

Citriodoraldehyds, 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 Reactionsgemischen das im Ueberschuss vorhandene natriumsulfithaltige Natriumbisulfit, welches Anlass zur Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium geben kann, verdrängt wurde. Die Doppelverbindungen werden dabei grobkristallinisch. Sie lassen sich in diesem Zustande durch Schütteln mit Ligroin und darauf folgendes Kneten mit etwas Alkohol und Aether von ölichen Beimengungen unschwer befreien.

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

Im Lemongrasöl kommt mithin nur ein Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, nämlich das bekannte Citral vor, dessen Structur durch die Formel $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:CH \cdot COH$ gekennzeichnet CH_3 wird und das möglicherweise in zwei Configurationn 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 Tetrantha citrata),
- 8) » japanischen Pfefferöl (von Xantoxylon piperitum).

In kleinen Mengen komme Citral im Bayöl, im Pommeranzenöl und wahrscheinlich auch im Melissenöl vor.

Das ergiebigste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Citrals ist das Lemongrasöl. Dieses sowie das aus dem Lemongrasöl bereitete Citral haben im Verlauf des letzten Jahres wiederholt den Gegenstand chemischer Untersuchungen gebildet¹⁾.

Nachdem diese Arbeiten zu einem gewissen Abschluss gekommen sind, soweit die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Betracht kommen, erscheint es angezeigt, die sicher ermittelten Ergebnisse der ausgeführten Untersuchungen kurz zusammenzustellen.

Citral im Lemongrasöl. Die neuerdings ausgebildeten Methoden zur Bestimmung des Citrals²⁾, sowie zur Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon³⁾ sind zunal zur Untersuchung von Lemongrasöl verwendet worden. Dabei hat sich von Neuem herausgestellt, dass die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls im Wesentlichen nur aus Citral bestehen. Der Citralgehalt der untersuchten Proben von Lemongrasöl schwankte zwischen 73 — 82 p.Ct. Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Citrals habe ich diese Berichte 31,

¹⁾ Siehe O. Döbner, Zur Kenntniss des Citrals, diese Berichte 31, 1888. J. Ziegler, Ueber Veilchenöl aus Lemongrasöl, Journ. prakt. Chem. 57, 493. J. Ziegler, Sur l'essence de violette extraite de l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XIX, XX, 621. F. Tiemann, Ueber Jonon aus Lemongrasöl, diese Berichte 31, 2313. W. Stiehl, Journ. prakt. Chem. 58, 51. W. Stiehl, Document sur la connaissance de l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XIX, XX, 959. F. W. Semmler, Ueber Citral (Geranal) und Lemongrasöl, diese Berichte 31, 3001. O. Döbner, Zur Kenntniss des Citrals, diese Berichte 31, 3195. F. Tiemann, Ueber Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Zimmtaldehyds, des Citronellals und des Citrals, diese Berichte 31, 3297. F. Tiemann, Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Citrals, diese Berichte 31, 3324. F. Tiemann, Ueber die Einwirkung von alkalischen und sauren Agentien auf Citral, diese Berichte 32, 107. F. Tiemann, Ueber das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid, diese Berichte 32, 115. J. Flatau et H. Labbé, Sur un procédé de séparation du citronellal et du citral, Bull. soc. chim. XIX, XX, 1012. H. Labbé, Sur l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XXI, XXII, 77. J. Flatau, Sur l'essence de lemon-grass et l'essence de citronelle, Bull. soc. chim. XXI, XXII, 158. H. Labbé, Sur les éthers de l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XXI, XXII, 159. Siehe auch die in diesem Hefte der Berichte abgedruckten Mittheilungen von F. Tiemann: 1. Ueber die Trennung des Citrals, des Citronellals und des Methylheptenons von einander; 2. Ueber die Citronellalidenyacessigsäure und 3. Ueber die drei Lemongrasaldehyde des Hrn. W. Stiehl.

²⁾ Diese Berichte 31, 3324.

³⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte bezügliche Mittheilung.

3339 eingehend gekennzeichnet. Will man Citral direct bestimmen, so ist die Abscheidung desselben aus dem Lemongrasöl durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat am meisten zu empfehlen. Sorgfältiges Operieren vorausgesetzt, beträgt die Menge des auf diesem Wege isolirten Citrals 90 — 98 pCt. des thatsächlich im Lemongrasöl vorhandenen Citrals.

Hr. Dr. R. Kürsten hat die Güte gehabt, diese Methode im chemischen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig zu wiederholen und mittels derselben schon nach vierständigem Schütteln von Lemongrasöl mit der diese Berichte 31, 3339 empfohlenen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat 89 pCt. des thatsächlich vorhandenen Citrals isolirt. Ueber die Eigenschaften des von Hrn. Dr. R. Kürsten abgeschiedenen Citrals macht Hr. Dr. J. Bertram die folgenden Mittheilungen:

Siedepunkt unter 12 mm Druck	110—111°
Volumgewicht bei 15°	0.8930
Brechungsindex n _D	1.49015

Nachweis des Citrals im Lemongrasöl als Pseudojonon. Der qualitative Nachweis des Citrals im Lemongrasöl lässt sich auch durch direkte Umwandlung desselben in Pseudojonon führen, dessen Reindarstellung besondere Schwierigkeiten nicht bietet und welches durch mehrere Derivate scharf zu charakterisiren ist. Vor einem Jahre bereits habe ich¹⁾ einen Weg angegeben, auf welchem man zum Ziele gelangen kann. Es gibt jetzt allerdings einfachere Methoden zur genauen Kennzeichnung des Citrals als die Ueberführung desselben in Pseudojonon. Gleichwohl ist es von Interesse, dass der Nachweis des in einem complicirten Gemisch von Terpenverbindungen, wie es Lemongrasöl darstellt, aus Citral entstandenen Pseudojonons sich auch bei dem Verarbeiten relativ kleiner Mengen mit zoller Sicherheit führen lässt. Aus diesem Grunde komme ich auf diesen Nachweis in dieser Mitttheilung mit einigen Worten zurück.

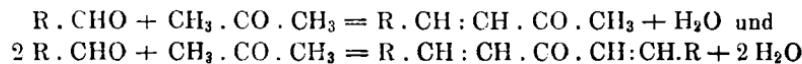
Die Condensation des im Lemongrasöl vorhandenen Citrals mit Aceton zu Pseudojonon ist, wie ich früher angegeben habe, z. B. in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat, aber ausserdem unter wechselnden Bedingungen durch die verschiedensten, anderen, alkalischen Agentien zu bewirken. Die folgenden Versuche zeigen, dass der Nachweis des im Lemongrasöl gebildeten Pseudojonons besondere Schwierigkeiten nicht bietet, auch wenn man andere Bedingungen innehält, als ich in der citirten Mittheilung angegeben habe. Einerseits wurde das im Lemongrasöl vorhandene Citral mit Aceton in schwach alkoholischer Lösung durch Calciumhydrat und andererseits reines Citral durch längeres Schütteln mit einer wässrigen

¹⁾ Diese Berichte 31, 822.

Acetonlösung unter Zusatz von Baryumhydrat zu Pseudojonon condensirt. Die von nicht aldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls, sowie Aceton und unverändertem Citral im Dampfstrom möglichst befreiten und von hochsiedenden Nebenproducten durch Destillation in vacuo annähernd getrennten Reactionsproducte wurden 8 Stunden mit Natriumbisulfatlösung am Rückflusskühler gekocht. Die wiederholt ausgeätherte, wässrigen Lösungen wurden in der Kälte mit Natronlauge versetzt und die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden Oele in Aether aufgenommen. Die so gewonnenen Pseudojonone zeigten die folgenden Eigenschaften:

Pseudojonon	aus Lemongrasöl	aus reinem Citral
Siedepunkt	149–153°	156–162°
	unter 15 mm Druck	unter 20 mm Druck
Volumgewicht bei 20°	0.8975	0.8960
Brechungsindex n_D	1.5370	1.5302
Schmelzpunkt des direct gewonnenen Semicarbazongemisches.	110–115°	112°
Schmelzpunkt des durch wiederholtes Umkristallisiren gereinigten Semicarbazons.	142°	142°
Schmelzpunkt des Semicarbazons des bei der Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure entstandenen β -Jonons	148°	148°
Schmelzpunkt des <i>p</i> -Bromphenylhydrazons, welches aus dem bei der Invertirung mit verdünnter Schwefelsäure entstandenen Jonon (Gemisch von α - und β -Jonon) erhalten wurde.	143°	143°

Die beiden Präparate sind, wie man sieht, identisch. Für die Zwecke einer quantitativen Schätzung lässt sich allerdings die Umwandlung des im Lemongrasöl befindlichen Citrals in Pseudojonon nicht wohl verwerthen, weil sie immer unter Bildung von höher siedenden Nebenproducten erfolgt, deren Menge unter wenig von einander abweichenden Versuchsbedingungen erheblich schwankt. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass bei der alkalischen Condensation eines Aldehyds mit Aceton im Sinne der nachstehenden Gleichungen:



gewöhnlich zwei Reactionen neben einander verlaufen und dass Pseudojonon als ungesättigtes Keton mit drei doppelten Bindungen im Molekül zu Polymerisationen noch mehr, als einfache Aethylenabkömmlinge neigt, um die eintretende Bildung solcher höher siedenden Nebenproducte des Pseudojonons zu verstehen.

Citronellal im Lemongrasöl. Der Nachweis kann, wie in der Mittheilung über die Trennung des Citrals vom Citronellal erläutert ist, geführt werden, indem man Lemongrasöl durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat vollständig von Citral befreit und aus den dabei aus 200—500 g Lemongrasöl erhaltenen Rückständen die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citronellals durch Schütteln mit einer concentrierten filtrirten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat abscheidet. Die neuerdings untersuchten Proben von Lemongrasöl erwiesen sich zum Theil frei von Citronellal, und die anderen enthielten davon nur geringe Mengen (Bruchtheile eines Procentes). Die Angabe von Flatau und Labbé¹⁾, im Lemongrasöl fänden sich 5—6 pCt. Citronellal vor, die Angabe von Labbé²⁾, der Citronellalgehalt des Lemongrasöls betrage 7—8 pCt., sowie die Angabe von Flatau³⁾, Citronellal trete in Lemongrasöl zu 2—4 pCt. auf, treffen mithin nicht zu.

Methylheptenon im Lemongrasöl. Dasselbe kann isolirt werden, indem man die von Citral und von den etwa vorhandenen kleinen Mengen von Citronellal befreiten Rückstände des Lemongrasöls unter Eiskühlung mit der filtrirten Lösung von 20 Theilen festen käuflichen Natriumbisulfits in 30 Theilen Wasser schüttelt, wobei die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Methylheptenons sich abscheidet. Das Methylheptenon wird daraus durch Soda abgespalten und als solches durch Umwandlung in das bei 136—138° schmelzende Semicarbazone gekennzeichnet.

Der Methylheptenongehalt der neuerdings untersuchten Proben von Lemongrasöl schwankte zwischen 1.2—3 pCt. Hr. Dr. J. Bertram theilt mir brieflich mit, dass Lemongrasöl nach seinen Versuchen gewöhnlich ca. 2 pCt. Methylheptenon enthalte. Die Eigenschaften des aus Lemongrasöl durch fractionirte Destillation des Rohöles und Behandlung des Vorlaufs mit Bisulfit isolirten Methylheptenons sind in Leipzig, wie folgt, gefunden worden:

Siedepunkt unter Atmosphärendruck 173°.

Volumgewicht bei 15° 0.855.

Brechungsindex _{nb} 1.4388.

Anderweitige Bestandtheile des Lemongrasöls. Diese sind neuerdings zumal im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Hr. Dr. J. Bertram macht mir über die dabei erhaltenen Resultate die folgenden Mittheilungen:

Im Lemongrasöl kommen nur 5—6 pCt. Kohlenwasserstoffe, und zwar ausser Limonen bezw. Dipeten, besonders Sesquiterpene vor. Ferner sind darin Terpenalkohole, sowie Ester derselben enthalten.

¹⁾ Bull. soc. chim. **19**, **20**, 1013. ²⁾ Bull. soc. chim. **21**, **22**, 79.

³⁾ Bull. soc. chim. **21**, **22**, 158.

Zur Gewinnung der Alkohole wurden die nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls behufs Verseifung der darin vorhandenen Ester zunächst mit alkoholischer Kalilauge behandelt und darauf im Dampfstrom destillirt. Durch fractionirte Destillation des übergegangenen Oeles wurden Methylheptenon und rohes Geraniol isolirt, welch' letzteres durch Umwandlung in die krystallisirte Chlorcalciumverbindung leicht zu reinigen ist.

Ein Präparat, welches aus Lemongrasöl direct, ohne vorhergehende Behandlung mit Bisulfit, durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid und Verseifung der entstandenen Benzoësäureester hergestellt war, erwies sich als optisch inaktiv und zeigte die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter Atmosphärendruck . 229—230°.

Volumgewicht bei 15° 0.8808.

Brechungsindex n_D 1.47665.

Im Laufe der letzten Jahre sind auf diesem Wege mehrere Hundert kg Geraniol von der Firma Schimmel & Co. aus Lemongrasöl abgeschieden worden.

Ausser Geraniol enthält Lemongrasöl noch optisch active Terpenalkohole, wahrscheinlich *l*-Linalool und *l*-Terpineol, mit deren genauer Charakterisirung die Chemiker der Firma Schimmel & Co. noch beschäftigt sind.

Ich bin Hrn. Dr. J. Bertram für die Mittheilung dieser meine Untersuchung des Lemongrasöls ergänzenden Beobachtungen zu verbindlichem Danke verpflichtet.

120. E. Fromm und E. Philippe: Ueber Dithiobiurete.
(Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums
zu Freiburg i. B.)

[Eingegangen am 16. März, mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marekwald.]

Unter der Einwirkung gasförmiger Salzsäure condensiren sich die Dithiobiurete mit Aldehyden und Ketonen zu sogenannten Aldureten und Keturen. Bei diesen Condensationen tritt aber, wie früher gezeigt worden ist¹⁾, der Carbonylsauerstoff mit Amid- oder Imin-Wasserstoff aus, d. h. das Carbonylkohlenstoffatom ist in den Keturen und Aldureten an Stickstoff gebunden. Niemals wurde bei diesen Condensationen etwa ein Austritt von Sulfhydrylwasserstoff und demgemäß eine Verkettung von Carbonylkohlenstoff an Schwefel beob-

¹⁾ Fromm, Ann. d. Chem. 275, 20, und E. Fromm und E. Junius, diese Berichte 28, 1096 und 1102.