

gen angestellt würden. Sollte einmal der Phenyläthylalkohol praktische Verwendung finden, so wäre hier eventuell eine Quelle für seine Gewinnung im Grossen gegeben, zumal die synthetische Herstellung kostspielig und mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft ist.

Analog dem Phenyläthylalkohol wird man auch andere aromatische Alkohole in den Destillationswässern mancher ätherischer Oele unschwer nachweisen können. So haben wir beispielsweise in einem von Manila bezogenen Destillationswasser des bekannten Ylang-Ylangöles reichliche Mengen Benzylalkohol aufgefunden¹⁾. Dieser Alkohol bildet einen, wenn auch unwichtigen, so doch normalen Bestandtheil jenes lieblich duftenden Oeles.

Leipzig, 9. August 1901. Laboratorium von Heine & Co.

433. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber neue Citronenölaldehyde.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August 1901.)

In den Proceedings of the Chem. Society, 17, 171 [1901]²⁾, theilt H. E. Burgess mit, dass er durch Behandlung der abdestillirten Terpene des Citronenöls mit Natriumbisulfidlösung eine krystallinische Verbindung erhalten habe, die, in der üblichen Weise zersetzt, einen vom Citral verschiedenen Aldehyd, Sdp. 80—85° bei 15 mm Druck, optische Drehung $+0^{\circ} 30'$, Brechungsindex 1.4314 bei 20°, lieferte, welcher anscheinend auch im Pommeranzenöl vorkomme. — Wir sind seit einiger Zeit ebenfalls mit der Untersuchung des Citronenöls in dieser Richtung beschäftigt und sehen uns durch vorstehende Mittheilung von Burgess zur Veröffentlichung der bis jetzt erhaltenen Resultate unserer noch nicht abgeschlossenen Arbeit veranlasst.

¹⁾ Eigenschaften des erhaltenen Benzylalkohols: spec. Gewicht bei 15° 1.046, Sdp. 205—206°.

0.1551 g Subst.: 0.4417 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₇H₈O. Ber. C 77.78, H 7.40.

Gef. » 77.67, » 7.59.

Phenylcarbaminsäurebenzylester, Schmp. 78°, Nadeln aus Methylalkohol.

0.1094 g Subst.: 0.2976 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 74.01, H 5.73.

Gef. » 74.10, » 5.83.

²⁾ Vergl. auch Chem. Centralblatt 1901, II, 419.

Wenn man Citronenöl nach der Methode von Tiemann¹⁾ durch Schütteln mit einer wässrigen Auflösung von krystallisirtem Natriummonosulfit und Natriumbicarbonat vom Citral möglichst befreit, dann das nicht angegriffene Oel durch Abdestilliren im Vacuum von den nicht flüchtigen Substanzen trennt und weiter mit saurer Natriumbisulfitlösung schüttelt, so entsteht eine in Wasser wenig lösliche Doppelverbindung, welche, wiederholt mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und unter Zugabe von Soda mit Wasserdampf destillirt, ein Gemisch mehrerer flüssiger Aldehyde giebt. Entfernt man aus diesem Aldehydgemisch dann die höher siedenden, noch citralhaltigen Antheile durch Destillation im Vacuum und fractionirt bei Atmosphärendruck weiter, so erhält man eine Fraction vom Sdp. 185—190°, deren Analyse auf ein Gemenge von Octyl- und Nonyl-Aldehyd stimmt:

0.1780 g Sbst.: 0.4921 g CO₂, 0.2005 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 75.00, H 12.50.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.68.

Gef. » 75.40, » 12.51.

Durch Einwirkung von wässriger Semicarbazidlösung auf diese Fraction bildet sich ein Gemisch zweier Semicarbazone, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol trennen lassen. Das vorwiegend entstandene vom Schmp. 89.5° entspricht einem Semicarbazon des Nonylaldehyds, das in geringerer Menge gebildete vom Schmp. ca. 72° einem Semicarbazon des Octylaldehyds:

0.0872 g Sbst. vom Schmp. 89.5°: 0.1913 g CO₂, 0.0800 g H₂O. —
0.1111 g Sbst.: 0.2443 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₁₀H₂₁ON₃. Ber. C 60.30, H 10.55.

Gef. » 59.83, 59.97, » 10.19, 10.60.

0.0796 g Sbst. vom Schmp. 72°: 0.1717 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₉H₁₉ON₃. Ber. C 58.38, H 10.27.

Gef. » 58.59, » 10.05.

Die Aldehyde, welche sich an der Luft schnell oxydiren, haben einen intensiven, dem Nonylaldehyd sehr ähnlichen Geruch. Eine höher, bei ca. 200° siedende Aldehydfraction roch mehr citronellalartig und gab ein entsprechendes, bei 83—84° schmelzendes Semicarbazon²⁾.

Auf Grund der vorliegenden Resultate sind wir der Ansicht, dass aller Wahrscheinlichkeit nach Nonylaldehyd und vielleicht auch Octylaldehyd im Citronenöl vorkommen. Trotz des geringen Gehalts des Oeles an diesen Substanzen — wir erhielten aus 10 kg Citronenöl 10—15 g Ausbeute — sind dieselben für das Citronenöl aroma von gewisser Bedeutung. Es soll Sache einer weiteren Untersuchung mit

¹⁾ Diese Berichte 31, 3319 [1898].

²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 3307 [1898].

grösseren Mengen Material sein, den exacten Beweis dafür, dass die genannten Aldehyde in der That vorliegen, zu erbringen, und event. festzustellen, ob nicht noch niedrigere und höhere Homologe gleichfalls in dem Oel vorkommen.

Burgess scheint den von ihm gefundenen Citronenölaldehyd mit dem Aldehyd des Pommeranzenöles für identisch zu halten. Nach den Untersuchungen von Stephan¹⁾ ist Letzterer jedoch normaler Decylaldehyd. Wenngleich das Vorkommen desselben im Citronenöl natürlich nicht ausgeschlossen ist, so möchten wir uns in Folge unserer Forschungen doch eher der Ansicht zuneigen, dass der Aldehyd von Burgess, falls er überhaupt rein war, Nonylaldehyd gewesen ist, welcher in Folge seines niedrigeren Siedepunktes leichter mit dem Limonen überdestilliren wird, als der ca. 20° (207—209°) höher siedende Decylaldehyd.

Eine zweite, von Burgess im Citronenöl »neu« aufgefundenene, in alkoh. Lösung blau fluorescirende Substanz vom Schmp. 145° dürfte ohne Zweifel identisch mit jenem fluorescirenden Körper sein, welcher dem mit der Verarbeitung von Citronenöl sich beschäftigenden Fachmann seit langem wohlbekannt ist und aus den schmierigen, gelbbraunen Rückständen der Citronenöldestillation auszukristallisiren pflegt. Dieser Körper ist schon einige Male »entdeckt« worden. Zuerst²⁾ hat Crismer unseres Wissens denselben aus Rückständen der Vacuumdestillation von Citronenöl isolirt (Schmp. 143—144°); ca. zehn Jahre später wurde er von Theulier³⁾ noch einmal aufgefunden und als »Citrapten« beschrieben (Schmp. 145°).

Diese ist übrigens nicht die einzige fluorescirende Verbindung des Citronenöles; durch Schütteln des Oeles mit Bicarbonatlösung, Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern erhält man geringe Mengen von mit Wasserdampf theils flüchtigen, theils nicht flüchtigen Säuren, von denen die Letzteren schwach blau fluoresciren und sich in Alkalicarbonaten mit prachtvoll hellblauer Fluorescenz lösen. — Auch die höher siedenden, sauerstoffhaltigen Fractionen der Citronenöldestillation fluoresciren schwach blau in Folge des geringen Gehalts an einer Substanz, welche vielleicht identisch mit Anthranilsäuremethylester ist, den Parry⁴⁾ spurenweise im Citronenöl aufgefunden haben will.

Leipzig, 11. August 1901, Laboratorium von Heine & Co.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 523 [1901].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 6, 30; diese Berichte 24, Ref. 661 [1891].

³⁾ Rev. gén. de Chim. pure et appliquée 3, 421; vergl. Chem. Centralbl. 1901, I, 113.

⁴⁾ Chemist and Druggist 56, 993 [1900].