

sich der Versuch gut zu Demonstrationszwecken. Stromstärke und Spannung sind ebenso zu wählen, wie im Vorstehenden beschrieben. Nach wenigen Minuten ist der ursprünglich farblose Elektrolyt blau gefärbt.

Aehnlich wie Acetoxim verhalten sich Homologe desselben, z. B. Diäthylketoxim, Methyläthylketoxim.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf Aldoxime ausgedehnt.

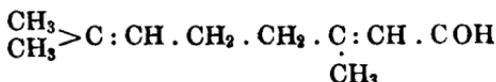
144. Ferd. Tiemann: Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals.

(Mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kerschbaum.)

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Tigges.)

Auf Grund eingehender Untersuchung¹⁾ der Citral-Semicarbazone wies Tiemann nach, dass im Gegensatz zu den früheren, theils von ihm selbst, theils von anderen Forschern erhaltenen Semicarbazonen von schwankenden Schmelzpunkten, jedes Citral, sei es natürlich vorkommend, sei es durch Oxydation eines Terpenalkohols dargestellt, immer nur zwei Semicarbazone, Schmp. 164° und 171°, liefert. Alle früher beschriebenen Semicarbazone von anderem Schmelzpunkt waren stets Gemische aus diesen beiden. Tiemann zeigte ferner, dass sowohl die Schlussfolgerungen Barbier und Bouveault's²⁾ von der Existenz dreier isomerer Citrale unbegründet, als auch die Behauptungen Stiehl's³⁾ über die Zusammensetzung des Lemongrasöles aus drei structurisomeren Aldehyden: Citriodoraledehyd, Geranial und Allolemonal, auf falsche Beobachtungen zurückzuführen seien⁴⁾.

Aus den Untersuchungen Tiemann's ging weiter hervor, dass die beiden Semicarbazone vom Schmp. 164° und 171° nicht zwei structurisomeren Aldehyden angehören, sondern den beiden raumisomeren Formen entsprechen, welche die von Tiemann und Semmler⁵⁾ festgestellte Formel des Citrals:



nach der Theorie verlangt. Demnach besteht jedes Citral⁶⁾ stets aus einem Gemische dieser beiden sterischen Configurationen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3330. ²⁾ Compt. rend. 121, 1159; 122, 84.

³⁾ Journ für prakt. Chem. 56, 51.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 827. ⁵⁾ Diese Berichte 28, 2126.

⁶⁾ cfr. auch Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122, 844.

Es gelang Tiemann¹⁾ auch, diejenige Form des Citrals, welche nur das bei 164° schmelzende Semicarbazon liefert, im nahezu reinen Zustande abzuscheiden und genau zu untersuchen. Er bezeichnete dieselbe als »Citral a«. Das dem Semicarbazon Schmp. 171° entsprechende »Citral b« konnte dagegen nur in einer Reinheit von etwa 70 pCt. erhalten werden.

Während Barbier²⁾ die Beweisführung Tiemann's anerkennt, kommt Stiehl³⁾ nochmals auf seine Behauptungen zurück und nimmt vollkommen ungerechtfertigter Weise das Verdienst für sich in Anspruch, den Nachweis der beiden Citral-Configurationen erbracht zu haben, indem er ohne jeglichen experimentellen Beweis nunmehr Citriodoraledehyd und Geranial für raumisomere Formen erklärt; dieselben sollen so leicht in einander übergehen, dass alle in saurer Lösung dargestellten Derivate solche des Geranials, alle in alkalischer Lösung erhaltenen dagegen Derivate des Citriodoraledehyds wären. Das ursprünglich als optisch activ beschriebene Allolemonal sucht Stiehl dadurch zu retten, dass er es mit dem »Citral b« Tiemann's identificirt, ihm aber eine vom Citral verschiedene Structur zuschreibt.

In Wirklichkeit bestehen, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, die drei Aldehyde Stiehl's ohne Ausnahme aus Gemischen von Citral a und Citral b. Die optische Activität des sogenannten Allolemonals rührt von einer Verunreinigung mit optisch activen Terpenen her.

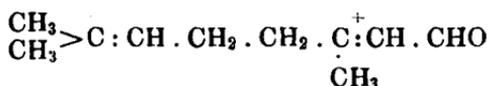
Der Umstand, dass zur Untersuchung des »Citral b« kein ganz reines Präparat gedient hatte, sondern nur eine Mischung von etwa 70 pCt. Citral b und 30 pCt. Citral a, konnte zwar bei einer Ausbeute der Abbauproducte von 50 – 60 pCt. keinen berechtigten Zweifel an der Richtigkeit der Beweisführung Tiemann's aufkommen lassen, immerhin war es aber wünschenswerth, diese Lücke auszufüllen. Dies ist nun im Laufe der weiteren Untersuchungen auch vollständig gelungen und damit der endgültige Beweis für die Ausführungen Tiemann's erbracht. — Es wurde eine quantitative Trennung des Citrals in seine beiden sterischen Modificationen erzielt und damit auch die Abwesenheit eines dritten Aldehydes im Lemongrasöl definitiv erwiesen. »Citral b« wurde in derselben Reinheit wie das »Citral a« erhalten und seine Constitution in unanfechtbarer Weise, wie es bereits für das »Citral a« geschehen, festgestellt. »Citral a« und »Citral b« liefern beim Abbau mit Kaliumpermanganat und Chromsäure in gleicher Weise Aceton und Lävulinsäure und werden nach der Verley'schen Methode durch Pottasche beide gleichmässig in Methylheptenon und Acetaldehyd gespalten. Die Lage der dop-

¹⁾ Diese Berichte 32, 115.

²⁾ Bull. soc. chim. 1899, 9, 423.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 59, 497.

pelten Bindungen ist damit bei beiden Formen des Citrals festgelegt. Beide besitzen dieselbe Constitution:



Die beobachteten Unterschiede sind lediglich auf eine Raumisomerie zurückzuführen, welche durch die doppelte Bindung + bedingt ist.

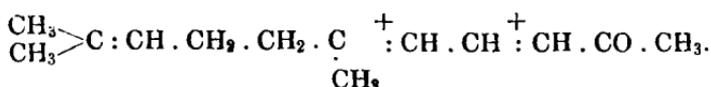
Das Citral b liefert quantitativ das Semicarbazon Schmp. 171° und giebt ein Cyanessigsäurecondensationsproduct vom Schmp. 95°.

Gegen Bisulfit verhalten sich Citral a und Citral b vollkommen gleich. Beide geben mit saurer Natriumbisulfitlösung normale krystallisirte Verbindungen, aus welchen sie sowohl durch Natronlauge, als auch durch Soda unverändert wieder abgeschieden werden. Beide¹⁾ gehen mit Natriumsulfit und Natriumbicarbonat quantitativ in die labilen Sulfonsäuren über, aus welchen Natronlauge die Aldehyde regenerirt. Bei dieser Spaltung der Sulfonsäuren findet dagegen eine theilweise Umwandlung der beiden Formen in einander statt, sodass in diesem Falle nicht wieder reines Citral a oder reines Citral b zurückgewonnen wird, sondern immer Gemische beider, deren Semicarbazone dann zwischen 135 und 140° schmelzen.

Der gleichmässige Uebergang von Citral a in Citral b und umgekehrt bewirkt indessen, dass das Citral, welches durch die krystallisirte Bisulfitverbindung und ein solches, welches mit Hülfe der labilen Sulfonsäure aus Lemongrasöl abgeschieden worden ist, trotz der in letzterem Falle eintretenden Umwandlungen gleichwohl dieselbe procentische Zusammensetzung an den beiden Citral-Configurationen zeigte.

Ein theilweiser Uebergang der beiden Formen des Citrals in einander findet auch bei der Spaltung ihrer Semicarbazone statt. Letztere erfolgt in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. und ohne Cymol-Bildung, wenn man die Semicarbazone mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfströme erhitzt. Das aus den reinen Semicarbazonen, Schmp. 164° und 171°, abgespaltene Citral liefert in beiden Fällen das bekannte Semicarbazongemisch vom Schmp. ca. 135°.

Das Pseudojonon besitzt zwei Doppelbindungen, welche eine Cis-Trans-Isomerie bedingen können:



Ein Pseudojonon von dieser Structur kann demnach in vier verschiedenen, raumisomeren Formen auftreten, und das aus gewöhnlichem

¹⁾ Diese Berichte 31, 3297.

Citral dargestellte Pseudojonon kann ein Gemisch dieser vier möglichen Formen bilden. Von Letzteren sind je zwei durch die Raumisomerie des Citrals bedingt. — Tiemann¹⁾ weist bereits auf diese Möglichkeit hin, indem er schreibt: »Pseudojonon verhält sich gegen Semicarbazid genau wie Citral; in dem einen, wie in dem anderen Falle wird ein Gemenge isomerer Semicarbazone erhalten.« Aus diesem Gemenge konnte nun durch Umkrystallisiren nur eine kleine Quantität eines bei 142° schmelzenden Semicarbazons erhalten werden. Es zeigte sich dann, dass das aus reinem »Citral a« dargestellte Pseudojonon dieses Semicarbazon in guter Ausbeute gewinnen liess.

Reines Citral b liefert dagegen, wie jetzt festgestellt wurde, ein Pseudojonon, dessen Semicarbazon bei 143—144° schmilzt und von dem obigen verschieden ist. Das Gemisch dieser beiden Semicarbazone verhält sich genau wie das aus gewöhnlichem Pseudojonon erhaltene Semicarbazongemisch, dessen Schmp. zwischen 110 und 115° schwankt. Durch Umkrystallisiren wird aus dem künstlichen Gemisch nur das bei 142° schmelzende Semicarbazon gewonnen, während das bei 143—144° schmelzende in den Mutterlaugen bleibt. Die Existenz der beiden anderen möglichen Pseudojononformen hat sich bis jetzt nicht nachweisen lassen.

Die Raumisomerie des Pseudojonons ist auf seine Umwandlung in Jonon indessen ohne jeden Einfluss. Wie dies bereits für das Pseudojonon aus Citral a²⁾ nachgewiesen ist, giebt auch dasjenige aus Citral b in derselben Weise und in gleicher Ausbeute, wie jenes, bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemenge von α -Jonon und β -Jonon, in welchem Ersteres vorwiegt, und bei der Inversion mit concentrirter Schwefelsäure in der Hauptsache β -Jonon, neben nur wenig α -Jonon. Die stereochemische Configuration des Pseudojonons übt demnach keinerlei Einfluss auf die Bildung von α -Jonon und β -Jonon bei der Inversion aus.

Citral b.

Die das Semicarbazon vom Schmp. 171° liefernde Modification b des Citrals hat die Eigenschaft, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu condensiren als die Modification a, welche das Semicarbazon vom Schmp. 164° liefert. Diese Eigenschaft kann in folgender Weise zur Darstellung von annähernd reinem Citral b benutzt werden.

Je 200 g Citral, welches entweder durch die feste Bisulfitverbindung oder mittels der Natriumsulfit-Bicarbonat-Methode aus Lemon-grasöl gewonnen war, wurden mit einer Lösung von 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron in 600 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt. Diese Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 3 Minuten beendigt. Sofort nach der Lösung wird schnell zweimal ausgeäthert,

¹⁾ Diese Berichte 31, 844.

²⁾ Diese Berichte 32, 119.

der Aether mit Wasser gewaschen und abgesiedet. Es werden so 7—8 pCt. nicht an Cyanessigsäure gegangenes Citral erhalten, welches die Eigenschaften des Citrals b besitzt. Die Ausbeuten sind ziemlich gleichmässig und stimmen bei den auf beide Methoden isolirten Citralen überein. Die beschriebene Methode gestattet auch, einen Schluss auf den Procentgehalt des Citrals an Citral b zu ziehen, da beim Ansäuern der alkalischen, mit Aether ausgezogenen Flüssigkeit in quantitativer Weise die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure a erhalten wird, dieselbe also nur noch Spuren der unten beschriebenen Citralidencyanessigsäure b, Schmp. 94°, enthalten kann.

Das auf obige Weise erhaltene Citral b wurde mit Wasserdampf übergetrieben und gesiedet. Der grösste Theil siedete nach zweimaligem Fractioniren unter 12 mm bei 102—104° (uncorr.).

Aus der festen Bisulfitverbindung mit Natronlauge oder Soda abgeschieden, siedete der Aldehyd unter 12 mm bei 102—104° (uncorr.).

Spec. Gewicht bei 19° 0.888; n_D 1.49001; $\alpha_D \pm 0^\circ$.

Der niedrige Sdp. des Citrals b (Citral a siedet unter 12 mm bei 110—112°) stimmt mit einer Beobachtung von Barbier und Bouveault¹⁾ überein, welche besonders leicht aus den niedrig siedenden Antheilen des Citrals das Semicarbazon vom Schmp. 171° erhalten haben.

Sowohl das nur gesiedete als das über die feste Bisulfitverbindung gereinigte Citral b gab, mit Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung angesetzt, ein Semicarbazon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 171° schmolz, also nur Spuren der Modification a enthalten konnte.

Wie schon oben mitgetheilt ist, wurde bei der Spaltung des Semicarbazons das Gemisch der beiden raumisomeren Citrale, wie es das gewöhnliche Citral darstellt, erhalten.

Das Oxim des Citrals b bildet sich in quantitativer Weise beim Zusammenbringen einer wässrig-alkoholischen, mit Soda versetzten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit dem Aldehyd. Das Oxim siedete unter 11 mm Druck bei 136—138°, dem niedrigeren Siedepunkt des Citrals b entsprechend, etwas niedriger als Citraloxim a (Sdp. 12 mm, 143—145°).

Citral b liefert nach der bekannten Methode in normaler Ausbeute eine Citrylidennaphtocinchoninsäure, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, je nach der Art des Erhitzens um 200° schmilzt. Das Gemisch dieses Präparates mit der aus Citral a dargestellten Naphtocinchoninsäure liess kaum eine Depression des Schmelzpunktes constatiren. Es ist zweifelhaft, ob in diesem Derivate die sterische Verschiedenheit der beiden Citrale zum Ausdruck gelangt.

¹⁾ Compt rend. 121, 1159.

Citraliden-cyanessigsäure b.

Wird Citral b einige Zeit mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt, so geht dasselbe in Lösung. Das durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Product krystallisirte alsbald vollständig.

Die Citralidencyanessigsäure b rein krystallisirt zu erhalten, ist schwierig, da dieselbe in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, in welchem sie unlöslich ist, und Ligroïn, sehr leicht löslich ist. In Benzol ist dieselbe bedeutend leichter löslich als die Citralidencyanessigsäure a¹⁾. Beim Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man dieselbe zwar in schönen, büschelig angeordneten Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch durch geringe, sich ebenfalls aus dem Ligroïn abscheidende, schmierige Beimengungen herabgedrückt wird. Der Schmelzpunkt wird gewöhnlich bei ca. 84° gefunden. Durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn kann die Säure in schönen gelblichen Nadeln vom Schmp. 94—95° erhalten werden.

C₁₃H₁₇NO₂. Ber. C 71.28, H 7.76, N 6.39.

Gef. » 71.01, » 8.12, » 6.85.

Der Abbau des Citrals b wurde in der bekannten Weise ausgeführt. Bei der Oxydation zunächst mit Permanganat und sodann mit Chromsäure lieferte der Aldehyd in guten Ausbeuten Aceton, welches durch das bei 98° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon charakterisirt wurde, und Lävulinsäure, deren Phenylhydrazon bei 108° schmolz.

Bei der nach Verley ausgeführten Spaltung des Citrals b mit Pottaschelösung wurden über 50 pCt. des angewendeten Citrals an Methylheptenon, charakterisirt durch das bei 137—138° schmelzende Semicarbazon, erhalten.

100.0 g Citral b, in bekannter Weise mit Aceton condensirt, lieferten über 60 pCt. Rohpseudojonon. Das mittels der Natriumbisulfidmethode gereinigte Pseudojonon zeigte folgende Daten:

Sdp. 15 mm 146—150° (uncorr.), spec. Gew. 0.898 bei 18°, n_D^{20} 1.53446.

Das daraus dargestellte Semicarbazon schmolz roh bei ca. 120°, doch stieg der Schmp. beim Umkrystallisiren aus Alkohol ohne grosse Verluste an Substanz schnell auf 143—144°. Zum selben Ziele, und noch etwas rascher, gelangt man beim Umkrystallisiren aus Benzol und dann aus Alkohol. Eine Mischung dieses Semicarbazons mit dem Semicarbazon vom Schmp. 142°, welches aus dem gewöhnlichen Pseudojonon in geringer Menge und aus dem aus Citral a dargestellten Pseudojonon in glatterer Weise erhältlich ist, zeigt eine Depression des Schmp. auf 115—120°. Diese künstlich dargestellte Mischung verhält sich genau wie das Semicarbazongemisch, welches aus dem gewöhnlichen Pseudojonon erhalten wird.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3329.

Da die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Semicarbazone vom Schmp. 142° und 143—144° in Alkohol und Benzo ziemlich gleich sind, ist es auch leicht verständlich, warum aus dem gewöhnlichen Pseudojonon, welches die Modification a doch in grösserer Menge enthält, das dieser Modification entsprechende Semicarbazon vom Schmp. 142° bei dem oftmaligen Umkrystallisiren nur in geringer Menge erhalten wird.

Das Semicarbazon vom Schmp. 143—144° unterscheidet sich von dem niedriger schmelzenden, ausser durch die Krystallform, dadurch, dass es an der Luft beständig ist und weiss bleibt, während das Letztere sich bald gelb färbt.

Analyse des Semicarbazons vom Schmp. 143—144°.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.66.

Gef. » 67.04, » 9.48, » 16.99.

Durch zwanzigstündiges Kochen mit fünfprocentiger Schwefelsäure wurde aus dem oben beschriebenen Pseudojonon in guter Ausbeute Jonon erhalten, in welchem das α -Jonon, welches neben wenig β -Jonon das wesentliche Inversionsproduct darstellt, durch das bei 142° schmelzende p -Bromphenylhydrazon nachgewiesen wurde.

Beim Invertiren mit concentrirter Schwefelsäure wurde mit einer Ausbeute von 50 pCt. β -Jonon, charakterisirt durch das Semicarbazon vom Schmp. 148°, erhalten.

Wie ersichtlich ist, verhält sich das aus Citral b gewonnene Pseudojonon bei der Inversion genau wie das aus Citral a¹⁾ gewonnene und wie gewöhnliches Pseudojonon. —

Da die Citraluntersuchung nunmehr so weit gediehen war, dass die beiden Raumisomeren in ungefährrer Weise quantitativ bestimmt werden konnten, wurde Citral verschiedener Herkunft und verschiedener Darstellungsweise auf seinen Procentgehalt an Citral a und b untersucht.

Lemongrasöl. 100.0 g Lemongrasöl wurden in der oben beschriebenen Weise mit alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt, dann wurde schnell ausgeäthert; der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten 27.0 g Oel.

Aus der alkalischen, ausgeätherten Flüssigkeit konnten durch Ansäuern und Ausäthern 105 g Citralidencyanessigsäure gewonnen werden, deren Schmelzpunkt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 122° gefunden wurde und welche 73 g Citral a entsprechen.

Der 27 g betragende Aetherauszug wurde nun nochmals, und zwar eine Stunde lang, mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt. Mit Aether waren nunmehr noch 19 g ausziehbar, welche keinen Aldehyd mehr enthielten und aus Terpenen und Alkoholen bestanden.

¹⁾ Diese Berichte 32, 115.

Die durch Ansäuern und Ausäthern aus der wässrigen Flüssigkeit gewonnene, schnell erstarrte Citralidencyanessigsäure bestand, wie durch Umkrystallisiren aus Ligroin nachgewiesen wurde, aus der bei ca. 84° schmelzenden Citralidencyanessigsäure b. Lemongrasöl enthält also ca. 73 pCt. Citral a, ca. 8 pCt. Citral b und 19 pCt. Terpene und Alkohole. Ein dritter Aldehyd ist demnach im Lemongrasöl nicht vorhanden.

Mit Soda aus der festen Bisulfitverbindung abgeschiedenes Citral. Wird die feste Citralbisulfitverbindung mit Sodalösung und viel Aether geschüttelt, so wird der grösste Theil des Citrals in Freiheit gesetzt; ein geringer Theil bildet mit dem vorhandenen Natriumsulfit die nur durch Natronlauge spaltbare labile Citraldihydrosulfonsäure; z. B. wurden aus 200 g fester Citralbisulfitverbindung durch Zersetzen mit Soda und viel Aether erhalten 71 g Citral, aus der wässrigen Flüssigkeit konnten mit Natronlauge noch 12 g Citral in Freiheit gesetzt werden.

In den obigen 71 g Citral wurden mittels der Cyanessigsäure-Methode 7 pCt. Citral b nachgewiesen. Eine gleiche Zusammensetzung zeigte sowohl das Citral aus Geraniol, als auch das Geranial Stiehl's nach Entfernung von vorhandenen Unreinigkeiten.

Wird dagegen die Zersetzung der festen Citralbisulfitverbindung unter Anwendung der von Tiemann¹⁾ beschriebenen Versuchsbedingungen ausgeführt, welche zur Darstellung des Citrals a führten, so bleibt der grösste Theil des Citrals b neben Citral a als labile Citraldihydrosulfonsäure in der wässrigen Lösung, während anscheinend ziemlich reines Citral a in der Aetherlösung enthalten ist.

Aus dem so erhaltenen Citral a konnten indessen mittels der Cyanessigsäuremethode immer noch 2–3 pCt. Citral b isolirt werden.

Ueber das aus der labilen Citraldihydrosulfonsäure mittels Natronlauge in Freiheit gesetzte Citral sind bereits bei der Beschreibung der Darstellung des Citrals b die entsprechenden Angaben gemacht worden. Auch Stiehl's Citriodoraledehyd bestand aus 92 pCt. Citral a und ca. 8 pCt. Citral b.

Verbenaöl.

Durch die Veröffentlichung von Barbier²⁾ über das Citral aus Verbenaöl, dessen Verhalten der Verfasser verschieden von dem des Citrals aus Lemongrasöl findet, wurden wir veranlasst, das Verbenaöl in der beschriebenen Weise zu untersuchen. Die Untersuchung wurde mit Verbenaöl ausgeführt, welches von vertrauenswürdiger Seite bezogen war. Die Resultate der Untersuchung sind in der folgenden Abhandlung beschrieben.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bull. soc. chim. 1899, 13, 635.

Das aus Grasse stammende Verbenaöl enthielt 26 pCt. Citral. Das Letztere wurde sowohl mittels der festen Bisulfitverbindung, als mit der Natriumsulfit-Bicarbonat-Methode isolirt. Es zeigte folgende Daten:

Sdp. 15 mm 111–113° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° = 0.888.
 n_D 1.48809. α_D \mp 0°.

Das Semicarbazon, welches roh bei ca. 140° schmolz, lieferte beim mehrfachen Umkrystallisiren das Citralsemicarbazon vom Schmp. 171°, jedoch in merklich grösserer Ausbeute als Citral aus Lemongrasöl.

30 g des Aldehyds wurden in der beschriebenen Weise mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt und nach der Lösung schnell ausgeäthert. Mit Aether ausziehbar waren 7 g Aldehyd, dessen Semicarbazon nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 171° schmolz, welcher also zum grössten Theil aus Citral b bestand. Beim Ansäuern der alkalisch-wässrigen Flüssigkeit wurde in quantitativer Weise die Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 122°, erhalten, welche dem Citral a entspricht.

Das aus Verbenaöl isolirte Citral besteht demnach aus 17–20 pCt. Citral b und ca. 80 pCt. Citral a.

Chem. Lab. der Fabrik Haarmann & Reimer in Holz-
 minden.

145. M. Kerschbaum: Ueber die aldehydischen Bestandtheile des Verbenaöles und über Verbenon.

(Eingegangen am 22. März.)

Verbenaöl ist nach den Literatúrausweisen bis jetzt wenig bearbeitet worden. In dem Werke von E. Gildemeister und F. v. Hoffmann: »die ätherischen Oele«, sind einige Notizen über die Abstammung des Oeles und über Untersuchungen von Verbenaöl verschiedener Herkunft gesammelt. Danach ist der Aldehydgehalt sehr schwankend, derselbe wurde zwischen 28–35 pCt. gefunden; in einem Falle (Schimmel & Co.) wurde der Aldehyd mittels der bekannten Citralidennaphtocinchoninsäure als Citral charakterisirt.

Neuerdings hat Barbier¹⁾ durch Aussieden von Verbenaöl 65–70 pCt. eines Aldehydes erhalten, welcher nach Barbier zwar dieselben Abbauproducte wie Citral und das Citralsemicarbazon b, Schmp. 171°, liefert, dessen Oxim jedoch verschieden sei von dem des Citrals. Da die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass der von Barbier durch blosses Aussieden isolirte Aldehyd auch nichtaldehydische Bestandtheile von ähnlichem Siedepunkt wie Citral enthielt und dadurch

¹⁾ Bull. soc. chim. 1899, 13, 635.