

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 Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in den charakteristischen, bei 122° schmelzenden Krystallen isolirt werden konnte.

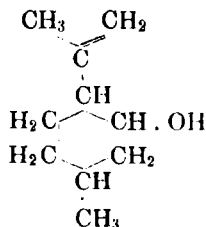
Ich bin Hrn. Dr. Max Kerschbaum für seine Mitwirkung bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu Dank verpflichtet.

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

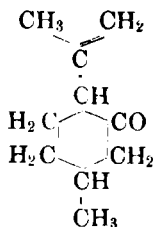
[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Citronellal geht, wie R. Schmidt und ich ¹⁾ 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.

vom Schmp. 180° liefert, während das in Aether leichter lösliche Semicarbazon der anderen Form bei $171-172^{\circ}$ und das Gemisch beider Semicarbazone bei $173-174^{\circ}$ schmilzt.

Aus einem Gemenge von Citronellal mit anderen Terpenverbindungen lässt sich Citronellal quantitativ abtrennen ¹⁾, indem man das Gemenge wiederholt längere Zeit (bis zu 20 Stunden) mit einer Lösung von Natriumsulfit unter Einleiten von Kohlensäure schüttelt, wobei Citronellal als stabiles citronellalhydrosulfonsaures Natrium in die wässrige Lösung übergeht. Bei dieser Behandlung des käuflichen Citronellals wurde wiederholt ein ca. 6 pCt. von dem verarbeiteten Präparat betragender, deutlich nach Isopulegol riechender Rückstand erhalten. Derselbe siedete unter 13.5 mm Druck bei $92-95^{\circ}$, und hatte einen Brechungsindex n_D von 1.4677, wohingegen Isopulegol unter 13 mm Druck bei 91° siedet und einen Brechungsindex n_D von 1.4729 zeigt.

Obschon die angeführten Zahlenwerthe nahe bei einander liegen, darf man daraus noch nicht die Identität der nicht aldehydischen Bestandtheile des käuflichen Citronellals mit Isopulegol folgern. In dem soeben erwähnten, von Citronellal befreiten Rückstande finden sich auch Terpenalkohole, wahrscheinlich Geraniol und Citronellol, in kleinen Mengen vor. Um Isopulegol nachzuweisen, wurde das bezügliche Oel mit Chromsäuregemisch oxydirt. Etwa vorhandenes Isopulegol musste dabei in Isopulegon übergehen. Das erhaltene Keton gab in der That das für Isopulegon charakteristische, bei 173° schmelzende Semicarbazongemisch, welches durch Ausziehen mit Aether in ein in diesem Lösungsmittel schwer lösliches Semicarbazon vom Schmp. $179-180^{\circ}$ und ein in Aether leichter lösliches Semicarbazon vom Schmp. $171-172^{\circ}$ zerlegt wurde. Damit ist der Nachweis von Isopulegol im käuflichen Citronellal erbracht. Weitere Versuche sind erforderlich, um festzustellen, ob Isopulegol in den citronellalhaltigen ätherischen Oelen fertig gebildet vorkommt oder ob dieser cyclische Alkohol sich erst aus Citronellal bei dem Aufbewahren unter der Einwirkung einer Beimengung bildet.

Ich danke Hrn. Dr. J. Marwedel, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat.

¹⁾ Siehe auch die Mittheilung über die Trennung des Citrals vom Citronellal in diesem Hefte.