553. Ferd. Tiemann: Zur Geschichte des Citrals.

(Eingegangen am 23. December.)

In einer Reihe von Mittheilungen, welche sämmtlich in dieser Zeitschrift zum Abdruck gekommen sind, habe ich mich bemüht, auf Grund der vorliegenden Forschungsergebnisse die chemische Natur des Citrals und der dazu in näherer oder entfernterer Beziehung stehenden Verbindungen der Terpengruppe darzulegen. Diese Substanzen erlangen in wissenschaftlicher und technischer Beziehung eine immer grössere Bedeutung.

Um den Ueberblick über das Gebiet des Citrals und eine Orientirung auf demselben noch weiter zu erleichtern, habe ich im Folgenden die diesbezügliche Literatur zusammengestellt¹⁾.

Natürlich vorkommendes Citral und Citral aus Geraniol.

Der Name Citral tritt zuerst im Handelsbericht der Firma Schimmel & Co. vom October 1888 auf.

Die genannte Firma bespricht Seite 17 dieses Berichtes das Oel der Blätter von *Backhausia citriodora*. Sie sagt darüber: »Der bereits dort (im Aprilbericht des Jahres 1888) als Hauptbestandtheil genannte aldehyd- oder keton-artige Körper wurde etwas näher untersucht. Die Reinigung desselben bietet grosse Schwierigkeiten, da derselbe nicht unzersetzt destillirbar ist (Sdp. 222—227°) und sehr leicht verharzt. Die Analysen stimmen leidlich mit der Formel $C_{10}H_{16}O$. Der Körper ist durch einen intensiven Citronengeruch ausgezeichnet; wir wurden dadurch veranlasst, einige ähnlich riechende Oele auf seine Gegenwart zu untersuchen, und können constatiren, dass sich derselbe ausser im *Backhausia*-Oel auch noch, wenn auch in geringeren Mengen, zu ca. 6—9 pCt., im Citronenöl, in grossen Mengen aber im Lemongrasöl vorfindet. Auch das Seite 44 (des nämlichen Berichtes) erwähnte Oel der Citronellfrucht enthielt ca. 30 pCt. desselben. Wir schlagen für diesen Körper den Namen Citral vor und empfehlen denselben den Herren Chemikern auf das Wärmste zu einer eingehenden Untersuchung.«

Eine Mittheilung von Frank D. Dodge über den Citronellaldehyd aus *Andropogon nardus* (*Amer. Chemic. Journ.* 11 (1889) 456), in welcher dieser Forscher sich die Untersuchung der ätherischen Oele aus den verschiedenen *Andropogon*-arten vorbehält, veranlasste im März 1890 F. W. Semmler (diese Berichte 23, 1098) die Versuche mitzutheilen, welche er mit Geraniol, aus dem ätherischen Oel von

¹⁾ Der besseren Uebersicht wegen theile ich diesen Bericht in einzelne Capitel ein, bemerke jedoch, dass dieselben, da die Referate chronologisch registrirt sind, nicht immer scharf ihrem Titel entsprechen.

Andropogon Schoenanthus, angestellt hat, und durch welche dieser Alkohol als ungesättigter aliphatischer Alkohol gekennzeichnet wird.

In einer vom 1. October 1890 datirten Mittheilung (diese Berichte 23, 2966 und 2967) zeigt F. W. Semmler, dass Geraniol durch Chromsäuremischung zu einem nach Citronen und Apfelsinen riechenden Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, dem Geraniumaldehyd oder Geranial, oxydirt wird, und dass dieser Aldehyd nach der üblichen Methode, d. h. durch Darstellung einer krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit, Abpressen und Auswaschen der Doppelverbindung mit Aether und Zersetzen derselben mit Natriumcarbonat, gereinigt bezw. isolirt werden kann.

In einer vom 2. December 1890 datirten Mittheilung (diese Berichte 23, 3556) zeigt F. W. Semmler, dass der Geraniumaldehyd durch Silberoxyd zu der entsprechenden Säure, der Geraniumsäure, oxydirt wird, und charakterisirt dadurch die durch Oxydation von Geraniol gewonnene Verbindung als wirklichen Aldehyd, sowie das Geraniol als primären Alkohol.

Im Octoberbericht der Firma Schimmel & Co. vom Jahre 1890, Seite 51, führt dieselbe an, dass der Bestandtheil des Citronenöls, für welchen sie den Namen Citral vorgeschlagen hat und welcher sich nach ihren im Jahre 1888 gemachten Angaben in grösster Menge im Lemongrasöl vorfindet, als Träger des Citronenaromas anzusehen ist.

Sie macht über die Eigenschaften dieses Körpers daselbst die folgenden Angaben:

»Das Citral siedet im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 16 mm bei 116° und bei gewöhnlichem Luftdruck — wenn es rein ist — ganz unzersetzt bei $228-229^{\circ}$. Sein specifisches Gewicht beträgt 0.899 bei 15° . Die chemische Untersuchung dieses interessanten Körpers ist noch nicht ganz abgeschlossen. Wir erwähnen nur, dass das Citral als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien feste Verbindungen eingeht und dass ihm wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt«.

Im Novemberheft des American Chemical Journal vom Jahre 1890, Vol. XII, No. 8, Seite 553, berichtet F. D. Dodge über eine von ihm angestellte Untersuchung der aus indischen Gräsern gewonnenen ätherischen Oele (Indian Grass-Oils) und Seite 557 in Sonderheit über die bei der chemischen Bearbeitung des Lemongrasöls erhaltenen Resultate. Er stellt fest, dass das frisch destillirte Oel zwischen $200-240^{\circ}$ und seine Hauptfraction zwischen $220-225^{\circ}$ unter Atmosphärendruck siedet. Das Lemongrasöl verhält sich, wie Dodge zeigt, eigenartig gegen eine Lösung von Natriumbisulfit. Wenn man eine gesättigte wässrige Lösung von 150 g festem Natriumbisulfit mit 200 g Lemongrasöl schüttelt, so erhält man ein weisses Krystallmagma, das abgepresst und mit Aether gewaschen wird. Wenn man das so

gereinigte, trockne Krystallmagma mit krystallisirter Soda mischt und das Gemenge im Dampfstrom destillirt, so geht der Aldehyd des Lemongrasöls über.

Anders verläuft die Reaction, so sagt Dodge, wenn man nicht einen Ueberschuss von Lemongrasöl, sondern einen Ueberschuss von Natriumbisulfit anwendet. Wenn man 1000 g trocknen Natriumbisulfits in 5 L Wasser löst und 1 L Lemongrasöl zu der noch warmen Lösung fügt, mehrere Minuten kräftig umschüttelt, so erhitzt sich das Reaktionsgemisch beträchtlich; es scheidet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, welcher nach 2–3 Stunden in Lösung geht. Ueber der specifisch schwereren, wässrigen Lösung befindet sich eine Schicht, welche die unter diesen Umständen von Natriumbisulfit nicht angegriffenen Bestandtheile des Lemongrasöls enthält. Sie beträgt ca. 300 ccm bei Anwendung von 1 L Lemongrasöl zu dem Versuch. Die wässrige Lösung wird nach 24 Stunden völlig klar. Sie wird mit concentrirter Natronlauge versetzt. Der sich dadurch aus der wässrigen Lösung abscheidende Aldehyd (65–68 pCt. vom Gewicht des angewandten Lemongrasöls) bildet nach dem Filtriren und Trocknen ein gelbes Oel, dessen Farbe bei erneuter Destillation im Dampfstrom aufhellt.

Die Eigenschaften desselben findet Dodge identisch mit den Eigenschaften des Aldehyds, welchen er aus der festen Natriumbisulfitverbindung des Lemongrasölaldehyds mit krystallisirter Soda und durch Destillation im Dampfstrom abgeschieden hat.

Dodge constatirt noch, dass die Auflösung des Lemongrasölaldehyds in überschüssiger Natriumbisulfitlösung sich ohne Zersetzung eindampfen lässt, dass man dabei unter Umständen Krystalle erhält, welchen nach den damit angestellten Analysen die Formel:

zukommt, und dass Salzsäure aus der durch Eindampfen concentrirten Auflösung des Lemongrasölaldehyds in überschüssigem Natriumbisulfit wohl Kochsalz, aber nicht den Aldehyd des Lemongrasöls abscheidet. Durch Zusatz von Baryumchlorid hat Dodge diese Lösung von Natriumsulfat und Natriumsulfit befreit und nach Entfernung des überschüssigen Baryumchlorids mittels Natriumcarbonats eine Lösung erhalten, welche, wie die ursprüngliche, durch Eindampfen sich concentriren liess und den Lemongrasölaldehyd noch enthielt.

Nach Dodge siedet der Lemongrasölaldehyd, welcher von ihm durch Zersetzung sowohl der schwer löslichen Natriumbisulfitdoppelverbindung mit Natriumcarbonat, als auch der wässrigen Auflösung dieses Aldehyds in überschüssigem festem Natriumbisulfit mit Natronlauge erhalten worden ist, unter allmählicher Zersetzung um 225° und dreht im 1 cm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 1° 30" nach rechts.

Dodge glaubt indessen, dass die reine Verbindung optisch-inactiv ist. Der genannte Forscher stellt sodann noch fest, dass der betr. Aldehyd unter der Einwirkung verschiedener wasserentziehender Agentien, z. B. Phosphorsäureanhydrid, und noch leichter durch concentrirte Salzsäure in Cymol übergeht.

Dodge ist der Ansicht, dass die durch Natriumbisulfit nicht angegriffenen Bestandtheile des Lemongrasöls ein Terpen und vielleicht auch Cymol enthalten.

In der Sitzung der Deutsch. chem. Ges. vom 12. Januar 1891 (Ber. 24, 201) theilt F. W. Semmler mit, dass das reine Geranial unter Atmosphärendruck bei 224—228°, unter 12 mm Druck bei 110—112° siedet, bei 15° ein Volumgewicht von 0.8972 hat und identisch mit dem im Lemongrasöl, Citronenöl u. s. w. natürlich vorkommenden, von Schimmel & Co. in den Handel gebrachten Citral ist, welches nach den von Schimmel & Co. gemachten Angaben unter Luftdruck bei 228—229° und unter 16 mm Druck bei 116° siedet und bei 15° ein Volumgewicht von 0.899 hat. (Dodge hat, wie eben angeführt, den Siedepunkt des Lemongrasölaldehyds unter Atmosphärendruck um 225° beobachtet.) F. W. Semmler constatirt die Identität von Geranial und Citral ausserdem durch Oxydation von Citral zu Geraniumsäure, macht auf die optische Inactivität des Citrals aufmerksam und stellt fest, dass Geranial (Citral) bei dem Erhitzen mit Kaliumhydrosulfat glatt in Cymol übergeht.

Seit Januar 1891 ist also bekannt, dass der Aldehyd des primären, ungesättigten, aliphatischen Alkohols Geraniol identisch mit dem von den Chemikern der Firma Schimmel & Co. schon im Jahre 1888 in mehreren ätherischen Oelen und besonders im Lemongrasöl beobachteten Citral ist. Der Aldehyd des primären Alkohols Geraniol hat den schon im Jahre 1888 von Schimmel & Co. vorgeschlagenen Namen Citral behalten, und die späteren Bezeichnungen dieser Verbindung: Geraniumaldehyd oder Geranial (Semmler) und Citriodoraledehyd (Dodge) haben diesen Namen nicht zu verdrängen vermocht. Der Name Citral hat den späteren Bezeichnungen des nämlichen Körpers gegenüber die Priorität, und es liegt daher kein Grund vor, ihn durch einen anderen empirischen Namen zu ersetzen. Seit den angeführten Veröffentlichungen von F. W. Semmler, Schimmel & Co. sowie von F. D. Dodge, also seit dem Jahre 1891, ist es bekannt, dass man die gewöhnliche Methode zur Reindarstellung der Aldehyde (Umwandlung in eine schwerlösliche krystallisirte Doppelverbindung mit Natriumbisulfit) auch auf Citral anwenden kann, und Dodge hat gleichzeitig eine zweite, zu demselben Ziele führende Reinigungsmethode des Citrals kennen gelehrt, welche auf der Abscheidung dieses Aldehyds aus seiner Auflösung in überschüssiger, mit festem Salz hergestellter Bisulfitlösung durch Natronlauge beruht.

In dem am 27. November 1893 zur Ausgabe gelangten Hefte dieser Berichte (Bd. 26, 2675) veröffentlichen F. Tiemann und Paul Krüger die durch alkalische Agentien zu bewirkende Condensation von Citral und Aceton zu dem ungesättigten aliphatischen Keton, Pseudojonon, und den unter der Einwirkung von Säuren erfolgenden Uebergang des Pseudojonons in das ungesättigte cyclische Keton Jonon.

In demselben Hefte dieser Berichte (Bd. 26, 2708) erörtern F. Tiemann und F. W. Semmler von Neuem die Eigenschaften des Citrals, welches sie aus der krystallisirten, aus Citronenöl und Lemongrasöl hergestellten Natriumbisulfitverbindung abgeschieden haben. Die physikalischen Eigenschaften des aus Citronen- und Lemongras-Oel gewonnenen Citrals werden für Präparate verschiedener Herstellung in der betreffenden Mittheilung von Tiemann und Semmler, wie folgt, angegeben:

	Präparate.		
	a	b	c
Siedepunkt	110—112°	117—119°	120—122°
	unter 12 mm Druck	unter 21 mm Druck	unter 23 mm Druck.
Volumgewicht		0.8972 bei 15°	0.8844 bei 22°
Brechungsindex n_D		1.4931	1.4886.

Diese Eigenschaften stimmen mit den früher für das Citral angegebenen Eigenschaften überein.

Die genannten Autoren berichten ferner, dass die krystallisirte Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals unter Bildung einer durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle nicht mehr spaltbaren Sulfonsäure unter Erwärmen in Lösung geht, wenn man sie einige Zeit mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, bei nicht allzu niedriger Temperatur in Berührung lässt. Tiemann und Semmler haben die betreffende Sulfonsäure nicht weiter untersucht, machen aber darauf aufmerksam, dass andere ungesättigte Aldehyde und Ketone unter den nämlichen Bedingungen Sulfonsäuren von analogem Verhalten liefern. Die von Dodge angegebene Reinigungsmethode des Citrals, Auflösen der krystallisirten Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals in einer Auflösung von festem Natriumbisulfit in Wasser und Abscheiden des Citrals mit Natronlauge, ist von Tiemann und Semmler nicht geprüft worden; sie wird in der bezüglichen Mittheilung überhaupt nicht erwähnt. Tiemann und Semmler constatiren aber von Neuem, dass Geraniol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral liefert und stellen fest, dass Citral zu Geraniol reducirt werden kann. Sie beschreiben das Anilid, Phenylhydrazon und Oxim des Citrals, sowie das aus letzterem in bekannter Weise erzeugte Nitril der Geraniumsäure. Sie weisen

darauf hin, dass durch Verseifen des letzteren Geraniumsäure am bequemsten dargestellt werden kann. Sie machen aber auch darauf aufmerksam, dass dabei als Nebenproduct das bei 173° siedende Methylheptenon und das entsprechende Methylheptenol entstehen und weisen nach, dass dieses Methylheptenon zu den ersten Abbauprodukten des Citrals und der anderen Glieder der Citralreihe gehört.

F. W. Semmler hat im Jahre 1891 (diese Berichte 24, 207) den alkoholischen Hauptbestandtheil des Linaloöls Linalool genannt und ebendasselbst (diese Berichte 24, 206) den alkoholischen Hauptbestandtheil des Corianderöls als Coriandrol bezeichnet.

Citral aus Linalool.

In den Comptes rendus vom 21. März 1892, T. 114, 674, berichtet Ph. Barbier über Licareol, den alkoholischen Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Licari Kanali, welcher sich später als identisch mit Linalool erwiesen hat, und giebt an, dass dieser Alkohol durch Chromsäuregenisch zu einem Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oxydirt werde, welcher sich nicht mit Natriumbisulfid verbinde.

In der Sitzung der Deutsch. chem. Ges. vom 28. März 1892 stellen F. W. Semmler und F. Tiemann (diese Berichte 25, 1180) fest, dass Linalool, Linaloylacetat und Limonen die Hauptbestandtheile des Bergamottöls sind, dass ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ und sein Acetat, welche von dem Linalool und Linaloylacetat nur im Geruch abweichen, im Petitgrainöl und Lavendelöl vorkommen, und dass die im Bergamottöl, Petitgrainöl, Lavendelöl und anderen ätherischen Oelen vorhandenen, bezw. durch Verseifen ihrer Ester darstellbaren Alkohole von der Formel $C_{10}H_{18}O$ bei der Oxydation Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$ liefern, welche nach Geranial (Citral) riechen und sich von diesem Aldehyd nicht haben unterscheiden lassen.

Kurze Zeit nachher, im April 1892, veröffentlichen J. Bertram und H. Walbaum (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 45, 590) die Ergebnisse ihrer gleichzeitig mit Bergamottöl und Lavendelöl angestellten Versuche. Die genannten Forscher sind im Allgemeinen zu denselben Ergebnissen wie Semmler und Tiemann gelangt; sie sprechen die in diesen Oelen vorhandenen Alkohole von der Formel $C_{10}H_{18}O$ als Linalool an und constatiren, dass bei der Oxydation von Linalool verschiedener Herkunft immer Citral entsteht.

In den Comptes rendus vom 24. April 1893, T. 116, p. 883, kommt Ph. Barbier auf die durch Oxydation von Licareol (Linalool) erhaltene Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}O$ zurück, welche er als Licareal bezeichnet und als Aldehyd durch Umwandlung in ein Oxim, Ueberführung des Oxims in ein Nitril und Verseifen des letz-

teren zu einer Säure charakterisirt. Die physikalischen Eigenschaften des Licareals giebt Barbier wie folgt an:

Siedepunkt 118—120°	224—226°
unter 20 mm Druck	unter Atmosphärendruck
Volumgewicht 0.9119.	

Der von Barbier beschriebene Aldehyd ist thatsächlich Citral. Die Identität des Licareals und Citrals hat Barbier nicht erkannt. Er zieht aus seinen oben angeführten Beobachtungen den Schluss, dass Licareol ein primärer Alkohol sei. Dieser Schluss hat sich später als irrig erwiesen.

In den Comptes rendus vom 23. Mai 1893, T. 116, p. 1200, führt Ph. Barbier aus, dass Licareol unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° in den Essigsäureester eines isomeren Alkohols, den er Licarhodol nennt, übergeht, und dass Licarhodol bei der Oxydation denselben Aldehyd Licareal wie Licareol liefert.

In den Comptes rendus vom 12. Juni 1893, T. 116, p. 1459, constatirt Ph. Barbier, dass Coriandrol, der alkoholische Hauptbestandtheil des Corianderöls, und Licareol zwei verschiedene Configurationen ein und desselben Alkohols von der Formel $C_{11}H_{18}O$ darstellen, dass in dem optisch links drehenden Licareol die *l*-Configuration und in dem optisch rechts drehenden Coriandrol die *d*-Configuration dieses Alkohols vorliege, und dass Licareol wie Coriandrol bei der Oxydation ein und denselben Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ liefern.

In der bereits citirten Abhandlung von Tiemann und Semmler vom November 1893 (diese Berichte 26, 2711) weisen diese Autoren mit aller Entschiedenheit auf die Identität von Licareol und Linalool hin, woraus sich unmittelbar die Auffassung des Coriandrols als *d*-Linalool ergibt. Tiemann und Semmler zeigen ebendasselbst, dass auch der optisch-active alkoholische Hauptbestandtheil des Neroliöls in seinen Eigenschaften mit Linalool nahezu übereinstimmt und betonen, dass Linalool und die vorläufig durch besondere Namen davon unterschiedenen Alkohole Aurantiol, Lavendol, Coriandrol, Nerolol, welche, abgesehen von geringen, wahrscheinlich durch noch nicht aufgefundenen Beimengungen bedingten Verschiedenheiten im Geruch, dieselben Eigenschaften wie Linalool zeigen, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch sämmtlich Citral liefern. Sie machen insbesondere darauf aufmerksam, dass Citraloxim und Germaniumsäurenitril bereits vor ihnen von Barbier, wie oben angegeben, aus dem durch Oxydation von Licareol erhaltenen Citral dargestellt worden sind.

Linalool ist später [F. Tiemann und F. W. Semmler (diese Berichte 1895, 28, 2131)] als ein tertiärer Alkohol gekennzeichnet worden. Auch ist der Nachweis geführt, dass die Bildung von Citral

bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäuregemisch auf der vorherigen Umlagerung des tertiären Alkohols Linalool in den primären Alkohol Geraniol beruht. Da es sich in dieser Mittheilung nicht um die Geschichte des Linalools, sondern um die Geschichte des Citrals handelt, verweise ich auf eine vor einigen Monaten (diese Berichte 1898, 31, 832) von mir veröffentlichte Mittheilung, in welcher die chemische Constitution von Linalool und die Umwandlung desselben in Geraniol vor seiner Oxydation zu Citral nochmals eingehend erörtert ist.

Ich unterlasse indessen nicht, darauf aufmerksam zu machen, dass G. Bouchardat (Compt. rend. 116, 1253) schon im Mai 1893 das Licareol Barbier's mit Linalool identificirt und den durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid, sowie Verseifen des entstandenen Essigsäureesters erhaltenen, von Barbier als Licarhodol bezeichneten Alkohol als Geraniol erkannt hat. Dieser Befund ist im November des Jahres 1893 von Tiemann und Semmler (diese Berichte 26, 2714) auf Grund eigener Versuche ausdrücklich bestätigt worden.

Im Jahre 1894 berichtet A. Reychler (Bull. soc. chim. (3) 11, 407), dass der aus dem Ylangöl dargestellte Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral giebt. Auch der obige aus Ylangöl dargestellte Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ ist Linalool und die von Reychler beobachtete Umwandlung desselben in Citral daher ohne Weiteres klar. Ich schliesse damit den Bericht über das aus Linalool verschiedenen Ursprungs dargestellte Citral ab.

Beziehungen des Citrals zu den Alkoholen des Rosenöls und der Pelargoniumöle.

Tiemann und Semmler haben (diese Berichte 26, 2714) im November 1893 nachgewiesen, dass der von C. U. Eckart aus einem Alkohol des Rosenöls dargestellte, von dem genannten Autor als Rhodinal bezeichnete Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ identisch mit Citral ist; sie heben (diese Berichte 26, 2715) hervor, dass dementsprechend die Rhodinalsäure Eckart's als Geraniumsäure anzusprechen ist. Das von Eckart erhaltene Citral (Rhodinal) entsteht aus Geraniol, welches einen Bestandtheil des Rosenöls bildet. Es liegt kein Grund vor, an dieser Stelle auf die Zusammensetzung des Rosenöls einzugehen; die bezügliche Literatur ist in einer Anmerkung zu einer vor einigen Monaten von mir veröffentlichten Abhandlung (diese Berichte 31, 830) zusammengestellt.

In der zweiten Hälfte des Jahres 1893 berichtet Ph. Barbier (Compt. rend. 117, 120) über eine von ihm ausgeführte Untersuchung des Geraniols. Er hält diesen Alkohol für verschieden von

dem Licarhodol, welches er durch Erhitzen von Licareol (Linalool) mit Essigsäureanhydrid auf 140° dargestellt hat.

Bertram und Gildemeister haben im Jahre 1894 (Journ. f. prakt. Chem., N. F. 49, 192) von Neuem nachgewiesen, dass diese Ansicht nicht zutrifft, und dass beim Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid auf 140° der Essigsäureester des Geraniols entsteht.

In den Comptes rendus 117, 177 spricht, nach Eckart's Vorgang, Barbier den nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzten Alkohol des Rosenöls, Rhodinol, als verschieden von Geraniol an. Bertram und Gildemeister (l. c.) charakterisiren dagegen diesen Alkohol als Geraniol. (Siehe auch die auf die Zusammensetzung des Rosenöls bezügliche Literaturzusammenstellung, diese Berichte 31. 830.)

In den Comptes rendus 117, 1092 glaubt Barbier den Nachweis erbracht zu haben, dass der aus dem Pelargoniumöl zu isolirende Alkohol mit dem Rhodinol des Rosenöls identisch ist. Später hat sich ergeben, dass Rosenöl wie Pelargoniumöl ausser Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, enthalten. Die diesbezügliche Literatur ist in einer Mittheilung von F. Tiemann und R. Schmidt (diese Berichte 29, 919) zusammengestellt. Barbier erwähnt in der soeben citirten Arbeit auch den durch Oxydation des Rhodinols erhaltenen Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$. Dieser Aldehyd ist, wie berichtet wurde, schon im Jahre 1893 von Tiemann und Semmler als identisch mit Citral erkannt worden.

Bestandtheile des Lemongrasöls.

In den Comptes rendus vom 30. April 1894 [T. 118, p. 983] weisen Ph. Barbier und L. Bouveault nach, dass die unter 12 mm Druck bei $65-75^{\circ}$ übergehenden Antheile des Lemongrasöls grosse Mengen von dem unter Atmosphärendruck bei $170-175^{\circ}$ siedenden Methylheptonen enthalten. Sie heben hervor, dass das natürlich vorkommende Methylheptonen zwar grosse Aehnlichkeit mit dem von O. Wallach aus Cineolsäureanhydrid und von Tiemann und Semmler durch Oxydation von Geraniol und Citral erhaltenen Methylheptonen habe, halten das natürliche Methylheptonen aber mit dem auf den angegebenen Wegen künstlich dargestellten Methylheptonen nicht für völlig identisch.

In den Comptes rendus vom 7. Mai 1894 [T. 118, 1050] geben Barbier und Bouveault an, bei der mit Chromsäuregemisch, also in saurer Lösung, ausgeführten Oxydation des Citrals (Citridoraldehyds), abgesehen von Säuren der niederen Kohlenstoffreihe, als Producte Aceton, Terebinsäure und Methylheptonencarbonsäure erhalten zu haben. Die letztere konnte nur in Form eines Salzes analysirt werden und ist bislang in keine bekannte chemische Verbindung übergeführt worden. Ihre Constitution ist also noch un-

bekannt. Diese Verbindungen sind für die Erkenntniss der Constitution des Citrals nicht von wesentlicher Bedeutung, weil sie Abbauprodukte nicht des Citrals, sondern der daraus in saurer Lösung entstandenen cyclischen Derivate sind.

In den *Comptes rendus* vom 24. Mai 1894 [T. 118, p. 1154] ist eine Mittheilung von Barbier und Bouveault abgedruckt, welche von dem aus dem ätherischen Oel von *Andropogon Schoenanthus* dargestellten Geraniol handelt. Sie bestätigen den zuerst von F. W. Semmler (l. c.) geführten Nachweis, dass der durch Oxydation dieses Alkohols erhaltene Aldehyd identisch mit dem Citral (Citriodor-aldehyd) des Lemongrasöls ist und stellen Seite 1156 fest, dass auch das bei der Oxydation des Geraniols gleichzeitig entstehende Methylheptenon genau dieselben Eigenschaften wie das Wallach'sche Methylheptenon hat.

Obschon Bertram und Gildemeister (*Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. 49, 185) im Pelargoniumöl Geraniol durch Umwandlung desselben in die krystallisirte Chlorcalciumverbindung sicher nachgewiesen haben, halten Barbier und Bouveault den Alkohol des Pelargoniumöls — der, wie bereits angegeben, später als ein Gemenge von Geraniol und Citronellol erkannt worden ist — für völlig verschieden vom Geraniol.

Da die Pflanze *Andropogon Schoenanthus* zur Klasse der Gramineen und nicht der Geraniaceen gehört, schlagen sie vor, den von seinem Entdecker Jacobsen Geraniol genannten Alkohol hinfort als Lemonol und dementsprechend den Aldehyd Citral (Citriodor-aldehyd) in Zukunft als Lemonal zu bezeichnen.

Diese Namen haben sich nicht einzubürgern vermocht; vielmehr ist den Vorschlägen der Entdecker gemäss der Alkohol des ätherischen Oeles von *Andropogon Schoenanthus* nach wie vor Geraniol und der Aldehyd des Lemongrasöls nach wie vor Citral genannt worden.

In den *Comptes rendus* vom 28. Mai 1894 [T. 118, 1208] besprechen Ph. Barbier und L. Bouveault die Oxydationsprodukte des *l*-Linalools (Licareols). Sie stellen fest, dass sich darunter ein Aldehyd von der Formel $C_{15}H_{16}O$ und das natürlich vorkommende, unter Atmosphärendruck bei 170° siedende Methylheptenon befinden. Sie halten den Aldehyd, welchen sie nicht in reinem Zustande, sondern nur gemischt mit unverändertem Linalool erhalten haben, für verschieden von Citral (Citriodor-aldehyd), weil aus Citral und *p*-Amidophenol von ihnen eine bei 116° , und aus dem unreinen, durch Oxydation von Linalool (Licareol) gewonnenen Aldehyd eine bei 123.5° schmelzende Verbindung erhalten wurde.

Der durch Oxydation von Linalool entstehende Aldehyd von der Formel $C_{15}H_{16}O$ ist, wie bereits dargelegt wurde, von anderen Forschern als Citral gekennzeichnet worden.

Döbner's Citralprobe.

In einer im Januar 1894 (diese Berichte 27, 352) abgedruckten Mittheilung berichtet O. Döbner über eine neue Reaction zur Erkennung der Aldehyde, welche auf der Wechselwirkung zwischen einem Aldehyd (R.CHO), Brenztraubensäure und β -Naphthylamin unter Bildung von Alkyl- β -naphtocinchoninsäuren von der allgemeinen Formel:

beruht. Döbner constatirt insbesondere, dass Citral eine bei 197° schmelzende Citryl- β -naphtocinchoninsäure von der Formel:

und Citronellal eine bei 225° schmelzende Citronellyl- β -naphtocinchoninsäure von der Formel:

liefern.

Im Monat Juli desselben Jahres (diese Berichte 27, 2024) kommt O. Döbner auf diese Reaction zurück und führt die bereits in der ersten Mittheilung enthaltene Angabe weiter aus, dass man mit Hilfe der von ihm aufgefundenen Probe in ätherischen Oelen, z. B. dem Citronenöl, Citronellal neben Citral nachweisen kann.

In den Berichten der Firma Schimmel & Co. vom October 1894, Seite 35, wird constatirt, dass man sich der Döbner'schen Reaction bedienen kann, um das Citral mit Leichtigkeit und Sicherheit zu erkennen, und dass sowohl die natürlich vorkommenden Aldehyde des Citronenöls und Lemongrasöls, als auch die durch Oxydation des Linalools (Licareols) und des Geraniols (Lemonols, Rhodinols u. s. f.) gewonnenen Citrale sämmtlich mit grösster Leichtigkeit und in vortrefflicher Ausbeute die charakteristische Citryl- β -naphtocinchoninsäure vom Schmp. 197—198° ergeben haben. Da auch die physikalischen Constanten und die chemischen Reactionen (Uebergang in Cymol, Bildung der Oxime, deren Siedepunkte u. s. f.) sämmtlicher Citrale die vollste Uebereinstimmung zeigen, so sei an der Identität dieser Verbindungen nicht zu zweifeln.

In den Berichten der Firma Schimmel & Co. vom October 1894, Seite 32, wird ferner festgestellt, dass das im Lemongrasöl natürlich vorkommende Methylheptenon identisch mit dem von O. Wallach aus Cineolsäureanhydrid sowie von Tiemann und Semmler durch Abbau von Geraniol, Linalool und Citral erhaltenen Methylheptenon ist und sich im Gegensatz zu einer Comptes rendus 118, 983 gemachten Angabe von Barbier und Bouveault durch Erhitzen mit Chlorzink leicht in Hydro-*m*-xylol umwandeln lässt.

Die Identität des natürlichen und des durch Oxydation von Geraniol entstehenden Methylheptenons ist übrigens, wie schon angeführt wurde (Compt. rend. 118, 1156) im Mai 1894 auch von Barbier und Bouveault betont worden. Auffallender Weise kommen Barbier und Bouveault trotzdem im Jahre 1895 (Compt. rend. T. 121, 170) nochmals darauf zurück, dass das natürliche Methylheptenon sich durch Chlorzink nicht in Dihydro-*m*-xylol umwandeln lasse. Diese Behauptung wird von den Chemikern der Firma Schimmel & Co. in dem soeben citirten Bericht als unrichtig nachgewiesen.

In demselben Bericht von Schimmel & Co., Seite 32, ist endlich nachgewiesen, dass Lemongrasöl Geraniol und ausserdem einen bei 198—200° siedenden Alkohol, wahrscheinlich Linalool, enthält.

Constitution des Citrals.

In der Sitzung vom 29. Juli 1895 (diese Berichte 28, 2126) berichten Tiemann und Semmler über den von ihnen erbrachten analytischen Nachweis der chemischen Constitution des natürlichen Methylheptenons, des Geraniols und Linalools, woraus sich unmittelbar die chemische Constitution auch des Citrals und der Geraniumsäure ergibt. Die Verff. heben zunächst hervor, dass das Vorkommen des von O. Wallach zuerst aus Cineolsäureanhydrid dargestellten, bei 171—172° siedenden Methylheptenons in den ätherischen Oelen, welche Glieder der Citralreihe: Geraniol, Linalool, Citral, enthalten, den Fabrikanten dieser ätherischen Oele seit längerer Zeit bekannt gewesen ist, dass aber in der chemischen Literatur zuerst Barbier und Bouveault (Compt. rend. 118, 983 und 121, 168) auf das natürliche Vorkommen dieses Methylheptenons im Lemongrasöl und Linaloöl aufmerksam gemacht haben. Tiemann und Semmler haben schon in einer früheren Mittheilung (diese Berichte 26, 2722) dargelegt, dass dieses Methylheptenon ein erstes Abbauprodukt von Geraniol, Linalool, Citral- und Geranium-Säure ist, woraus folgt, dass alle diese Körper den zweiwerthigen Methylheptenonrest $C_6H_{11}\dot{C}$:

enthalten. Tiemann und Semmler machen von Neuem auf die Reactionen aufmerksam, durch welche die Identität der Methylhep-

tenone verschiedenen Ursprungs festgestellt werden kann. Sie weisen auch darauf hin, dass die Aboxydation der ungesättigten organischen Verbindungen unter Mitwirkung des Wassers geschieht, indem eine doppelte Bindung entweder durch Anlagerung zunächst nur der Elemente des Wassers oder durch alsbaldige Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen gelöst wird, und dass die weitere Oxydation immer an dem hydroxylirten Kohlenstoffatom, bezw. den hydroxylirten beiden Kohlenstoffatomen erfolgt (F. Tiemann, diese Berichte 11, 665 und G. Wagner, diese Berichte 23, 2307 u. s. f.). Sie betonen den in saurer Lösung leicht erfolgenden Uebergang der aliphatischen Terpene in cyclische Derivate und heben hervor, dass demgemäss die in saurer Lösung erhaltenen Oxydationsproducte nicht nur von den ursprünglich vorhandenen aliphatischen Terpenen, sondern ebensowohl von den aus diesen erst entstandenen cyclischen Gebilden herrühren und daher über die Constitution der aliphatischen Terpene keinen zuverlässigen Aufschluss geben. Sie zeigen, dass dieser Uebelstand vermieden wird und ein normaler Abbau eintritt, wenn man die aliphatischen Terpene entweder nur mit Kaliumpermanganat abbaut, oder aber mit diesem Mittel behufs Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die beiden Kohlenstoffatome je einer Aethylenbindung voroxydirt und den Abbau sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung von einem Ueberschuss an letzterer zu Ende führt. Sie weisen nach, dass das natürliche Methylheptenon unter diesen Bedingungen nahezu glatt in Aceton und Lävulinsäure zerfällt und daher nach der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zusammengesetzt ist. Diese Constitution des natürlichen Methylheptenons folgt auch aus der von Tiemann und Krüger (diese Berichte 28, 2115) ausgeführten Untersuchung der auf synthetischem Wege erhaltenen, theoretisch möglichen Isomeren des natürlichen Methylheptenons und ist endlich durch die einerseits von Barbier und Bouveault (Compt. rend. 122 (1896), 1423) und andererseits von A. Verley (Bull. soc. chim. 17 (1897), 191) auf verschiedenen Wegen bewirkten Synthesen des natürlichen Methylheptenons bestätigt worden. Da bei dem Abbau von Geraniol, Linalool, Citral und Geraniumsäure immer zunächst Methylheptenon entsteht und diese Verbindungen demgemäss sämmtlich den Methylheptenonrest $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}$

CH_3

enthalten, was A. Verley (Bull. soc. chim. 17 (1897), 175) durch die mittels Natriumcarbonatlösung bewirkte Zerlegung des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd für Citral nochmals besonders nachgewiesen hat, da ferner Geraniol als der dem Aldehyd Citral und der Säure Geraniumsäure entsprechende primäre Alkohol nachgewiesen und Linalool durch seine physikalischen Eigenschaften als ein tertiärer Alkohol und durch seine optische Activität als eine Verbindung mit

einem asymmetrischen Kohlenstoffatom gekennzeichnet ist, so folgt, dass den genannten Verbindungen nur die nachstehenden Formeln:

Methylheptenon,

CH_3

Geraniol,

CH_3

Linalool,

CH_3

Citral,

CH_3

Geraniumsäure,

zukommen können.

Mit dieser Auffassung des Linalools steht die von Tiemann und Schmidt (diese Berichte 29, 691) bewirkte Synthese des Homolinalools, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{C}(\text{OH}) . \text{CH}_2 . \text{CH} : \text{CH}_2$, aus

CH_3

Methylheptenon, Zink und Jodallyl, der bekannte, in dieser Mittheilung wiederholt erwähnte Uebergang von Linalool in Geraniol und die Rückwärtsumwandlung von Geraniol in Linalool (Tiemann, diese Berichte 31, 832, und Berichte von Schimmel & Co. vom April 1898) vollkommen im Einklang. Alle Einwände, welche Barbier im Laufe der letzten fünf Jahre gegen die Umwandlung von Linalool in Geraniol erhoben hat, indem er dabei die Bildung eines eigenartigen, optisch-activen, Licarhodol genannten Alkohols annimmt, sind durch K. Stephan (Journ. für prakt. Chem. 58 (1898), 109) endgültig widerlegt worden, welcher den bemerkenswerthen Nachweis geführt hat, dass bei der durch Säuren bewirkten Umwandlung von Linalool in Geraniol als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Menge optisch-actives Terpeneol entsteht, wodurch die Einwirkung des Barbier'schen sogenannten Licarhodols auf den polarisirten Lichtstrahl eine einfache Erklärung gefunden hat. Die von Barbier und Léser (Bull. soc. chim. 17, 590—596) erhaltenen Abbauproducte des Licarhodols: Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure, sind als Oxydationsproducte des Terpeneols leicht erklärlich.

Die obige Auffassung von der Constitution des Citrals und der Geraniumsäure ist durch die von Barbier und Bouveault (Compt. rend. 122 (1896), 393) bewirkte und von Tiemann (diese Berichte 31 (1898), 825) controllirte Synthese der Geraniumsäure aus

Methylheptenon, Zink und Jod- bzw. Brom-Essigester, sowie die von Tiemann (diese Berichte 31 (1898), 827) ausgeführte Umwandlung von Geraniumsäure in Citral endgültig als zutreffend nachgewiesen worden. Dass Citral zu Geraniol reducirt werden kann, ist in dieser Mittheilung bereits betont worden.

Semicarbazone des Citrals.

Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf Citral berichtet im Juli 1895 O. Wallach (diese Berichte 28, 1955), dass er dabei zwei, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse sich wenig unterscheidende und daher schlecht zu trennende, isomere Semicarbazone erhalten habe, von welchen das eine in Nadelchen krystallisirt, die nicht ganz scharf bei 150° schmelzen, während das andere in Form bei etwa 160° schmelzender Schüppchen auftrete, und zwar erhalte man beide Modificationen, sei es, dass man vom Citral aus Geraniol oder vom natürlich vorkommenden Citral ausgehe.

O. Wallach macht darauf aufmerksam, dass die Bildung mehrerer isomerer Semicarbazone aus Aldehyden und Ketonen des Oefteren eintrete und führt in der soeben citirten Mittheilung als Beispiele dafür zumal die α - und β -Semicarbazone des Isothujons sowie des Carvenons an.

Wallach erörtert die Möglichkeit einer Structurisomerie der aus ein- und demselben Aldehyd oder Keton entstehenden isomeren Semicarbazone, welche auf einer verschiedenen Verkuppelung des Aldehydrestes RCH: oder des Ketonrestes $\text{R}'>\text{C:}$ mit dem Rest des Semicarbazids, CON_3H_3 , beruhen kann. Die Thatsache, dass isomere Semicarbazone sich nur in bestimmten Fällen bilden, scheint O. Wallach mehr für das Vorhandensein einer rein physikalischen Isomerie zu sprechen.

Tiemann und Semmler heben in demselben Hefte der Berichte (diese Berichte 28 (1895), 2183) hervor, dass die Semicarbazone des Citrals durchaus ungeeignet zur Charakterisirung dieses Aldehyds sind, weil sie nach dem Umkrystallisiren unter wenig verschiedenen Bedingungen Schmelzpunkte zeigen, welche innerhalb weiter Grenzen schwanken. Sie erwähnen noch, dass sie ein bei 130–135° schmelzendes Präparat mit richtigen Zahlen analysirt haben.

In den Comptes rendus vom 30. December 1895 (121, 1159) erörtern auch Barbier und Bouveault die Semicarbazone des aus Lemongrasöl bereiteten Citrals. Sie haben dieses Citral durch eine sehr sorgfältig geleitete, fractionirte Destillation in eine unter 10 mm bei 107–110°, und eine unter demselben Druck bei 110 bis 112° siedende Fraction zerlegt, von welcher die erste kaum ein Fünftel der zweiten ausmacht. Sie haben aus beiden Fractionen drei,

nach ihrer Ansicht von drei verschiedenen Aldehyden abstammende, isomere Semicarbazone erhalten, von denen das eine, bei 135° schmelzende sich in weissen Nadeln aus der auf 50° abgekühlten alkoholischen Lösung des Reactionsproductes absetzte und als Hauptproduct aus der unter 10 mm Druck bei 110—112° siedenden Fraction des Citrals erhalten werden soll, während aus derselben Fraction durch methodisches Umkrystallisiren noch ein in Nadeln krystallisirendes, bei 160°, und ein in Blättchen krystallisirendes, bei 171° schmelzendes Semicarbazon zu isoliren sein sollen. Das letztere ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter stetem Auswaschen mit Aether leichter aus der etwas niedriger, unter 10 mm Druck bei 107—110° siedenden Fraction des Citrals zu isoliren, welche indessen ebenfalls die niedriger schmelzenden Modificationen des Citralsemicarbazons enthält. Barbier und Bouveault haben das bei 171° schmelzende Semicarbazon durch 15-procentige Schwefelsäure in der Siedehitze zerlegt, dabei neben viel Cymol ein Citral erhalten, welches bei der Wechselwirkung mit Semicarbazid das bei 135° schmelzende Semicarbazon liefert. Dieses letztere entsteht nach Barbier und Bouveault, wie schon bemerkt wurde, immer als Hauptproduct, wenn man die Hauptfraction des aus Lemongrasöl abgeschiedenen Citrals mit Semicarbazid reagiren lässt. Die Verfasser haben auch aus dem bei 135° schmelzenden Semicarbazon auf obige Weise Citral regenerirt und constatirt, dass dieses wiederum das Semicarbazon vom Schmp. 135° liefert.

Aus dem Umstand, dass das bei 171° schmelzende Semicarbazon bei der Zersetzung mittels Schwefelsäure einen Aldehyd ergibt, der bei nochmaliger Behandlung mit Semicarbazid das bei 135° schmelzende Semicarbazon liefert, schliessen Barbier und Bouveault auf zwei structur-isomere Aldehyde, von denen der eine, weniger beständige, durch Schwefelsäure in eine stabilere Form übergeführt werde. Ersterem entspreche das bei 171°, letzterem das bei 135° schmelzende Semicarbazon. Die zunächst liegende Erklärung, wie sie Wallach dieser Erscheinung gab, dass nämlich hier eine Structur-isomerie in Folge verschiedener Verkuppelung des Aldehyds mit Semicarbazid oder physikalische Isomerie vorliege, wird merkwürdiger Weise von den Verfassern direct verworfen.

In den Comptes rendus vom 15. Januar 1896 (122, 84) betonen Barbier und Bouveault zunächst, dass sie die Anwesenheit von drei isomeren Aldehyden im Citral aus Lemongrasöl dargethan haben, welchen drei isomere Semicarbazone entsprechen. Dem gegenüber ist hervorzuheben, dass, wie vorstehend erläutert worden ist, dieser Nachweis in keiner Weise für die Aldehyde geführt worden ist, welche den bei 135° und bei 171° schmelzenden Semicarbazonen des Citrals entsprechen, und dass Barbier und Bouveault aus dem um 160°

schmelzenden Semicarbazon den correspondirenden Aldehyd überhaupt nicht abgespalten und daher auch nicht haben feststellen können, ob diesem Semicarbazon ein besonderer Aldehyd entspricht. Barbier und Bouveault constatiren sodann, dass bei der Oxydation 1. von Linalool aus Linaloöl, 2. von Linalool aus Licariöl, 3. von Licarhodol¹⁾, 4. von Geraniol immer ein und dasselbe Citral sich bildet, welches selbst in nahezu gleichen Mengenverhältnissen die drei bei 135°, um 160° und bei 171° schmelzenden Semicarbazone liefert und daher nach der Ansicht von Barbier und Bouveault immer aus drei isomeren aldehydischen Bestandtheilen besteht.

Trotz Feststellung dieses Thatbestandes und ohne jeden Versuch zu einer experimentellen Rechtfertigung dieser Folgerung erklären Barbier und Bouveault: der gegen Schwefelsäure beständige aldehydische Bestandtheil des Citrals, welcher dem bei 135° schmelzenden Semicarbazon entspricht, sei Lemonal, also das eigentliche Citral, und der gegen Schwefelsäure unbeständige Bestandtheil des Citrals, welcher mit dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon correspondirt, sei Licarhodol, d. h. der Aldehyd des, wie mehrfach erwähnt, überhaupt nicht existirenden Alkohols. Von dem Aldehyd, der dem um 160° schmelzenden Semicarbazon entsprechen soll, ist auch in dieser Publication von Barbier und Bouveault nicht die Rede.

Von der Ansicht, dass die den isomeren Semicarbazonen des Citrals entsprechenden Aldehyde structurisomer seien, d. h. eine der doppelten Bindungen an verschiedenen Stellen ihrer Moleküle enthalten, sind übrigens Barbier und Bouveault noch im Jahre 1896 (Compt. rend. 122, 844) zurückgekommen, nachdem sie selbst die Synthese der Geraniumsäure (Compt. rend. 122, 393) bewirkt haben. Sie erklären in der zuerst citirten Abhandlung die beiden Semicarbazone von den Schmelzpunkten 135° und 171° für Semicarbazone von maleinoiden und fumaroiden Configurationen des Citrals (Lemonals), also für Raumisomere. Sie geben diese Aenderung ihrer Ansicht in folgendem Satze kund: »Dans une récente note sur l'essence de Lemon-grass (Compt. rend. 121, p. 1159) nous avons décrit les semicarbazones de deux aldéhydes isomères, dont nous avons expliqué l'isomérisie au moyen d'un déplacement de double liaison. La transformation de l'une d'elles en lémonal, dont la constitution

est actuellement certaine, s'expliquera tout naturellement par une isomérisie stéréochimique maléofumarique.«

Seit dieser Zeit sind also alle Chemiker, welche sich mit dem Citral eingehend beschäftigt haben, zu der übereinstimmenden An-

¹⁾ Anmerkung: Licarhodol ist das bereits erwähnte Gemenge aus Geraniol und Terpineol.

sicht gelangt, dass dieser Aldehyd, ob er aus dem Lemongrasöl oder einem anderen ätherischen Oel abgeschieden oder durch Oxydation der beiden Alkohole, Geraniol und Linalool, bereitet werde, eine chemische Verbindung von einheitlicher chemischer Structur darstellt.

Auf die Semicarbazone des Citrals kommt F. Tiemann (diese Berichte **31** (1898) 821) zurück und constatirt von Neuem, auf Grund eingehender Versuche, welche P. Krüger angestellt hat, dass diese Citralderivate einen zwischen 130 und 171° schwankenden Schmelzpunkt zeigen. Bei methodischem Umkrystallisiren werden allerdings Präparate erhalten, deren Schmelzpunkte bei 135°, 167—168° und 171° constant zu werden scheinen, sich in der Regel aber ändern, wenn man ein neues Lösungsmittel anwende.

Ein in der Chemiker-Zeitung 1898, S. 339, enthaltener Bericht über das englische Patent No. 26350 der Firma Fr. Fritzsche & Co., wonach bei alkalischer, durch Chlorkalklösung und Alkohol bewirkter Condensation des zumal aus Citral bestehenden Lemongrasöls mit Aceton ein anderes ungesättigtes Keton, als das bekannte Pseudojonon entstehen und das erhaltene angeblich vom Pseudojonon verschiedene Keton beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium nicht in das bekannte Jonon, sondern in eine oder mehrere andere Ketone, $C_{13}H_{20}O$, übergehen soll, hat O. Döbner (diese Berichte **31** (1898) 1890) veranlasst, die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls von Neuem zu prüfen. O. Döbner stellt durch Umwandlung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Citryl- β -naphthocinchoninsäure fest, dass dieselben im Wesentlichen aus Citral bestehen, dass daneben nur Spuren anderer Aldehyde im Lemongrasöl vorkommen können, dass man aus Lemongrasöl und Aceton nach dem Verfahren des oben citirten englischen Patents, wie zu erwarten, dasselbe Pseudojonon, wie nach dem bekannten Verfahren aus reinem Citral und Aceton erhält, dass Pseudojonon, welches mittels der Chlorkalkcondensation bereitet wurde, genau ebenso wie das bekannte Pseudojonon bei der Invertirung mit saurem schwefelsaurem Natrium in das bekannte Jonon übergeht und dass auch durch diesen Identitätsnachweis Citral als der einzige, in grösserer Menge im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd gekennzeichnet wird.

Die von O. Döbner als irrig erwiesenen Angaben des englischen, von der Firma Fr. Fritzsche & Co. entnommenen Patentes No. 26350 sind von J. Ziegler, dem Autor dieses Patentes, in zwei wissenschaftlichen Publicationen (Journ. prakt. Chem. **57** (1898), 493 und Bull. soc. chim. **19**, 20 (1898), 621) wiederholt worden. Den Ziegler'schen Ausführungen tritt F. Tiemann (diese Berichte **31** (1898), 2313) entgegen, indem er die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls 1. durch Umwandeln in die krystallisirte Bisulfitdoppelverbindung und Abscheiden aus derselben mit Natriumcarbonat,

sowie 2. durch Ueberführung in Pseudojonon als im Wesentlichen aus Citral bestehend kennzeichnet und sodann darthut, 1. dass die aus Lemongrasöl direct gewonnenen Semicarbazone bei dem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln zwischen $130-171^{\circ}$ schwankende Schmelzpunkte zeigen, was für die Semicarbazone des Citrals charakteristisch ist, 2. dass durch Abscheidung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Form ihrer Natriumbisulfitdoppelverbindung oder in Form ihrer Semicarbazone nahezu der gleiche Citralgehalt dieses Oeles (ca. 80 pCt.) angezeigt wird, und dass 3. die optische Activität des Lemongrasöls nur durch die nicht aldehydischen Bestandtheile desselben bedingt wird. In derselben Abhandlung führt Tiemann mittels der im Laufe der letzten Jahre ausgearbeiteten neuen Methoden (diese Berichte 31 (1898), 847 und 852) nochmals den Nachweis, dass das im Lemongrasöl vorhandene Citral bei der alkalischen Condensation mit Aceton, ob man als alkalisches Condensationsmittel Chlorkalklösung und Alkohol oder ein anderes alkalisches Agens anwendet, immer Pseudojonon liefert, und dass dieses durch Säuren, also auch durch eine wässrige Auflösung von saurem schwefelsaurem Natrium, immer zu Jonon invertirt wird.

Auf die Ansicht Barbier's und Bouvenault's, welche, wie oben ausgeführt, von diesen Autoren selbst nachträglich als irrig verworfen worden ist, kommt in einer längeren Abhandlung W. Stiehl (Journ. f. prakt. Chem. 58, 1898. 51) zurück, indem er in dem Lemongrasöl drei structur-isomere Aldehyde annimmt, für die er eine Trennungsmethode in dem von Dodge beobachteten Verhalten gegen Natriumbisulfit gefunden zu haben glaubt.

F. W. Semmler hat vor Kurzem (diese Berichte 31 (1898), 3001) wiederum festgestellt, dass im Lemongrasöl im Wesentlichen nur ein Aldehyd, nämlich das mit Geranial aus Geraniol identische Citral, vorkommt, und auf Grund der von ihm neuerdings ausgeführten Versuche die Stiehl'schen Ausführungen zurückgewiesen.

Zu dem gleichen Ergebniss wie F. W. Semmler ist O. Döbner (siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung dieses Forschers) bei der Untersuchung der aus den Stiehl'schen Aldehydpräparaten erhältlichen Naphtocinchoninsäuren gelangt.

Auch ich habe, weil die Stiehl'schen Angaben im schroffen Widerspruch mit der von mir wiederholt begründeten und im Vorstehenden geschichtlich entwickelten Auffassung des Citrals, d. i. des Lemongrasölaldehyds stehen, neue Versuche mit Citral und Lemongrasöl angestellt, über deren Einzelheiten ich in folgenden Mittheilungen berichte. Meine Versuche zeigen ebenfalls, dass die bisherige Auffassung des Lemongrasaldehyds richtig ist und von den Stiehl'schen Speculationen nicht berührt wird.