bestehende Jonon liefert und dass demnach α - und β -Jonon nicht von verschiedenen Configurationn des Citrals abstammen.

Citral b.

Im vorstehenden Capitel habe ich erläutert, dass von den ca. 590 g Citral, welche dem zur Bereitung von Citral a benutzten 1 kg der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsprechen, nur ca. 300 g als Citral a gewonnen worden sind. Die übrigen 290 g Citral sind in Form von stabilen und labilen Hydrosulfonsäurederivaten des Citrals in die wässrige Lösung übergegangen. Aus der wässrigen Lösung wurden durch Versetzen mit Natronlauge und Ausäthern noch ca. 100 g Citral gewonnen. Die so bereitete Citralfraction gab etwas reichlichere Mengen von dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon. Durch Darstellung des bei 164° schmelzenden Citralsemicarbazons mittels der Semicarbazidchlorhydrat-Eisessig-Methode und durch Umwandlung in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure konnte darin indessen mit Leichtigkeit auch die Anwesenheit von 70—78 pCt. Citral a nachgewiesen werden. Gegen Natriumbisulfit verhält sich diese Citralfraction genau wie gewöhnliches Citral und lässt sich quantitativ in die normale Natriumbisulfiddoppelverbindung umwandeln. Die so dargestellte Doppelverbindung wurde nun genau, wie es für die Isolirung von Citral a beschrieben worden ist, durch Soda und unter zeitweiligem Schütteln mit Aether gespalten. Dabei geht in den Aether, wie leicht begreiflich, nicht mehr reines Citral a, sondern gewöhnliches Citral über. Die in der wässrigen Lösung zurückgebliebenen citralhydrosulfonsauren Salze liefern aber bei der Zerlegung mit Natronlauge ein Citral, aus welchem noch leichter und in noch grösserer Menge, als aus der zuerst erwähnten Citral-

fraction das bei 171° schmelzende Semicarbazon zu gewinnen ist. Auf dem beschriebenen Wege, durch methodisches Wiederholen der obigen Operationen, eine Citralfraction zu isoliren, welche quantitativ in das bei 171° schmelzende Semicarbazon übergeht, ist jedoch bislang nicht gelungen. Wie auch die Versuchsbedingungen gehandhabt wurden, immer konnten in dem Product durch Darstellung des bei 164° schmelzenden Semicarbazons mittels der Semicarbazidechlorhydrat-Eisessig-Methode und durch Umwandlung in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure noch 30—50 pCt. von dem Citral a nachgewiesen werden.

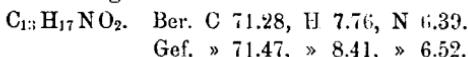
Die durch methodische Wiederholung der beschriebenen Operationen gewonnene Citralfraction, welche ich als Citral b bezeichnen will, stellt inthin eine einheitliche Configuration des Citrals sicherlich nicht dar, wohl aber, wenn im gewöhnlichen Citral zwei raumisomere Formen des Citrals vorkommen, ein Gemenge, in welchem die zweite, eventuell dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon entsprechende Configuration erheblich, bis zu 70 pCt., angereichert ist.

Citral b zeigte die folgenden Eigenschaften, welche ich denen von Citral a gegenüber stelle:

	Citral b	Citral a
Siedepunkt unter 20 mm Druck	$117-118^{\circ}$	$118-119^{\circ}$
Volumgewicht bei 20°	0.8888	0.8898
Brechungsindex n_D	1.4895	1.4891

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die physikalischen Eigenschaften von Citral a und Citral b fast zusammenfallen und keinerlei Anhaltspunkte für die Unterscheidung von zwei raumisomeren Formen des Citrals bieten. Der einzige frappante Unterschied zwischen beiden Fractionen besteht immer nur darin, dass Citral a nahezu quantitativ in das bei 164° schmelzende Semicarbazon umzuwandeln ist, während Citral b erhebliche Mengen, welche bis zu 70 pCt. dem vorhandenen Citral entsprechen, des bei 171° schmelzenden Citral-semicarbazons gibt.

Auch ist aus den Mutterlaugen der aus Citral b abgeschiedenen, bei 122° schmelzenden Citralidencyanessigsäure eine um 80° schmelzende, aus Ligroin umkristallisirbare Citralidencyanessigsäure anscheinend von etwas anderer Krystallform und abweichenden Löslichkeitsverhältnissen in kleinen Mengen gewonnen worden, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen ergeben hat:



Ob diese Citralidencyanessigsäure aber ein chemisches Individuum oder gewöhnliche Citralidencyanessigsäure darstellt, deren Eigenschaften durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen etwas verändert erscheinen, wage ich nicht zu entscheiden.

Wohl aber habe ich zu constatiren, dass Citral b sich bei dem zuerst durch Kaliumpermanganat und sodann durch Chromsäure und Schwefelsäure bewirkten Abbau wie reines Citral verhält und die beiden Abbauprodukte Aceton und Lävulinsäure in nahezu gleichen Ausbeuten liefert.

Citral b wird durch alkoholische Condensation mit Aceton, welches Condensationsmittel man dabei auch anwendet, in Pseudojonon umgewandelt, welches sich wie ein aus nicht völlig reinem Citral dargestelltes Pseudojonon verhält, d. h. nur schwierig ein constant bei 142° schmelzendes Semicarbazone liefert.

Bei der Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht daraus in gewohnten Ausbeuten das durch sein bei 148° schmelzendes Semicarbazone scharf charakterisiertes β -Jonon. und bei der Invertirung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich gewöhnliches, aus den beiden Spielarten α - und β -Jonon bestehendes Jonon, in welchem das α -Jonon durch Umwandlung in das bei 142—143° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazone leicht nachzuweisen ist.

Die angestellten Versuche lassen von Neuem ersehen, dass im Citral ein ungesättigter, aliphatischer Aldehyd von einheitlicher chemischer Structur vorliegt: denn abgesehen von den eingehend erörterten Semicarbazonen und der um 80° schmelzenden, möglicherweise noch unreinen Citralidencyanessigsäure sind die Umwandlungs- und Abbau-Produkte der erörterten Fractionen dieses Aldehyds genau dieselben. Die Möglichkeit, dass den isomeren beiden Semicarbazonen zwei raumisomere Formen des Citrals entsprechen, bleibt dagegen bestehen; aber ein sicherer Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ergiebt sich aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen nicht, da es keineswegs ausgeschlossen ist, dass irgend eine im gewöhnlichen Citral in nur geringer Menge und im Citral b in etwas grösserer Menge vorhandene, noch nicht aufgefundene Substanz durch Contactwirkung die Bildung eines Stickstoffisomeren oder in dem oben sub 2 erläuterten Sinne die Bildung eines Structurisomeren des normalen, bei 164° schmelzenden Citralsemicarbazons veranlasst und dass das Auftreten des bei 171° schmelzenden Citralsemicarbazons auf diesem Umstande beruht. Eine diesem Semicarbazone entsprechende, besondere Citralconfiguration würde sowohl im natürlich vorkommenden als auch im künstlich dargestellten Citral immer nur in geringen Mengen, zu 5—10 pCt., auftreten.

Bei Ausführung dieser Untersuchung habe ich mich der thatkräftigen Mitwirkung der HHrn. DDrn. R. Schmidt und Max Kerschbaum zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sage ich dafür auch an dieser Stelle verbindlichen Dank.