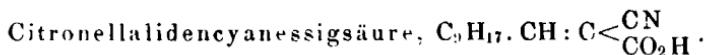


116. **Ferd. Tiemann:** Ueber die Citronellalidencyanessigsäure.

[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Die Umwandlung von Citral in die bei 122° schmelzende Citronellalidencyanessigsäure bietet, wie ich¹⁾ nachgewiesen habe, ein vortreffliches Mittel zur Charakterisirung und quantitativen Bestimmung dieses Aldehyds dar. Da Citral und Citronellal zuweilen zusammen in ätherischen Oelen vorkommen, ist es von Interesse, das Verhalten auch von Citronellal gegen Cyanessigsäure kennen zu lernen.



5 g Citronellal wurden mit der Lösung von 2.75 g Cyanessigsäure und 2 g Natriumhydrat in 20 g Wasser geschüttelt. Die Condensation geht ziemlich glatt von Statten, wenn man das Reactionsgemisch kühlt; im andern Falle entstehen viel harzige Nebenprodukte. Die klare alkalische Lösung wird zur Beseitigung der Verunreinigungen ausgeäthert, dann angesäuert und von Neuen mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystalle werden durch Ausbreiten auf einer porösen Thonplatte von den anhaftenden ölichen Reactionsproducten getrennt. Die Ausbeute an krystallisirter Säure beträgt 30—40 pCt. vom Gewicht des zum Versuch angewandten Citronellals, ist also nicht quantitativ. Citronellalidencyanessigsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in tafelförmigen, bei 137—138° schmelzenden Krystallen gewonnen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. C 70.59, H 8.59, N 6.33.

Gef. » 70.61. » 9.08, » 6.59.

Citronellalidencyanessigsäure zeigt weniger ausgeprägt saure Eigenschaften, als die Citralidencyanessigsäure. Die letztere wird z. B. leichter als die erstere von Sodalösung und wässrigem Ammoniak aufgenommen. Für die Citronellalidencyanessigsäure ist das Natriumsalz besonders charakteristisch. Dasselbe ist verhältnissmässig schwer löslich und scheidet sich in Krystallen ab, wenn man die unter Erwärmen erhaltene Lösung von Citronellalidencyanessigsäure in nicht zu verdünnter Sodalösung erkalten lässt. Bei der gleichen Behandlung der Citralidencyanessigsäure bleibt das daraus gebildete Natriumsalz in Lösung.

Dagegen rufen Chlorcalcium, Kupferacetat und Bleisalze in Lösungen sowohl der Citralidencyanessigsäure als auch der Citronellalidencyanessigsäure, welche mit Ammoniak neutralisirt worden sind, in nahezu gleicher Weise Fällungen hervor.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3329.

Der qualitative Nachweis von Citral in Form der bei 122° schmelzenden Citralidencyanessigsäure wird durch die Anwesenheit geringer Mengen von Citronellal nicht gestört. So wurden z. B. aus einem Gemisch von 90 Theilen Citral und 10 Theilen Citronellal bei der alkalischen Condensation mit Cyanessigsäure reichliche Mengen eines alsbald erstarrenden Reactionsproductes gewonnen, aus welchem die Citralidencyanessigsäure durch einmaliges Umkristallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in den charakteristischen, bei 122° schmelzenden Krystallen isolirt werden konnte.

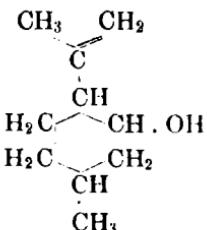
Ich bin Hrn. Dr. Max Kerschbaum für seine Mitwirkung bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu Dank verpflichtet.

117. **Ferd. Tiemann:** Ueber das Vorkommen von Isopulegol im käuflichen Citronellal.

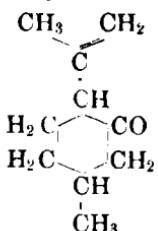
[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Citronellal geht, wie R. Schmidt und ich¹⁾ nachgewiesen haben, unter der Einwirkung von Säuren leicht in Isopulegol über. Diesem kommt nach einer neuerdings von C. Harries ausgeführten, in der Sitzung vom 6. März vorgetragenen Untersuchung die Formel:



zu. Das dem Isopulegol entsprechende Isopulegon



tritt, wie der nämliche Forscher dargethan hat, in zwei raumisomeren Formen auf, deren eine ein in Aether schwerlösliches Semicarbazon

¹⁾ Diese Berichte 29 (1896), 913.