$C_{24}H_{36}O_2$. Der Kalischmelze unterworfen, liefern Succinoabietinsäure und Abietinsäure Bernsteinsäure. Der Succinoresinol-Bernsteinsäureester dürfte also wohl ein Oxydationsprodukt der Succinoabietinsäure sein. Von dem Succinoresinol konnten bis auf weiteres bloß die prozentige Elementarzusammensetzung und die Alkoholnatur festgestellt werden.

Gedanit hat dieselbe Zusammensetzung wie Succinit, ist aber schwefelfrei. Glessit scheint mit Succinit in der Zusammensetzung übereinzustimmen. Statt Borneol enthält derselbe jedoch einen anderen flüchtigen Körper, dessen Geruch sehr an Carvol erinnert. Die Zusammensetzung des Allingits differiert von derjenigen des Succinit, namentlich enthält derselbe weder Borneol noch Bernsteinsäure, dagegen Schwefel. Die daraus isolierte Harzsäure stimmt mit der Succinoabietinsäure nicht überein.

Untersuchungen aus dem chem.-pharmazeutischen Institut der Universität Halle.

Mitgeteilt von O. Doebner.

I. O. Doebner: Ueber das Vorkommen des Citronellals neben Citral im Citronenöl.

(Eingegangen den 29. November 1894).

In dem Citronenöl ist außer Terpenen (Citren oder Limonen) als charakteristischer, den Geruch und Geschmack der Citronen bedingender Bestandteil das Citral $C_{10}H_{16}O$, ein ungesättigter Aldehyd von der Struktur

und dem Siedepunkt 225° enthalten, welcher auch im Apfelsinenschalenöl und Lemongrasöl von Schimmel u. Co. nachgewiesen wurde. Nach meinen Beobachtungen enthält das Citronenöl auch in nicht unerheblicher Menge den Citronellaldehyd (Citronellal) $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt $202-207^\circ$), welcher in seiner Struktur dem Citral jedenfalls sehr nahe steht und auch im Oel von *Eucalyptus maculata*, var. *citriodora*, sowie von *Melissa officinalis* aufgefunden wurde. Zum Nachweis des Citronellals, wie auch des Citrals im

Citronenöl bediente ich mich einer in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“¹⁾ eingehend mitgeteilten Reaktion, welche überhaupt zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen sich als sehr brauchbar erwiesen hat. Das betreffende Oel wird mit je 1 Mol Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in absolut-alkoholischer Lösung am Rückfluschkühler etwa drei Stunden erhitzt; nach dem Erkalten scheidet sich die nach der Gleichung

gebildete α -Alkyl- β -Naphtocinchoninsäure krystallinisch aus.

120g Oleum Citri Ia Pharm. Germ. III²⁾ — von Schimmel u. Co. bezogen — wurden mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung drei Stunden digeriert. Es hatten sich 11 g einer krystallinischen Substanz abgeschieden, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in die schwer lösliche Citryl- β -naphtocinchoninsäure

(etwa $\frac{1}{4}$) und in die leichter lösliche Citronellal- β -naphtocinchoninsäure

(etwa $\frac{3}{4}$) zerlegt werden konnte.

Die Citryl- β -naphtocinchoninsäure krystallisiert aus heißem Spiritus in citrongelben Blättern vom Schmelzpunkt 197° und enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser fester gebunden, welches selbst bei 150° nicht entweicht.

Analyse:

I.	0,2952 g	gaben	0,8414 CO ₂	und	0,1775 H ₂ O
II.	0,2905 g	„	0,8259 CO ₂	„	0,1729 H ₂ O

¹⁾ Ber. chem. Ges. XXVII. 352, 2030.

²⁾ Siedepunkt etwa 187–200°.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{23}H_{28}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$
C	77,73 Proz.	77,53 Proz.	77,96 Proz.
H	6,67 „	6,62 „	6,78 „

Das salzsaure Salz der Säure krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln.

Das Silbersalz stellt ein schwer lösliches weißes Pulver dar.

Analyse:

0,2806 g (bei 100° getrocknet)	gaben 0,0688 Ag
Gefunden:	Berechnet für: $C_{23}H_{22}NO_2$ Ag
Ag 24,48 Proz.	23,89 Proz.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt spaltet sich dieselbe in Kohlensäure und Citryl- β -naphthochinolin

ein braunes Oel.

Die im Alkohol leichter lösliche Citronellal- β -Naphthocinchoninsäure

welche neben der Citryl- β -Naphthocinchoninsäure aus dem Citronenöl gewonnen wurde, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Sie ist in Wasser, Aether, Benzol unlöslich. Aus einer heißen Mischung von Alkohol und konz. Salzsäure krystallisiert das Chlorhydrat der Säure in langen, grüngelben Nadeln.

Die Säure krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,4866 g verloren bei 150° 0,0238 H_2O = 4,89 Proz.

0,1666 g. bei 100° getrocknet, gaben 0,4594 CO_2 und 0,0990 H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{23}H_{25}NO_2 + H_2O$
C	75,20 Proz.	75,48
H	6,60 Proz.	6,85
H_2O	4,89 Proz.	4,93.

Das Silbersalz der Säure stellt ein weißes, schwer lösliches Pulver dar.

1,0152 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,5028 Ag.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{23}H_{24}NO_2$ Ag
Ag 24,42 Proz.	23,78 Proz.

Die Citronellal- β -Naphtocinchoninsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure das Citronellal- β -naphtochinolin

eine in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 53° krystallisirende Base.

Das Platinsalz des Base bildet gelbe Blättchen.

0,2457 g gaben 0,0475 Pt.

Gefunden: Berechnet für: $(\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{2}\text{Pt Cl}_4)$
Pt 19,33 Proz. 19,19 Proz.

Die Eigenschaften der beiden aus Citronenöl mittelst Brenztraubensäure und β -Naphtylamin erhaltenen Säuren stimmten mit denjenigen der aus reinem Citral dargestellten Citryl- β -Naphtocinchoninsäure einerseits, der aus reinem Citronellal, sowie auch aus Citronellaöl (von Schimmel & Co. bezogen) vom Siedepunkt 180 — 240° gewonnenen Citronellal- β -Naphtocinchoninsäure andererseits vollkommen überein. Es ist mithin hierdurch auch das Citronellal neben Citral im Citronenöl mit Sicherheit nachgewiesen.

Die hier zum Nachweis des Citrals und Citronellals angewandte Reaktion ist zur Feststellung des ersteren Aldehyds in einer ganzen Reihe ätherischer Oele bereits von Schimmel & Co.¹⁾ mit Erfolg verwandt worden und dürfte überhaupt zur Erkennung der im Pflanzenkörper so weit verbreiteten Gruppe der Aldehyde in ätherischen Oelen ein sehr brauchbares Hilfsmittel sein. Betreffs der speziellen Ausführung der Reaktion und der Eigenschaften der aus einer großen Zahl von Aldehyden von mir dargestellten α -Alkyl- β -Naphtocinchoninsäuren sei auf die bereits citierten Mittheilungen in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ verwiesen.

II. O. Doebner: Nachweis des Chinolins im Braunkohlentheer.

(Eingegangen den 29. XI. 1894.)

Im Braunkohlentheer, der sich durch seinen überwiegenden Gehalt an Paraffinen vom Steinkohlentheer unterscheidet,²⁾ ist bereits auch eine ganze Reihe von aromatischen Verbindungen, identisch

¹⁾ Schimmel & Co., Bericht vom Oktober 1894.

²⁾ Vergl. Krafft, Ber. chem. Ges. XXI, 2256.