

2263. H. Schmidt, D. Bernhardt*) und M. Mühlstädt

Zur Kenntnis des vietnamesischen Citronellöls

Aus dem Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig
und dem Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz

(Eingegangen am 4. April 1963)

*Das einer Varietät von *Andropogon Schienanthus* (Gramineae) entstammende vietnamesische Citronellöl unterscheidet sich von dem handelsüblichen Java-Citronellöl durch seinen hohen Gehalt an Citral, das neben (+)-Citronellal in etwa gleicher Menge darin enthalten ist.*

Die vielseitigen parfümistischen und technischen Verwendungsmöglichkeiten der Citronellöle haben zur Folge, daß neue Anbaugebiete für Citronellgras in der Volksrepublik China und der Demokratischen Republik Vietnam erschlossen worden sind. Während sich das chinesische Citronellöl bei der betrieblichen Verarbeitung auf Citronellal und Geraniol kaum vom handelsüblichen Java-Citronellöl unterscheidet, weicht das vietnamesische Öl hiervon ab. Unseren Untersuchungen nach enthält es zwar denselben prozentualen Anteil an Carbonylverbindungen wie das Java-Öl, aber neben (+)-Citronellal in etwa gleicher Menge Citral, das in Citronellölen anderer Provenienzen nur in Ölen vom Java-Typ als geringfügiger Bestandteil nachgewiesen ist.

Über Herkunft und Gewinnung des bisher wenig bekannten vietnamesischen Citronellöls können wir folgende Angaben machen¹⁾. Die Stammpflanze des in der VR Vietnam wachsenden Citronellgrases ist als eine Varietät von *Andropogon Schienanthus* (Gramineae) anzusehen, die im vietnamesischen als *Dâu-Sa'* bezeichnet wird. Das Gras wird seit etwa 5 Jahren vom Volkseigenen Gut *Dông Giao* (Provinz *Ninh Bình*) auf Plantagen angebaut. Die Jahresproduktion an Öl soll 50–100 Tonnen betragen.

Hiernach entstammt das aus der VR Vietnam exportierte, stark citralhaltige Citronellöl einer einheitlichen, im „Gildemeister-Hoffmann“ nicht erwähnten *Andropogon* Varietät und ist nicht als ein Destillat anzusehen, das evtl. aus mit Lemon-gras vermengtem Citronellgras gewonnen wurde, wie zunächst vermutet werden konnte.

Die vietnamesische Handelsware ist ein hellgelbes Öl mit den für ein Java-Öl typischen Eigenschaften. Der sog. Gesamtalkoholgehalt beträgt auf Geraniol berechnet 85–90%, der Gehalt an primären Alkoholen (Geraniol und Citronellol) etwa 35% und der Carbonylgehalt (ber. auf Citronellal) etwa 40%.

*) Teil der Diplomarbeit von D. Bernhardt, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, 1962.

¹⁾ Die Informationen verdanken wir Herrn *Hoàng Văn Phiêt*, z. Z. am Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig.

Das Öl wurde zwecks Ermittlung der Inhaltsstoffe durch Vakuumdestillation in 12 Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen zeigten ansteigende Werte der Dichte und des Alkohol- und Estergehaltes. Die Carbonylverbindungen sind in den ersten Fraktionen angereichert. Während im Java-Citronellöl die Citronellfraktionen Drehungswerte von über $+10^\circ$ (D-Linie) erreichen, zeigten die entsprechenden Fraktionen im vietnamesischen Öl nur Maximalwerte von $+6^\circ$ (D-Linie), was auf Beimengungen von Citral zurückzuführen ist.

In der etwa 5% betragenden, durch Destillation über Natrium gereinigten Vorlauf-fraktion zeichneten sich im Gaschromatogramm fünf Peaks ab, von denen durch Vergleichsanalyse drei den Terpenen Limonen, α -Pinen und Camphen zugeordnet werden konnten. Das Limonen war linksdrehend und enthielt Dipenten.

Die Fraktionen 2—6 enthielten vorwiegend (+)-Citronellal neben Citral und Linalool. Die Aldehyde wurden nach der Methode von *Tiemann*²⁾ mit Natriumsulfit-Hydrogencarbonat selektiv getrennt und aus den indifferenten Anteilen Linalool destillativ abgeschieden. Es wurde durch die Konstanten, das 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmp. 88° und durch Oxydation zum Citral charakterisiert.

Die Hauptanteile der Fraktionen 7—12 waren Citral, Neral, Geraniol, Citronellol und deren Essigester. Das über die labile Sulfitverbindung abgetrennte Citral erwies sich als ein Gemisch der cis- und trans-Form, das über das Semicarbazon oder die Citrylidencyanessigsäure getrennt werden konnte. Die aus dem indifferenten Öl von der Sulfitbehandlung über den Borsäureester isolierten Alkohole bestanden aus Geraniol, Nerol und Citronellol. Vom Borsäureester abdestilliert wurde ein Gemisch von Geranyl- und Citronellylacetat. Buttersäure konnte als Esterkomponente nicht nachgewiesen werden.

Aus dem Rückstandsöl von der Fraktionierung konnten Eugenol, Methyleugenol, Cadinen, Elemol und Vanillin isoliert und charakterisiert werden. All diese Bestandteile sind auch im Java-Citronellöl nachgewiesen worden³⁾.

Den prozentualen Anteil von Citronellal und Citral ermittelten wir mit Hilfe der *Tiemann*schen Trennungsmethode, die wir auf ihre Genauigkeit hin mit künstlichen Mischungen bekannten Citral-Citronellalgehaltes überprüft haben. Wir fanden einen Citralanteil von 18% gegenüber 20% Citronellal. An freien primären Alkoholen wurden 23,6% Geraniol und 8,4% Citronellol nach der von *Glichitch* und *Naves* beschriebenen Methode der heißen Formylierung bestimmt⁴⁾. Dem Gaschromatogramm nach sind an Terpenkohlenwasserstoffen im Gesamtöl 3,4% Limonen, 0,85% Camphen und 0,01% α -Pinen enthalten.

Im Vergleich zum Java-Öl ist das vietnamesische Citronellöl nicht so vielseitig verwendbar. Für die technische Gewinnung von Citral und Citronellal ist es ungeeignet, da die beiden Aldehyde trotz merklicher Siedepunktunterschiede destillativ nur ungenügend zu trennen sind und eine chemische Trennung über die Sulfitverbindung kaum rentabel ist.

²⁾ *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 812 (1899).

³⁾ Vgl. *Gildemeister* und *Hoffmann*, Die ätherischen Öle, IV. Aufl. Bd. 4, 367.

⁴⁾ *L. S. Glichitch* und *Y. R. Naves*, Parfums de France 8, 326 (1930).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte (korr.) wurden mit dem Mikroheiztisch „Boetius“ und alle optischen Drehungen bei 20° im 1 dm Rohr bestimmt. Mit α_D ist der direkt abgelesene Drehungswinkel der flüssigen Substanz bezeichnet.

Die Mischschmp. der Derivate mit authentischem Material zeigten keine Veränderungen.

Das zur Untersuchung verwendete vietnamesische Citronellöl hatte folgende Konstanten: d_{20} 0,888, $\alpha_D - 1^\circ 52'$, n_D^{20} 1,4763, S. Z. 1,8, E. Z. 35,7, 88,5% Gesamtalkohole (ber. auf Geraniol), Carbonylgehalt 40,7% (ber. auf Citronellal).

Bestimmung des Gehaltes an primären Alkoholen

Vergleichshalber wurde der Gehalt der gesamten primären Alkohole (Geraniol, Citronellol) nach 2 Methoden ermittelt: a) Phthalisierung in Pyridin nach Radcliffe und Chadderton⁵⁾, b) Acetylierung in Pyridin nach van Os und Sissing⁶⁾. Bei der Pyridin-Phthalisierung wurden durchschnittlich um 3% niedrigere Werte als bei der Pyridin-Acetylierung erhalten.

Phthalisierung in Pyridin: 32,7%, 33,0%, 32,9%, 32,7% (32,8%).

Acetylierung in Pyridin: 36,1%, 36,1%, 36,0%, 35,8% (36,0%).

Ermittlung der Anteile an Geraniol und Citronellol

Aus 100 g Original-Öl wurden durch Borieren (4,65 g Orthoborsäure) in üblicher Weise die Alkohole isoliert und diese destilliert. Von den bei 10 Torr zwischen 105—112° siedenden Anteilen (31 g) wurden nach der Methode der heißen Formylierung⁴⁾ der Gehalt an Geraniol mit 73,8% und der an Citronellol mit 26,2% ermittelt, was auf das Gesamtöl umgerechnet 23,8% Geraniol und 8,4% Citronellol entspricht.

Bestimmung des Gehaltes an Citral und Citronellal

100 g Öl mit einem Gesamtcarbonylgehalt von 40,7% wurden mit einer Lösung von 70 g Natriumsulfit, 25 g Natriumhydrogencarbonat und 700 ml Wasser 90 Min. kräftig gerührt. Das gegen Sulfit indifferente Öl enthielt 20,8% Carbonylverbindungen (Hydroxylaminmethode), was, abgesehen von geringen Beimengungen an Methylheptanon, dem Citronellalgehalt des Originalöls entspricht. Hiernach ergibt sich aus der Differenz zu 40,7% ein Citralgehalt von 19,9%. Isoliert wurden aus der Sulfitverbindung 18 g Citral.

Destillation des vietnam. Citronellöls

Die Destillation von 1000 g Öl über eine 40 cm hohe, mit Raschigringen aus Glas gefüllte Kolonne ergab folgendes Fraktogramm:

Nr.	Sdp. ₄	g	d_{18}	n_D^{20}	α_D	% Carbonyl ⁷⁾	% prim.-Alkohole ⁸⁾
1	64°	56	0,844	1,4622	— 36,5°	37,8	—
2	64—75°	80	0,873	1,4620	+ 3,5°	75,0	—
3	75—76°	60	0,868	1,4653	+ 6,1°	79,5	—
4	76—78°	77	0,877	1,4662	+ 4,8°	74,5	—
5	78—79°	86	0,888	1,4763	+ 1,3°	59,0	—
6	79—80°	91	0,889	1,4790	+ 0,1°	55,4	—
7	80—82°	85	0,890	1,4799	+ 0,3°	44,6	29,2
8	82—83°	83	0,889	1,4789	+ 0,3°	35,4	47,0

⁵⁾ L. G. Radcliffe und E. Chadderton, Parfum. essent. Oil Rec. 17, 254, 352 (1926).

⁶⁾ F. H. L. van Os und J. Sissing, Pharmac. Weekbl. 95, 686 (1960).

⁷⁾ Ber. auf Citronellal.

⁸⁾ Ber. auf Geraniol.

(Fortsetzung der Tabelle von Seite 546)

Nr.	Sdp. ₄	g	d ₁₈	n _D ²⁰	α _D	% Carbonyl ⁷⁾	% prim.-Alkohole ⁸⁾
9	83—86°	41	0,890	1,4785	+ 0,2°	23,1	51,8
10	86—87°	92	0,889	1,4771	+ 0,3°	23,5	69,0
11	87—90°	90	0,891	1,4761	— 0,3°	15,8	82,5
12	90—97°	68	0,894	1,4762	— 0,3°	8,5	89,8
Rückstand		87	—	—	—	—	27,5

Monoterpenkohlenwasserstoffe

Aus Fraktion 1 wurden die Carbonylverbindungen mit Hydrogensulfitlösung abgetrennt, die carbonylfreien Anteile über Natrium destilliert und anschließend fraktioniert. Im Vorlauföl enthaltenes Camphen wurde durch Überführen in Isborneol, Schmp. 210—212°, charakterisiert. α-Pinen wurde gaschromatographisch nachgewiesen. Die Hauptfraktion (30 g) bestand aus (—)-Limonen und Dipenten: d₂₀ 0,840, α_D: — 64,6°, n_D²⁰ 1,4706. Tetra-bromide: Schmp. 104° (Limonen), Schmp. 125° (Dipenten).

Sauerstoffhaltige Verbindungen

Die aus Fraktion 1 mit Hydrogensulfit abgetrennten Carbonylverbindungen enthielten vorwiegend Methylheptenon. Semicarbazon: Schmp. 136°, Tribromverbindung: Schmp. 99°

Citronellal

Aus den zusammengefaßten Fraktionen 2—6 wurde nach *Tiemann*²⁾ über die Natriumhydrogensulfitverbindung Citronellal abgeschieden: Sdp.₁₂ 88°, d₂₀ 0,855, [α]_D + 12,2°, n_D²⁰ 1,4483.

Linalool

Von dem nach der Abtrennung der Aldehyde verbliebenen Ölrest siedete der Hauptteil zwischen 85—88° (11 Torr) und zeigte die Konstanten des Linalools: d₂₀ 0,864, n_D²⁰ 1,4608, 3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. 87—88°. Die Oxydation mit Chromsäure ergab Citral.

Citral und Neral

Die aus den Fraktionen 7—12 über das lösliche dihydrogensulfonsaure Natriumsalz abgetrennten Carbonylverbindungen bestanden aus reinem Citral: Sdp.₁₂ 108°, d₂₀ 0,8883, n_D²⁰ 1,4882. Das Semicarbazon ließ sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol in Anteile vom Schmp. 164° (Citral a) und vom Schmp. 171° (Citral b) trennen, desgleichen die Citrylidencyanessigsäure: Schmp. 121—122° (Citral a), Schmp. 94° (Citral b).

Geraniol, Nerol, Citronellol

Das von der Sulfitbehandlung zurückgewonnene Öl enthielt Alkohole und Ester, die durch Borieren getrennt wurden. Die aus dem schwerflüchtigen Borsäureester regenerierten Alkohole waren ein Gemisch von Geraniol, Nerol und Citronellol. Geraniol wurde über die Calciumchloridverbindung abgetrennt: Sdp.₁₀ 110°, d₂₀ 0,8782, n_D²⁰ 1,4769. In den kein Calciumchlorid-Addukt liefernden Anteilen konnte Nerol über das Diphenylurethan, Schmp. 51—52°, identifiziert und Citronellol über den sauren Phthalester rein abgeschieden werden: Sdp.₁₀ 104—105°, d₂₀ 0,8598, n_D²⁰ 1,4563, α_D + 2°24'.

Das vom Borsäureester abdestillierte Öl lieferte nach der alkoholischen Verseifung ein Gemisch von Citronellol und Geraniol. An Säurekomponenten konnte nur Essigsäure als p-Bromphenacylacetat, Schmp. 86°, nachgewiesen werden.

Rückstandsöl

Die Destillationsrückstände aus 2 kg rohem Citronellöl (etwa 170 g) wurden über eine Kolonne mit hohem Rücklaufverhältnis fraktioniert: 1. Sdp.₁₁ bis 120°: 33 g, d₂₀ 0,881, n_D²⁰ 1,4792, 2. Sdp.₁₁ 120—127°: 48 g, d₂₀ 1,010, n_D²⁰ 1,5380. 3. Sdp.₁₁ 128—140°: 19 g, d₂₀ 0,909, n_D²⁰ 1,5021. 4. Sdp.₁₁ 140—148°: 12 g, d₂₀ 0,9118, n_D²⁰ 1,5028. 5. Sdp.₁₁ 155—170°: 25 g, d₂₀ 0,968, n_D²⁰ 1,5216.

Eugenol und Methyleugenol

Der nelkenartig riechenden Fraktion 2 konnte durch 3proz. Natronlauge Eugenol entzogen werden. Benzoessäureester: Schmp. 69°. Phenylurethan: Schmp. 95°.

Die nichtphenolischen Anteile enthielten Methyleugenol, das durch Oxydation zur Veratrumsäure, Schmp. 179° und als Bis-(isomethyleugenol) vom Schmp. 106° identifiziert wurde.

Cadinen und Elemol

Fraktion 3 enthielt Cadinen, das mit HCl-Gas in ätherischer Lösung ein Hydrochlorid vom Schmp. 118° bildete. Aus der gleichen Fraktion ließ sich über den Benzoessäureester, der destillativ gereinigt wurde, nach der Verseifung Elemol isolieren, das bei 47° schmolz.

Vanillin

Der letzten Fraktion konnte über die Hydrogensulfitverbindung Vanillin entzogen werden. Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 270—271°

Anschrift: Prof. Dr. M. Mühlstädt, Leipzig C 1, Liebigstr. 18.

2264. F. Eiden und B. S. Nagar

9-(N-Acyl-aminomethylen)-fluorenderivate

4. Mitt. über Untersuchungen an Acyl-enaminen¹⁾

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 5. April 1963)

Wie wir kürzlich berichtet haben, gelingt es in einfacher Weise und in guten Ausbeuten, Diphenylacetaldehyd und einige seiner Derivate mit primären und sekundären Säureamiden, Urethanen, Harnstoff- und Acylhydrazinderivaten zu Enamiden zu kondensieren¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Reaktionsfähigkeit von 2,2'-verknüpften Diphenylacetaldehyd-derivaten nach der gleichen Methode — nämlich Erhitzen mit Säureamiden und Schleppmitteln am Wasserabscheider unter Zusatz einer kleinen Menge Säure — untersucht. Das Ergebnis ist, daß sich aus 9-Formylfluoren (I, X = H) oder 2,7-Dibrom-9-formylfluoren (I, X = Br) ohne Schwierigkeiten Enamide darstellen lassen:

¹⁾ 3. Mitt. F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 296, 445 (1963).