

118. Ferd. Tiemann: Ueber die drei Lemongrasaldehyde des Hrn. W. Stiehl.

(Eingegangen am 18. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat W. Stiehl mitgetheilt, dass im Lemongrasöl nicht nur Citral vorkomme, sondern dass sich darin drei structurisomere Aldehyde von der Formel $C_{10}H_{16}O$, nämlich Citriodor-aldehyd, Citral und Allolemonal, vorfinden.

W. Stiehl hat die Richtigkeit dieser Angaben auch aus früher gemachten Beobachtungen anderer Forscher herzuleiten gesucht.

Sowohl F. W. Semmler²⁾ als auch O. Döbner³⁾ haben dagegen dargethan, dass Lemongrasöl als wesentlichen aldehydischen Bestandtheil nur Citral enthält.

Aus früheren Beobachtungen anderer Forscher ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Annahme des Auftretens von structurisomeren Citralen im Lemongrasöl, wie die Geschichte des Citrals⁴⁾ lehrt.

Unter diesen Umständen liegt kein Anlass vor, diese Zeitschrift mit einer eingehenden Kritik der Stiehl'schen Abhandlungen zu beschweren. Einem Wunsche derjenigen Fachgenossen Folge gebend, welche sich für Klarstellung aller Einzelheiten auf dem Gebiete der Citralchemie interessiren, habe ich indessen eine ausführliche Kritik der geschichtlichen Ausführungen und experimentellen Beobachtungen von Stiehl in Form einer Broschüre veröffentlicht, welche unter dem gleichen Titel wie diese Mittheilung im Verlage von R. Friedländer & Sohn in Berlin erschienen ist.

Im Folgenden beschränke ich mich auf eine kurze Darlegung des Sachverhalts.

W. Stiehl hat das, aus verschiedenen Verbindungen des Citrals mit Natriumbisulfit, regenerirte Citral mit Unrecht als verschiedene Aldehyde, Citriodor-aldehyd und Citral, angesprochen; er hat die aus Lemongrasöl bereitete normale Natriumbisulfitdoppelverbindung nicht ausreichend von den nichtaldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls getrennt und in Folge dessen nach ihrer theilweisen Dissociation als Allolemonal ein Citral isolirt, welches zu 30—45 pCt. aus nichtaldehydischen Terpenverbindungen und unter diesen zumal aus Geraniol

¹⁾ Journ. pr. Chem. 58. 51. Bull. soc. chim. 19, 20, 959.

²⁾ Diese Berichte 31, 3002.

³⁾ Diese Berichte 31, 3196.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 3278.

und optisch activen Terpenalkoholen besteht. Aus diesem Gemisch lässt sich reines Citral mittels bekannter Methoden leicht abtrennen.

Citral und Citriodor-aldehyd sind identisch, wie ich bereits in der Mittheilung¹⁾ über die Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Citrals nachgewiesen habe.

Die HHrn. DDrn. R. Schmidt und Max Kerschbaum haben sich der mühseligen Aufgabe unterzogen — wofür ich ihnen auch an dieser Stelle verbindlich danke — die Stiehl'schen Versuche Schritt für Schritt zu wiederholen und dabei nach ausreichender Abtrennung der nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls als Citriodor-aldehyd, Citral und Allolemonal immer ein und dasselbe Citral erhalten. Wenn man die als Citral (Geranial) und Allolemonal bezeichneten Citralfractionen, wie Stiehl es empfiehlt, wiederholt in die normale Natriumbisulfiddoppelverbindung überführt und daraus die Aldehyde durch Schütteln mit kalter Sodälösung abscheidet, so wird im Sinne der diese Berichte 32, S. 119, gegebenen Erläuterungen die Citralfraction b mehr oder weniger vollständig abgetrennt, welche in den rohen, als Citral und Allolemonal bezeichneten Fractionen ebenso wie im sogenannten Citriodor-aldehyd zu etwa 5 pCt. vorkommt.

Die Ergebnisse der von den HHrn. Schmidt und Kerschbaum ausgeführten Versuche stelle ich in der folgenden Tabelle zusammen:

	Citriodor- aldehyd	Citral (Geranial)	Allo- lemonal
Siedepunkt unter 20 mm Druck . .	116—120°	118—120°	118—120°
Volumgewicht bei 20°	0.8894	0.8888	0.8877
Brechungsindex n_D	1.4881	1.4884	1.4852
Optische Activität	± 0	± 0	± 0
Schmelzpunkt des Semicarbazons (Na- triumacetat-Semicarbazidchlorhy- drat-Methode) roh	135°	—	—
nach wiederholtem Umkrystallisiren	171°	164°	164°
Schmelzpunkt des nach der Semi- carbazidchlorhydrat-Eisessig-Me- thode dargestellten Semicarbazons	164°	164°	164°
Schmelzpunkt des Condensationspro- ductes mit Cyanessigsäure (Citra- lidencyanessigsäure)	122°	122°	122°
Schmelzpunkt des β -Naphthocinchonin- säurederivats, roh	197°	198°	197°
nach wiederholtem Umkrystallisiren	199—200°	199—200°	199—200°
Derivate aus	Citriodor- aldehyd	Citral (Geranial)	Allo- lemonal

¹⁾ Diese Berichte 31, 3301.

	Citriodor- aldehyd	Citral (Geranial)	Allo- lemonal
Pseudojonon			
Siedepunkt unter 20 mm Druck . .	158—161 ⁰	159—163 ⁰	158—162 ⁰
Volumgewicht bei 20 ⁰	0.8950	0.8954	0.8960
Brechungsindex n_D	1.5305	1.5317	1.5316
Schmelzpunkt des Semicarbazons, roh	112—115 ⁰	—	—
nach wiederholtem Umkrystallisiren	142 ⁰	142 ⁰	142 ⁰
Schmelzpunkt des Semicarbazons des mit conc. H ₂ SO ₄ daraus erhalte- nen β -Jonons	148 ⁰	148 ⁰	148 ⁰
Jonon			
durch Kochen mit verd. H ₂ SO ₄ aus dem entsprechenden Pseudojonon erhalten, Siedepunkt	131—138 ⁰ unter 18 mm Druck	135—144 ⁰ unter 20 mm Druck	—
Volumgewicht bei 20 ⁰	0.938	0.936	—
Brechungsindex n_D	1.507	1.5065	—
Schmelzpunkt des daraus dargestell- ten α -Jonon- <i>p</i> -bromphenylhydra- zons	142—143 ⁰	142—143 ⁰	142—143 ⁰

Die in der Tabelle angeführten, als Citral (Geranial) und Allolemonal bezeichneten Citralfractionen sind durch wiederholtes Umwandeln in die normale Natriumbisulfiddoppelverbindung und Abspalten mit Soda aus derselben gereinigt, sie bestehen demgemäss fast ausschliesslich aus der Citralfraction a. Das ist der Grund, weshalb die daraus dargestellten Semicarbazone, sowie die Semicarbazone der entsprechenden Pseudojonone alsbald richtig schmelzen, während die Anwesenheit von ca. 5 pCt. der Citralfraction b im Citriodor-aldehyd bezw. in dem zur Darstellung von Pseudojonon verwandten Citriodor-aldehyd andere Schmelzpunkte dieser Semicarbazone veranlasst.

Der Nachweis der gleichen chemischen Structur des Citriodor-aldehyds, Citrals (Geranials) und Allolemonals ist durch die nach Verley mittels Erhitzens mit Sodalösung ausgeführte Spaltung in Methylheptenon und Acetaldehyd und durch den nach Tiemann und Semmler durch subsequente Behandlung mit Chamäleonlösung und Chromsäuregemisch bewirkten Abbau zu Aceton und Lävulinsäure geführt worden. Die ausreichend gereinigten drei Lemongrasaldehyde W. Stiehl's haben sich dabei absolut gleich verhalten. Citriodor-aldehyd, Citral und Allolemonal, sowie die daraus dargestellten Pseudojonone und Jonone sind mithin identisch.

Der Veröffentlichung Semmler's¹⁾ gegenüber hat W. Stiehl²⁾ versucht. Verschiedenheiten der Natriumbisulfiddoppelverbindungen des

¹⁾ Diese Berichte 31, 3002.

²⁾ Chemiker-Zeitung 22 (1898), No. 104, S. 1088.

Citriodoralehyds, Citrals und Allolemonals aufrecht zu halten. Im Laboratorium von A. v. Baeyer in München ist die Identität der drei Doppelverbindungen, wie Hr. Dr. R. Schmidt mir mittheilt, dadurch in einfacher Weise nachgewiesen worden, dass mit Hülfe einer concentrirten Kochsalzlösung aus den erstarrten Reaktionsgemischen das im Ueberschuss vorhandene natriumsulfithaltige Natriumbisulfit, welches Anlass zur Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium geben kann, verdrängt wurde. Die Doppelverbindungen werden dabei grobkrySTALLINISCH. Sie lassen sich in diesem Zustande durch Schütteln mit Ligroin und darauf folgendes Kneten mit etwas Alkohol und Aether von öligen Beimengungen unschwer befreien.

Die so gereinigten Doppelverbindungen stellen, gleichgültig ob man bei ihrer Bereitung von Citriodoralehyd, Citral (Geranial) oder Allolemonal ausgeht, immer normales Citralnatriumbisulfit dar.

Im Lemongrasöl kommt mithin nur ein Aldehyd von der Formel $C_{11}H_{16}O$, nämlich das bekannte Citral vor, dessen Structur durch die Formel $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}:CH \cdot COH$ gekennzeichnet wird und das möglicherweise in zwei Configurationen auftritt.

Das Licht, welches W. Stiehl sich rühmt, durch seine Versuche auf das durch die Untersuchungen von Dodge, sowie von Barbier und Bouveault nicht ausreichend aufgeklärte Gebiet der Chemie des Lemongrasöls geworfen zu haben, hat sich somit als ein Irrlicht erwiesen.

119. Ferd. Tiemann: Ueber das natürlich vorkommende Citral und die Zusammensetzung des Lemongrasöls.

(Eingegangen am 18. März.)

Ueber das natürliche Vorkommen des Citrals hat Hr. Dr. J. Bertram im chemischen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig reiche Erfahrungen gesammelt. Nach den mir von dem genannten Forscher für die Zwecke dieser Veröffentlichung gemachten brieflichen Mittheilungen ist Citral bisher aufgefunden worden:

- 1) im Lemongrasöl,
- 2) » Citronenöl,
- 3) » Limetteöl,
- 4) » Mandarinenöl,
- 5) » Backhausiaöl,
- 6) » Oel von Eucalyptus Steigeriana,
- 7) » » der Citronellfrüchte (von Tetranthera citrata),
- 8) » japanischen Pfefferöl (von Xantoxylon piperitum).