

Lösungsmittel und das überschüssige Brom abgedunstet. Das Tetra-  
bromid bleibt in Form schöner Tafeln zurück.

Schmp. nach vorhergehender Zersetzung gegen 180° unter Gasentwicke-  
lung: scheidet sich auf Zusatz von Methylalkohol zu einer Lösung in wenig  
Benzol in Form Rhomboëder-ähnlicher Krystalle aus; leicht löslich in Chloro-  
form, weniger in Aether:

Analyse: Ber. C 39.2, H 3.1, Br 54.9.  
Gef. » 38.9, 39.5, » 2.8, » 54.4.

Eine Hydroxylaminverbindung,  $C_{19}H_{19}NO$ , entsteht aus  
Benzaldiäthylketon und freiem Hydroxylamin in kochender, alkoho-  
lischer Lösung; sie krystallisirt aus Weingeist in Tafeln. Schmp.  
157—159°.

Ber. C 82.3, H 6.9, N 5.0.  
Gef. » 82.0, 82.1, 82.3. » 7.5, 7.0, 7.0. » 5.1, 5.2.

### 320. O. Doebner: Zur Kenntniss des Citrals.

(Eingegangen am 12 Juli.)

Zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen habe ich  
vor einigen Jahren eine Reaction empfohlen<sup>1)</sup>, welche darin besteht,  
dass das zu prüfende Oel mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphtylamin  
in alkoholischer Lösung einige Stunden erhitzt wird, wobei in An-  
wesenheit eines Aldehyds,  $RCHO$ , die entsprechende  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -naphto-

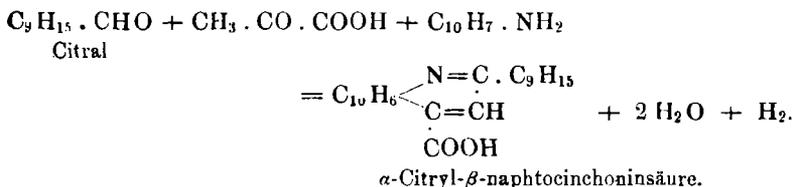
cinchoninsäure,  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} N=C \cdot R \\ | \\ C=CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ , sich krystallinisch ausscheidet.

Diese Reaction wurde zur Charakteristik einer grossen Zahl von Al-  
dehyden, unter Anderem auch zum Nachweis des Citronellals,  
 $C_{10}H_{18}O$ , und Citrals,  $C_{10}H_{16}O$ , in ätherischen Oelen damals benutzt  
und ist inzwischen zu dem gleichen Zweck auch von anderen Fach-  
genossen mehrfach verwandt worden. Von den beiden genannten,  
den Terpenen nahestehenden, ungesättigten, aliphatischen Aldehyden  
hat namentlich das Citral wegen seiner hervorragenden Eigenschaften  
als Riechstoff und in Folge seiner von Tiemann und Krüger<sup>2)</sup>  
ausgeführten Umwandlung in das riechende Princip der Veilchen,  
das Jonon, ein bedeutendes Interesse sowohl für die Wissenschaft  
wie für die Technik gewonnen. Im Anschluss an meine früheren  
Versuche habe ich daher neuerdings wieder die erwähnte Reaction  
verwerthet, um eine grössere Zahl von ätherischen Oelen auf Citral

1) Doebner, diese Berichte 27, 352, 2020.

2) Tiemann und Krüger, diese Berichte 26, 2691.

zu prüfen und auch annähernd quantitativ den Citralgehalt der betreffenden Oele zu bestimmen. Es wurde in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen, die auf anderem Wege, namentlich von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> erzielt wurden, festgestellt, dass bei Weitem am reichsten an Citral das Lemongrasöl von *Andropogon citratus* ist, welches etwa 80—82 pCt. enthält, dass ferner der Citralgehalt des Citronenöls<sup>2)</sup> — von *Citrus limonum* — 7—8 pCt. beträgt, dass dagegen die sämtlichen, übrigen, citralhaltigen Oele nur ganz unerhebliche Mengen dieses Aldehyds enthalten. In den citralhaltigen Oelen von reicherm Gehalt scheidet sich beim Digeriren mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphtylamin in alkoholischer Lösung alsbald die charakteristische, bei 197° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure in gelben Blättern aus:



In den citralarmen Oelen scheidet sich, neben wenig Citryl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure, als Hauptproduct die aus Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphtylamin allein entstehende  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$   $\begin{array}{l} \text{N}=\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ , aus, welche bei 310° schmilzt und in

Alkohol weit schwieriger als erstere löslich ist. Sind neben Citral noch andere Aldehyde zugegen, dann bilden sich gleichzeitig die von letzteren abstammenden  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -naphtocinchoninsäuren. So konnte bereits früher nach dieser Methode das Vorkommen des Citronellals<sup>3)</sup> neben Citral im Citronenöl in Form der bei 225° schmelzenden Citronellal- $\beta$ -naphtocinchoninsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$   $\begin{array}{l} \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_9\text{H}_{17} \\ \text{C}=\text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ , nachgewiesen

werden.

Citral ist bisher nur in einer optisch inactiven Modification bekannt; nach meinen früheren Versuchen lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass dem Citral isomere Aldehyde auch verschiedene Alkyl- $\beta$ -naphtocinchoninsäuren liefern müssen. Es war von ganz besonderem Interesse, das aldehydreiche Lemongrasöl auf andere und ev.

<sup>1)</sup> Schimmel & Co., Bericht, April 1896, S. 28.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst, October 1896, S. 99.

<sup>3)</sup> Doebner, diese Berichte 27, 2026.

dem Citral isomere — structurisomere oder stereoisomere — Aldehyde zu prüfen. Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen, dass Lemongrasöl bei Behandlung mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin fast ausschliesslich die bekannte, bei 197° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure liefert. Es geht daraus hervor, dass Lemongrasöl ausser Citral weder einen dem letzteren isomeren, noch einen anderen Aldehyd in grösserer Menge enthält. Da das Citral optisch inactiv ist, so muss die optische Activität — Linksdrehung — des Lemongrasöls mithin von anderen, nicht aldehydartigen Substanzen, Terpenen oder anderen Verbindungen herrühren.

Wenn nun aber das Citral der einzige, in grösserer Menge im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd ist, so ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass durch Condensation mit Aceton und alkalisch reagirenden Mitteln — nach der Claisen'schen Reaction — aus Lemongrasöl dasselbe Pseudojonon,  $C_9H_{15}.CH = CH.CO.CH_3$ , und daraus durch weitere Behandlung mit Säuren dasselbe Jonon,  $C_{13}H_{20}O$ , wie aus reinem Citral entstehen muss. Mit dieser Schlussfolgerung im Einklang steht die Angabe von Tiemann<sup>1)</sup>, dass aus Lemongrasöl durch directe Condensation mit Aceton ein sehr reines Pseudojonon entsteht. Nicht im Einklang damit steht dagegen die Angabe eines englischen Patents, über welches in der Chemiker-Zeitung<sup>2)</sup> berichtet wird, nach welcher aus Lemongrasöl und Aceton durch Erwärmen mit Alkohol und Chlorkalklösung ein anderes Product als Pseudojonon entstehen soll, welches bei Behandlung mit Natriumbisulfat nicht in Jonon, sondern in ein oder mehrere andere Ketone,  $C_{13}H_{20}O$ , übergehen soll. Diese Angabe ist um so auffallender, als Lemongrasöl, wie oben erwähnt, nach meinen Versuchen zu etwa 80 pCt. aus Citral besteht, und der Einwirkung des Acetons im Wesentlichen unter den gleichen Bedingungen — Behandlung mit dem alkalischen Chlorkalk, dann mit dem sauren Agens — saures schwefelsaures Natrium — unterworfen wird wie bei dem bekannten Verfahren der Umwandlung des Citrals in Pseudojonon und Jonon. Wenn die erwähnte Angabe sich als richtig erwiese, so würde daraus hervorgehen, entweder dass trotz der davon abweichenden Beobachtungen, welche von Tiemann einerseits, von

<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte 31, 823.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1898, S. 339. Fritzsche & Co., Engl. Pat. No. 26350. Der Bericht der Chemiker-Zeitung enthält die irrtümliche Angabe, dass Chlorcalcium zur Condensation des Lemongrasöls mit Aceton diene, während die englische Patentschrift wässrige Chlorkalklösung (Chloride of lime) vorschreibt. Aehnliche Angaben, nur in Einzelheiten abweichend, enthält das amerikanische Patent No. 601193 und das französische Patent No. 260319.

mir andererseits nach verschiedenen Methoden gemacht wurden, im Lemongrasöl mehrere isomere Citrale enthalten sind, oder aber, dass die Chlorkalklösung auf dasselbe Citral und Aceton eine andere Wirkung als andere alkalische Agentien ausübt und in Folge dessen die Bildung anderer Producte veranlasst.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche angestellt. Es wurde das aus Lemongrasöl nach dem Chlorkalkverfahren dargestellte Pseudoketon mit dem Pseudojonon, ferner das aus ersterem durch Behandlung mit Natriumbisulfat gewonnene Veilchenketon mit dem Jonou aus Citral genau verglichen und es konnte ihre Identität in beiden Fällen festgestellt werden.

#### Ueber $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure aus Citral und aus Lemongrasöl.

Um den Gehalt des Lemongrasöls an Citral annähernd festzustellen, wurden zunächst 40 g Citral mit 24 g Brenztraubensäure und 40 g  $\beta$ -Naphtylamin, gelöst in 200 ccm absolutem Alkohol, 3 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Aus der erkalteten Mischung hatten sich 40 g reiner  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure vom Schmp.  $197^{\circ}$  abgeschieden, also 100 pCt. des angewandten Citrals. Aus der Mutterlauge schied sich nach dem Eindampfen noch etwa 4 g eines Säuregemisches ab, welches zwischen  $140 - 160^{\circ}$  schmolz, indess beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus Weingeist seinen Schmelzpunkt erheblich änderte, so zwar, dass neben etwas Citrylnaphthocinchoninsäure (Schmp.  $197^{\circ}$ ) eine Säure vom Schmelzpunkt ( $225^{\circ}$ ) und der Zusammensetzung der Citronellal- $\beta$ -naphthocinchoninsäure isolirt werden konnte, sowie geringe Mengen einer höher schmelzenden Säure, welche einer Analyse zu Folge mit der Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure isomer zu sein scheint. Nach diesen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen enthält selbst das durch das Bisulfit gereinigte Citral noch Spuren von Citronellal, vielleicht auch von einem isomeren Citral beigemischt.

Es wurden sodann 40 g Lemongrasöl in derselben Weise mit 40 g  $\beta$ -Naphtylamin und 24 g Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung digerirt; dieselben lieferten 32 g reine Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure; aus der Mutterlauge wurden etwa 3 g eines Säuregemisches vom Schmelzpunkt  $240 - 260^{\circ}$  wie aus Citral erhalten. Es kann dies nicht überraschen, da das Citral ausschliesslich aus dem Lemongrasöl, welches bei weitem den reichsten Citralgehalt besitzt, im Grossen dargestellt wird. Wenn man die Ausbeute an Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure aus Lemongrasöl mit derjenigen aus Citral vergleicht, so ergibt sich daraus ein Gehalt des Lemongrasöls von etwa 82 pCt. Citral. — Die Anwesenheit eines isomeren Aldehyds in irgend erheblicher Menge im Lemongrasöl ist durch die vorstehenden Versuche entschieden ausgeschlossen. Dasselbe enthält höchstens Spuren eines

isomeren Citrals, sowie auch von Citronellal, die, wie erwähnt, auch dem Citral beigemischt sind.

#### Ueber Pseudojonon aus Citral und aus Lemongrasöl.

Das Pseudojonon wurde nach dem bekannten Verfahren aus Citral und Aceton durch Schütteln mit der als besonders geeignet empfohlenen Lösung von Baryumhydroxyd<sup>1)</sup> dargestellt. Das so erhaltene Roh-Pseudojonon siedete unter 25 mm Druck zwischen 160 und 175°. Es wurde durch Kochen mit einer gesättigten Natriumbisulfatlösung, Trennen der nicht damit in Reaction getretenen Theile durch Aether, Abscheidung des Pseudojonons aus der Bisulfatverbindung durch Kalilauge und Fractioniren des Letzteren in reines Pseudojonon übergeführt. Dasselbe siedete bei 22 mm zwischen 158 und 164° und zeigte das spezifische Gewicht 0.900 bei 18°. Mit essigsäurem Semicarbazid behandelt, lieferte es ein bei 142° schmelzendes Semicarbazon.

Zum Vergleich wurde nach dem Chlorkalkverfahren Lemongrasöl mit Aceton, Alkohol, einer gesättigten Chlorkalklösung und wenig Cobaltnitrat genau nach Vorschrift<sup>2)</sup> einen Tag im Wasserbad gekocht, der unveränderte Theil des Alkohols und Acetons nebst den anderen leicht flüchtigen Bestandtheilen der Mischung abdestillirt, das im Rückstand befindliche Oel gesammelt und im Vacuum destillirt. Es zeigte das Rohproduct bei 20 mm Druck den Sdp. 140—170°. Nach der Reinigung mit Natriumbisulfat wurden aus 70 g Rohproduct 45 g eines Oeles erhalten, welches unter 22 mm Druck bei 157—163° überging, und bei 18° das spezifische Gewicht 0.901 zeigte. Dasselbe ergab ein Semicarbazon, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 139—140° schmolz. Das gereinigte Keton erwies sich demnach im Siedepunkt, Volumgewicht und Schmelzpunkt des Semicarbazons als identisch mit dem nach dem alten Verfahren mittels alkalischer Agentien dargestellten Pseudojonon. Es unterschied sich davon nur durch seine optische Activität.

Die Beobachtung, dass Chlorkalklösung, vermischt mit wenig Cobaltnitrat, wenn sie zu dem Gemenge von Lemongrasöl, Alkohol und Aceton gesetzt wird, sofort reagirt und schon nach wenigen Secunden keinen Chlorkalk mehr enthält — aus Jodkalium und Salzsäure kein Jod abscheidet und Lakmuspapier nicht entfärbt —, statt dessen aber in erheblicher Menge Calciumhydroxyd enthält, gab Veranlassung, zur Aufklärung dieser Reaction noch einige weitere Versuche anzustellen.

Lemongrasöl, Alkohol und Aceton wurden in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen mit der Chlorkalklösung und wenig Cobaltnitrat

<sup>1)</sup> Tiemann und Krüger, diese Berichte 26, 2692.

<sup>2)</sup> Englisches Patent Nr. 26350.

versetzt, dann nach wenigen Minuten, nachdem die Bildung von Calciumhydroxyd und das Verschwinden des Chlorkalks festgestellt worden war, mit Essigsäure neutralisirt und der Alkohol, das Aceton und andere flüchtige Substanzen durch einen leichten Dampfstrom abgetrieben. In dem Destillat konnten mittels der Isonitrilreaction reichliche Mengen Chloroform nachgewiesen werden, gebildet durch die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol und das Aceton. Aus dem nicht überdestillirten Theil wurde ein Oel, 95 pCt. vom angewandten Lemongrasöl wieder gewonnen, welches alle Eigenschaften des unveränderten Lemongrasöls zeigte, keine dem Siedepunkt des Pseudojonons (155—165° bei 20 mm Druck) entsprechenden Theile enthielt, und von welchem 20 g, mit  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure behandelt, 17 g der Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure lieferten, entsprechend der aus dem gleichen Gewicht Lemongrasöl erhaltenen Menge.

Der beschriebene Versuch zeigt, dass bei dem Chlorkalkverfahren der Chlorkalk in Folge der gleichzeitig oxydirenden und chlorirenden Wirkung auf den Alkohol und wohl auch auf einen Theil des Acetons schon nach wenigen Augenblicken sich zersetzt zu Chlorcalcium und Calciumhydroxyd, ferner, dass in diesem Stadium Pseudojonon überhaupt noch nicht gebildet, das Lemongrasöl noch unverändert ist. Erst durch die darauf folgende, längere Digestion in der Wärme findet unter dem Einfluss des Calciumhydroxyds die Condensation des im Lemongrasöl enthaltenen Citrals mit dem Aceton zu Pseudojonon statt, im Sinne der Claisen'schen Reaction. Nicht der Chlorkalk ist also das condensirende Agens, sondern das Calciumhydroxyd.

#### Ueber Jonon aus Citral und aus Lemongrasöl.

Behufs eines genaueren Vergleichs des nach dem Chlorkalkverfahren gewonnenen Veilchenketons mit dem Jonon wurden beide Substanzen nach den entsprechenden Vorschriften dargestellt. Das mittels Chlorkalk dargestellte Pseudoketon wurde mit einer 25-procentigen Lösung von Natriumbisulfat, dargestellt durch Mischen von je 1 Mol. Schwefelsäure und Natriumhydroxyd, 160 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Oel im Dampfstrom abdestillirt und im Vacuum fractionirt. Die so gewonnene Hauptfraction siedete bei 24 mm Druck zwischen 144 und 154°, nach nochmaliger Destillation bei 138—150° unter 21 mm Druck. Zur Entfernung etwa noch vorhandenen Pseudoketons und etwaiger Polymerisationsproducte wurde sie mit etwas alkoholischer Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt und das so gereinigte Oel mit Dampf übergetrieben. Dasselbe zeigte dann bei 22 mm Druck den Sdp. 138—148° und bei 18° das specifische Gewicht von 0.945.

Es wurde andererseits das aus Citral nach dem alten Verfahren dargestellte Pseudojonon ebenfalls unter denselben Bedingungen mit

dem Gemisch von Schwefelsäure und Natriumhydroxyd — anstatt der von Tiemann und Krüger angewandten Schwefelsäure — 160 Stunden lang digerirt. Das rohe Jonon zeigte bei 21 mm Druck den Sdp. 135—145° und das specifische Gewicht von 0.946 bei 18°. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat und nochmalige Destillation im Vacuum gereinigt, ging es unter 22 mm Druck bei 138—148° über und hatte das specifische Gewicht 0.943 bei 18°. Käufliches, technisch reines Jonon zeigte dagegen unter 22 mm Druck die Siedetemperatur 143—148° und das specifische Gewicht 0.941 bei 18°.

Wie sich aus vorstehenden Daten ergibt, zeigen das nach dem Chlorkalkverfahren dargestellte Veilchenketon und Jonon nach gleichmässiger Reinigung sowohl im Siedepunkt wie im specifischen Gewicht völlige Uebereinstimmung.

Wie oben erwähnt, besteht nach neueren Untersuchungen Tiemann's<sup>1)</sup> das käufliche Jonon aus zwei stereoisomeren Modificationen, dem  $\beta$ -Jonon vom Sdp. 127—128.5° unter 10 mm Druck und dem  $\alpha$ -Jonon vom Sdp. 123—124° unter 11 mm Druck, von welchen das Letztere am besten durch sein bei 142—143° schmelzendes *p*-Bromphenylhydrazon, das Erstere durch ein bei 148—149° schmelzendes Semicarbazon charakterisirt wird. Zur weiteren Bestätigung des Nachweises der Identität der nach den beiden in Betracht kommenden Verfahren hergestellten Pseudoketone und Jonone wurden diese Kennzeichen verwerthet.

Das aus Lemongrasöl nach dem Chlorkalkverfahren gewonnene rohe Veilchenöl (Sdp. 138—150° bei 21 mm) wurde mit der Lösung einer gleichen Menge *p*-Bromphenylhydrazin in 5 Theilen Eisessig zusammengemischt. Nach 1/2 Stunde erstarrte die Masse krystallinisch. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Eisessig, dann mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Verbindung wurde so in farblosen Blättchen erhalten, welche bei 135° zu erweichen begannen und bei 141—142° schmolzen, in Uebereinstimmung mit dem von Tiemann<sup>2)</sup> angegebenen Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Jonon-*p*-Bromphenylhydrazons.

Analyse:

0.3146 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 759 mm).

0.3447 g Sbst.: 23.9 ccm N (20.5°, 761 mm).

$C_{13}H_{20} : N . NH . C_6H_4Br$ . Ber. N 7.75.

Gef.  $\approx$  7.84, 7.98.

Gleichzeitig wurde das nach dem alten Verfahren aus Citral hergestellte Jonon in derselben Weise mit *p*-Bromphenylhydrazin behan-

<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte 31, 867.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 877.

delt. Dasselbe lieferte eine Verbindung von genau derselben Krystallform, welche ebenfalls bei  $135^{\circ}$  zu sintern begann und bei  $141-143^{\circ}$  schmolz.

Hierdurch ist das  $\alpha$ -Jonon in dem aus Lemongrasöl mittels Chlorkalk hergestellten Veilchenketon nachgewiesen.

Das  $\beta$ -Jonon wurde, um sein Semicarbazon als diagnostisches Hilfsmittel benutzen zu können, zunächst genau nach der Vorschrift von Tiemann <sup>1)</sup> aus Pseudojonon durch langsames Eintragen in die 3-4-fache Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung und weitere Behandlung dargestellt, und hierauf in das Semicarbazon übergeführt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, Blättchen, die sich an der Luft allmählich gelb färben, bildet, und deren Schmelzpunkt bei  $147^{\circ}$  beobachtet wurde (nach Tiemann 148-149<sup>6</sup>).

Es wurde sodann das nach dem Chlorkalkverfahren aus Lemongrasöl dargestellte Pseudoketon nach demselben Verfahren tropfenweise in die dreifache Menge concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen, dann bei etwa  $30^{\circ}$   $\frac{1}{2}$  Stunde sich selbst überlassen, die flüchtigen Theile durch einen Dampfstrom übergetrieben und mit Aether aus dem Destillat ausgezogen. Der Aetherrückstand, mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung versetzt, wurde nach einigen Stunden mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt. Die nach etwa zwei Tagen ausgeschiedenen Krystalle, mehrfach aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, waren tafelförmig wohl ausgebildet, und zeigten den Schmp.  $146-148^{\circ}$  in Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des  $\beta$ -Jonon-Semicarbazons; die Analyse bestätigte die Identität.

$0.204$  g Sbst.:  $30.0$  ccm N ( $17^{\circ}$ ,  $750$  mm).

$C_{13}H_{20}$ : N. NH. CO. NH<sub>2</sub>. Ber. N 16.87. Gef. N 16.95.

Mithin verhält sich das aus Lemongrasöl mittels Chlorkalk dargestellte Pseudoketon auch bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte wie Pseudojonon, indem es in  $\beta$ -Jonon vorzugsweise übergeht.

Die mitgetheilten Versuche beweisen in unzweifelhafter Weise, dass sowohl das durch Einwirkung von Chlorkalk auf Lemongrasöl, und Aceton in alkoholischer Lösung dargestellte Pseudoketon mit Pseudojonon, wie auch das aus jenem durch Invertirung mit Natriumbisulfatlösung gewonnene Veilchenketon mit Jonon in allen wesentlichen Punkten identisch sind. Sie unterscheiden sich von den aus dem optisch inactiven Citral und Aceton gewonnenen Ketonen nur durch ihre optische Activität, welche von den ausser Citral in einer Menge von etwa 18 pCt. im Lemongrasöl enthaltenen optisch activen Ter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 870.

penen und anderen, nicht aldehydartigen Substanzen herrührt, die sich dem aus Lemongrasöl gewonnenen Pseudojonon und Jonon beismischen. Die Angabe des oben erwähnten englischen Patentes<sup>1)</sup>, dass das künstliche Veilchenöl kein Jonon enthalte, sondern von letzterem wesentlich verschieden sei, muss demnach als unzutreffend bezeichnet werden. Dieser Identitätsnachweis bestätigt ferner die Richtigkeit der von mir aus dem Ergebniss der Anwendung der  $\beta$ -Naphtylamin-Brenztraubensäure-Reaction auf das Lemongrasöl gezogenen Schlussfolgerung, dass das inactive Citral der einzige in grösserer Menge und zwar in einer Menge von 80–82 pCt. im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd sei. Die Zweifel, welche den Anlass zu vorstehenden Versuchen gaben, sind mithin völlig beseitigt.

**321. Paul Rabe: Synthese des Phenanthrens und hydrirter Phenanthrenderivate aus  $\alpha$ -Naphtoësäure.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Durch die Arbeiten von Claisen<sup>2)</sup>, Michael<sup>3)</sup>, Auwers<sup>4)</sup>, Bredt<sup>5)</sup>, Stollé<sup>6)</sup>, Knoevenagel<sup>7)</sup> und Vorlaender<sup>8)</sup> ist gezeigt worden, dass sich Malonsäureester wie Acetessigester an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säureester, Ketone oder Ketonsäureester zu addiren vermag.

Auf dieses Additionsvermögen sind bisher nur Körper untersucht worden, welche die doppelte Bindung in einer offenen Kohlenstoffkette enthalten. Ich habe die Untersuchung ausgedehnt auf entsprechend constituirte alicyclische Verbindungen mit einer doppelten Bindung in der geschlossenen Kohlenstoffkette.

<sup>1)</sup> Engl. Patent Nr. 26350.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 35, 413 (s. a. Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 161).

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 35, 349; 43, 390; 45, 55; 49, 20, und diese Berichte 27, 2126.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 307, und 28, 1130.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 603.

<sup>6)</sup> Dissertation Bonn 1893.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 26, 1085; 27, 2337, und 29, 172; Ann. d. Chem. 281, 25.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 27, 2053, und Ann. d. Chem. 294, 253.