

In grösserer Menge erhält man dasselbe, wenn man die Geraniumsäure bei einer Temperatur unter 0° in 4 Theile concentrirte Schwefelsäure einträgt, die Mischung langsam auf 50° erwärmt und dann in Wasser giesst; hierbei entsteht nur wenig α -Cyclo-Geraniumsäure, dagegen eine reichliche Menge des erwähnten Lactons und etwas mehr β -Cyclo-Geraniumsäure, als bei der Einwirkung 65-proc. Schwefelsäure. Die Abscheidung der β -Cyclo-Geraniumsäure im krystallisirten Zustande ist indessen auch aus diesem Reactionsproduct bisher nicht gelungen. Unterwirft man die flüssige Säure aber der Oxydation mit Permanganat, so kann man aus den Oxydationsproducten die beim Abbau der β -Cyclo-Geraniumsäure beschriebene Keton-säure isoliren, welche sich durch ihr bei 240° schmelzendes Semi-carbazon auszeichnet und mit Hülfe desselben leicht nachzuweisen ist.

Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

628. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution der α -Cyclo-Geraniumsäure.

(Mitarbeitet und veröffentlicht von H. Tigges.)

[Aus dem Berliner I. chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf aliphatische Geranium-säure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, deren Constitution be-
 CH_3

wiesen ist, entsteht, neben einem flüssigen Säuregemisch, die zuerst von Tiemann und Semmler¹⁾ beschriebene Isogeranium-säure vom Schmp. 106° . Dieselbe soll zum Unterschied von der aliphatischen Isogeraniumsäure²⁾ und einer anderen, mit dem β -Jonon correspondirenden β -Cyclo-Geraniumsäure in Zukunft α -Cyclo-Geraniumsäure, als dem α -Jonon entsprechend, genannt werden. Die Constitution dieser α -Cyclo-Geraniumsäure wurde, soweit sie die Anordnung der Kohlenstoffatome betrifft, von Tiemann und Schmidt³⁾ aufgeklärt und durch die in vollständig anderer Weise ausgeführte Untersuchung von v. Baeyer und Villiger⁴⁾ über das Cyclo-Geraniolen (Isogeraniolen) bestätigt. Die Lage der doppelten Bindung konnte zwar noch nicht sicher bestimmt werden, musste aber nach

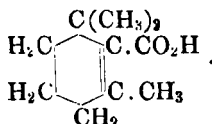
¹⁾ Diese Berichte 26, 2725.

²⁾ Tiemann, diese Berichte 33, 564.

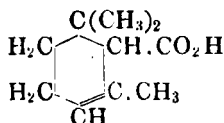
³⁾ Diese Berichte 31, 881.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2429.

den bisher erhaltenen Resultaten entweder in α - β - oder in β - γ -Beziehung zu der Carboxylgruppe stehen. Tiemann und Schmidt nahmen vorläufig an, dass die doppelte Bindung sich in α - β -Stellung zur Carboxylgruppe befinde und demnach der α -Cyclo-Geraniumsäure folgende Formel zukomme:



Hätte die α -Cyclogeraniumsäure wirklich diese Formel, so musste man versuchen, durch Oxydation, ausser der schon bekannten Dioxydihydrocyclogeraniumsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, noch eine Diketosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, mit offener Kette zu erhalten. Es fand sich allerdings unter den Einwirkungsproducten von Permanganat auf α -Cyclo-Geraniumsäure eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, welche indessen stets nur ein Monosemicarbazon bildete, also keine Diketosäure, sondern eine Ketooxysäure war. Dieselbe muss daher in Anbetracht der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ noch ringförmig sein und kann die Ketogruppe nur in γ -Beziehung zur Carboxylgruppe enthalten, weil die Kohlenstoffatome in α - und β -Stellung tertiär gebunden sind. Die α -Cyclo-Geraniumsäure muss demnach eine β - γ -ungesättigte Säure sein von der Formel:



Ein zweiter, noch schärferer Beweis ist folgender: Bei der weiteren Oxydation der Dioxy- sowohl wie auch der Ketooxy-Dihydrocyclogeraniumsäure bildet sich stets unter Kohlensäure-Abspaltung die Isogeronsäure¹⁾, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, was leicht erklärlich ist, wenn die α -Cyclo-Geraniumsäure eine β , γ -ungesättigte Säure ist, weil dann die zuerst entstehende β -Ketonsäure als solche sofort Kohlensäure abspaltet. Es gelang nun durch vorsichtige Oxydation des Dioxysäureäthylesters, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$, wie auch des Ketooxysäureäthylesters, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$, die Kohlensäure-Abspaltung zu vermeiden und einen β -Ketonsäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$, von gleicher Kohlenstoffzahl wie jene zu erhalten, der in Form seines Semicarbazons gefasst und analysirt wurde. Dieser β -Ketonsäureester, welcher als Dimethylacetyl adipinestersäure bezeichnet werden möge, wurde bei der Ketonspaltung glatt, mit einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie, in Isogeronsäure übergeführt.

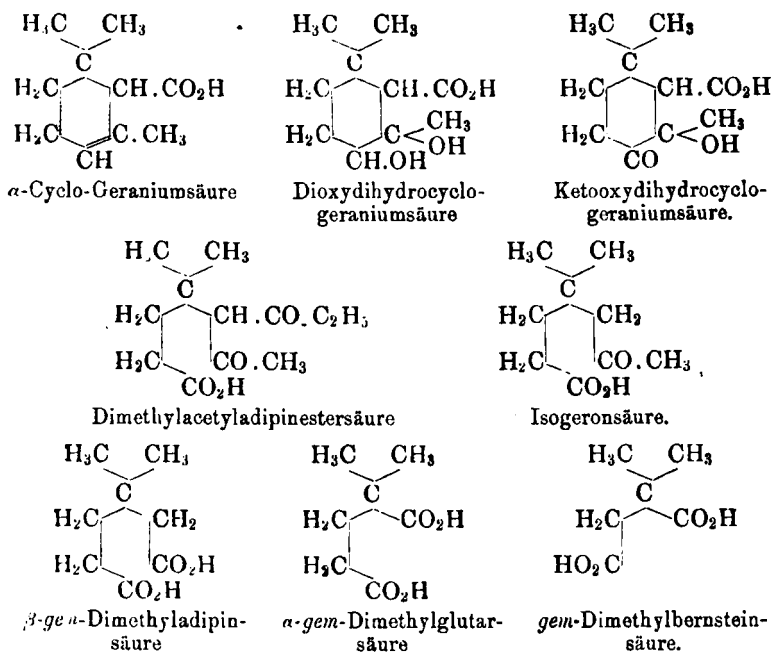
Durch diese Thatsachen wird unzweifelhaft bewiesen, dass die α -Cyclo-Geraniumsäure vom Schmp. 106° eine β , γ -ungesättigte Säure

¹⁾ Tiemann und Schmidt, diese Berichte 31, 883.

ist. Man muss sie nach der Genfer Nomenclatur hinfort als Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexen-1-methylsäure-6 bezeichnen.

Die weitere Aboxydation der Isogeronsäure ist durch die Untersuchung von Tiemann und Schmidt¹⁾ bekannt. Die dabei entstehende Dimethyladipinsäure muss nunmehr als β -gem-Dimethyladipinsäure angesehen werden.

Der gesammte Abbau der α -Cyclo-Geraniumsäure lässt sich jetzt durch folgendes Formelbild skizziren:



Experimentelles.

Oxydation der α -Cyclo-Geraniumsäure mit Kaliumpermanganat.

Bei der Oxydation der α -Cyclo-Geraniumsäure mit soviel Permanganat, als einem Atom Sauerstoff entspricht, entsteht nach Tiemann und Semmler²⁾ eine Dioxydihydrocyclogeraniumsäure. Die Ausbeute schwankt zwischen 10 und 50 pCt., wenn die Oxydation in folgender Weise ausgeführt wird:

In eine mit Eisstückchen versetzte Lösung von 6.7 g Cyclogeraniumsäure und 1.6 g Natriumhydroxyd lässt man unter beständi-

¹⁾ Diese Berichte 31, 885.

²⁾ Diese Berichte 26, 2726.

gem Umrühren und Kühlen 4.2 g Kaliumpermanganat, in 200 g Wasser gelöst, langsam eintropfen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man vom Braunstein ab, säuert schwach an und schüttelt zweimal mit Lignoïn die unveränderte Cyclo-Geraniumsäure aus. Dann macht man die wässrige Lösung wieder schwach alkalisch und dampft im Kohlensäurestrom ein. Beim Ansäuern scheidet sich die Dioxysäure (Schmp. 198—200°) zuweilen krystallinisch, zuweilen ölig ab. In letzterem Falle extrahirt man mit Aether. Aus dem beim Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand krystallisirt die Dioxysäure aus, welche durch Absaugen und Abwaschen mit wenig Aether von der syrupösen Masse befreit wird. Aus der letzteren krystallisirt beim Anreiben mit etwas Benzol die Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure (Schmp. 145°) aus, und aus dem davon abgesaugten Syrup lässt sich mittels Semicarbazid noch Isogeronsäure-Semicarbazon (Schmp. 198°) gewinnen. Die Menge der syrupösen Masse steht etwa im umgekehrten Verhältniss zur Ausbeute an Dioxysäure. Wenn letztere 50 pCt. betrug, so hatten sich fast keine fassbaren Nebenproducte gebildet.

Es ist darauf zu achten, dass man die Cyclo-Geraniumsäure in nicht mehr als einem Aequivalent Alkali löst. Nimmt man statt eines, zwei Aequivalente Alkali, z. B. ein Mol.-Gew. Soda, und oxydirt in genau derselben Weise mit Permanganat, so entsteht überhaupt keine Dioxysäure, sondern Ketooxysäure und Isogeronsäure neben weiteren Oxydationsproducten.

Dioxydihydrocyclogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, oder besser aus Wasser, bei 198—200° (Tiemann und Semmler 196°).

$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.41, H 8.91.

Gef. » 59.03, » 8.91.

Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, krystallisirt aus Essigester und Lignoïn oder aus Wasser in derben Prismen vom Schmp. 145°.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.86, » 8.03.

Lässt man diese Säure, in Natriumcarbonat gelöst, kurze Zeit mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat stehen, so scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure das Semicarbazon aus und zwar, auch bei Anwendung der doppelten Menge Semicarbazid, stets nur ein Monosemicarbazon. Die Säure enthält also nur eine Ketongruppe und ist deshalb cyclisch.

Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure - Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 216°.

$C_{11}H_{19}N_3O_4$. Ber. C 51.36, H 7.40, N 16.34.

Gef. » 50.88, » 7.79, » 16.74.

Isogeronsäure (Dimethyl-4-heptanon-6-säure-1),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Sowohl die reine Dioxysäure wie die reine Ketooxysäure gaben bei vorsichtiger Oxydation mit 1 Mol.-Gew. Chromsäure dieselbe Isogeron, säure¹⁾, welche durch das bei 198° schmelzende Semicarbazon charakterisirt wurde.

4 g Dioxysäure, bezw. Ketooxysäure, 2 g Chromsäure, 4 g Eisessig, 400 g Wasser wurden auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduction der Chromsäure erwärmt. Wasserdampf trieb dann aus der Lösung eine ganz geringe Menge eines ketonartig riechenden, neutralen Körpers über, von dem aus Mangel an Material nur constatirt werden konnte dass er ein um 226° schmelzendes Semicarbazon gab. Durch Ausäthern des Oxydationsgemisches wurden unverändertes Ausgangsproduct und Isogeronsäure erhalten.

Analyse des Isogeronsäure Semicarbazons (Schmp. 198°) aus Ketoxydihydrocyclogeraniumsäure:

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.67.

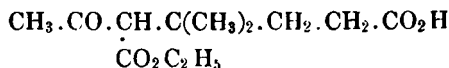
Dioxydihydrocyclogeraniumsäureäthylester.

2.02 g Dioxysäure, in absolutem Alkohol mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt, scheidet das Natriumsalz der Dioxysäure aus. Nach Zusatz von 1.56 g Jodäthyl wird mehrere Stunden am Rückfluss gekocht, dann der Alkohol auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und etwas Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der sich ölig abscheidende Ester erstarrt beim Schütteln zu Kry-
 stallen, die sich leicht in Alkohol, sowie in Essigester, schwerer in Wasser und Ligroin lösen und, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 92° schmelzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 62.61, H 9.57.

Gef. » 62.38, » 9.46.

Dimethylacetyladi-pinestersäure
 (Dimethyl-4-säureäthyl-5-heptanon-6-säure-1),



In eine auf dem Sandbade gelinde siedende Lösung von 4.6 g (1 Mol.) Dioxydihydrocyclogeraniumsäureäthylester in 25 g Eisessig und 25 g Wasser lässt man 3 g Chromsäure (1½ Mol.) in 300 g Wasser langsam im Laufe eines Tages eintropfen. Nachdem man nach Zusatz der gesammten Chromsäure Menge die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden erhalten hat, lässt man erkalten, giebt eventuell zur völligen

¹⁾ Tiemann und Schmidt, diese Berichte 31, 883.

Reduction der Chromsäure einige Tropfen Bisulfitlösung hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure zur Bildung von Chromisulfat an und äthert mehrere Male aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit überschüssigem Natriumcarbonat geschüttelt und von dem darin unlöslichen Theile (unverändertem Dioxyester) getrennt. Die Natriumsalzlösung enthält die gesuchte Dimethylacetyladi-pinestersäure. Da dieselbe sich beim Ansäuern ölig abschied, wurde wegen der kleinen Menge auf ihre Reindarstellung verzichtet; sie wurde stattdessen theilweise in ihr Semicarbazon übergeführt, theilweise aber auch direct der Ketonspaltung unterworfen.

Ein Theil der Natriumsalzlösung wurde mit Semicarbazidchlorhydrat so angesetzt, dass die entstehende Semicarbazonsäure durch wenig überschüssiges Natriumcarbonat in Lösung gehalten wurde. Nach halbstündigem Stehen wurde durch Essigsäure das Semicarbazon der Dimethylacetyladi-pinestersäure abgeschieden. Aus dem Oxydationsproduct von 4.6 g Dioxyester betrug die Ausbeute 2 g Semicarbazon.

Dieses Semicarbazon wird zuerst aus Essigester, in welchem das Semicarbazon der Isogeronsäure unlöslich ist, sodann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; es bildet derbe Krystalle und schmilzt bei 157°. Es sei noch bemerkt, dass Isogeronsäure-Semicarbazon nicht entstanden war, dass also bei der Oxydation des Dioxyesters eine Abspaltung der Carboxäthylgruppe nicht erfolgt war.

Auch der Ketooxydihydrocyclogeraniumsäureäthylester, welcher in derselben Weise wie der Dioxyester dargestellt war, lieferte bei der Oxydation Dimethylacetyladi-pinestersäure.

Analyse des Dimethylacetyladi-pinestersäure-Semicarbazons:

$C_{13}H_{23}N_3O_5$. Ber. C 51.83, H 7.64, N 13.95.

Gef. » 51.96, » 7.56, » 14.31.

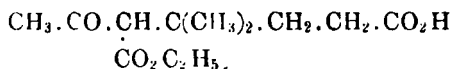
Ketonspaltung der Dimethylacetyladi-pinestersäure.

Ein zweiter Theil der oben erwähnten Natriumsalzlösung der Dimethylacetyladi-pinestersäure wurde in folgender Weise verseift und gespalten. Nachdem zunächst festgestellt war, dass eine gewisse Menge (20 ccm) dieser Lösung, mit Semicarbazid versetzt, 0.7 g Dimethylacetyladi-pinestersäure - Semicarbazon vom Schmp. 157° gab, wurde eine gleich grosse Menge (20 ccm) mit 2 g 33-procentiger Kalilauge und 200 g Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann auf dem Wasserbade auf das ursprüngliche Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach einstündigem Stehen schied Essigsäure daraus 0.48 g Isogeronsäure-Semicarbazon vom Schmp. 198° ab, also etwa 90 pCt. der Theorie, welche 0.53 g verlangt.

Analyse dieses Isogeronsäure-Semicarbazons:

$C_{10}H_{19}N_3O_5$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.52.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Dimethylacetyl adipin-estersäure, welche man als einen durch den Isocapronsäurerest substituirten Acetessigester auffassen kann, durch Kochen mit sehr verdünntem Alkali glatt die Ketonspaltung erleidet und demnach die für sie aufgestellte Formel



hat.

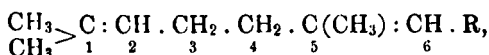
Bezüglich der experimentellen Einzelheiten über den weiteren Abbau der Isogeronsäure sei auf die schon mehrfach citirte Arbeit von Tiemann und Schmidt¹⁾ hingewiesen, mit dem Bemerken, dass die dort als α -gem-Dimethyladipinsäure angenommene Säure nunmehr als β -gem-Dimethyladipinsäure zu bezeichnen ist.

624. Ferd. Tiemann: Ueber Cyclo-Citral.

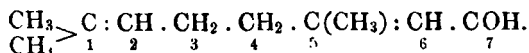
[Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

Während bei den Verbindungen der Citral-Reihe:



durch die Einwirkung von Säuren im Allgemeinen ein Ringschluss zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 erzielt wird, fügt sich das Citral selbst wegen der Reactionsfähigkeit seiner Aldehydgruppe dieser Regel nicht, sondern geht hierbei in Cymol über, indem die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 7 eintritt²⁾:



Wird aber die Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe aufgehoben, wie dies bei den Condensationsproducten des Citrals (Pseudojonon, Citralidenacetessigester, Citralidencyanessigsäuren etc. etc.) der Fall ist, so folgen diese Verbindungen der Citralreihe ebenfalls der allgemeinen Regel. Das aus den beiden Citralidencyanessigsäuren³⁾ erhaltliche cyclische Product wird durch die Einwirkung von Alkalien unter Bildung des durch directe Inversion nicht zu erhaltenden Cyclo-Citrals gespalten⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 31, 883.

²⁾ Ferd. Tiemann, diese Berichte 32, 108.

³⁾ Ferd. Tiemann, diese Berichte 31, 3329 u. 33, 882.

⁴⁾ A. Strebel, D. R.-P. 108335.