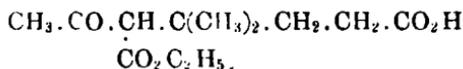


Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Dimethylacetyl adipin-estersäure, welche man als einen durch den Isocapronsäurerest substituirten Acetessigester auffassen kann, durch Kochen mit sehr verdünntem Alkali glatt die Ketonspaltung erleidet und demnach die für sie aufgestellte Formel



hat.

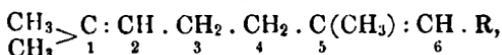
Bezüglich der experimentellen Einzelheiten über den weiteren Abbau der Isogeronsäure sei auf die schon mehrfach citirte Arbeit von Tiemann und Schmidt¹⁾ hingewiesen, mit dem Bemerkten, dass die dort als α -gem-Dimethyladipinsäure angenommene Säure nunmehr als β -gem-Dimethyladipinsäure zu bezeichnen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

624. Ferd. Tiemann: Ueber Cyclo-Citral.

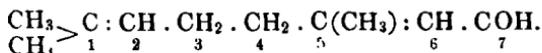
[Mitarbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(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⁾.

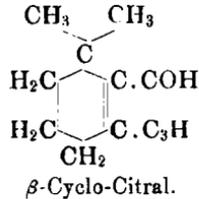
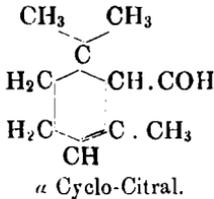
¹⁾ Diese Berichte 31, 883.

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

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

⁴⁾ A. Strebel, D. R.-P. 108335.

Wie die übrigen Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe, existirt auch das Cyclo-Citral selbst in den beiden, der α -Reihe und der β -Reihe zugehörigen Isomeren. Von diesen muss das Erstere bei der Oxydation die α -Cyclo-Geraniumsäure und durch Condensation mit Aceton das α -Jonon, das Letztere aber die β -Cyclo-Geraniumsäure und das β -Jonon liefern.



Bisher ist es nur gelungen, das β -Cyclo-Citral mit Hilfe seines Semicarbazons im reinen Zustand zu isoliren. Die Versuche zur Gewinnung des reinen α -Cyclo-Citrals werden noch fortgesetzt.

Wie die raumisomeren Formen des Pseudojonons bei der Inversion dasselbe Jonon liefern¹⁾, so ist auch bei der Inversion und Spaltung der den beiden stereochemisch isomeren Formen des Citrals entsprechenden Cyanessigsäuren kein Unterschied zu constatiren.

Cyclo-Citral aus Citralidencyanessigsäure a.

125 g der Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 122° wurden mit einer Mischung von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser 20 Stunden am Rückflusskühler lebhaft gekocht und nach dem Erkalten die Schwefelsäure von der amorph erstarrten Cyclo-Citralidencyanessigsäure abgossen. Letztere löst man in verdünnter Kalilauge und tropft die Lösung in 200 g einer lebhaft siedenden 20-procentigen Kalilauge, indem man gleichzeitig durch einen Wasserdampfstrom das abgespaltene Oel übertreibt. Zur Neutralisation des im Destillate vorhandenen Ammoniaks giebt man in die Vorlage eine genügende Menge verdünnter Schwefelsäure und sorgt durch öfteres Umschwenken für schnelle Mischung derselben mit dem Destillate. Auf diese Weise werden etwa 30 g Oel gewonnen. Dieses Rohproduct wird zunächst mit verdünnter Natronlauge zur Gewinnung beigemengter β -Cyclo-Geraniumsäure gewaschen und das von der Lauge getrennte Oel im Vacuum übergesiedet. Die unter 12 mm Druck zwischen 80 und 110° siedende Fraction dient als rohes Cyclo-Citral.

Aus diesem lässt sich durch Krystallisation und Spaltung des Semicarbazons das β -Cyclo-Citral in reinem Zustande abscheiden. Die Ausbeute beträgt etwa 15 g, entsprechend 18 pCt. des angewendeten Citrals.

¹⁾ Ferd. Tiemann, diese Berichte 32, 119 u. 33, 883.

Cyclo-Citral aus Citralidencyanessigsäure b.

40 g der bei 94° schmelzenden Citralidencyanessigsäure b wurden mit einer Mischung von 15 ccm Schwefelsäure und 120 ccm Wasser in gleicher Weise wie die Citralidencyanessigsäure a invertirt und die erhaltene Säure, wie beschrieben, mit Kalilauge gespalten.

Die Ausbeute an rohem Aldehyd betrug 15 g, welche 10 g reines β -Cyclo-Citral-Semicarbazon vom Schmp. 166° lieferten.

Die beiden stereoisomeren Citralidencyanessigsäuren liessen auch im Uebrigen keinerlei Unterschied bei dieser Reaction erkennen.

 β -Cyclo-Citral-Semicarbazon.

50 g rohes Cyclo-Citral wurden in 300 g Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 40 g Semicarbazidchlorhydrat in etwa 200 g Wasser versetzt, sodass eine klare Mischung erfolgte. Nach 12—20 Stunden hatte sich das Semicarbazon meist vollständig abgeschieden. Ein geringer Rest wurde noch mit Wasser gefällt und die abgesaugten Krystalle mit etwas 50-procentigem Alkohol gewaschen.

Das β -Cyclo-Citral-Semicarbazon krystallisirt aus siedendem Methylalkohol in grossen, glashellen Prismen von Schmp. 165—166°. Dieselben verwitterten schon an der Luft, indem sie 14 pCt. = 1 Mol. Methylalkohol verloren. Aus siedendem Essigester wird das Semicarbazon in dünnen Blättchen vom Schmp. 166—167° erhalten, welche in Chloroform und Benzol schwer, in Wasser und Ligroin nicht löslich sind.

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.10.

Gef. » 62.58, 62.64, » 9.26, 9.42, » 20.42.

Das Semicarbazon zeigt die für Aldehydsemicarbazone charakteristische Eigenschaft, sich mit Säuren quantitativ spalten zu lassen.

 β -Cyclo-Citral.

Gleiche Theile β -Cyclo-Citral-Semicarbazon und Phtalsäureanhydrid wurden im Wasserdampfstrom destillirt, bis das Destillat kein Oel mehr enthielt. Das im Destillat befindliche β -Cyclo-Citral wurde mit Aether aufgenommen, durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von etwas β -Cyclo Geraniumsäure befreit und nach dem Absieden des Aethers im Vacuum übergesiedet. Die Ausbeute ist, abgesehen von dem theilweisen Uebergang in die Säure, quantitativ.

Das β -Cyclo-Citral bildet ein fast farbloses Oel, dessen Geruch an den des Carvons erinnert.

Sdp. bei 10 mm Druck: 88—91° (uncorr.), bei 15 mm: 95—100° (uncorr.)

Spec. Gew. 0.959 bei 15°, 0.957 bei 20°.

Refraction n_D 1.49715 bei 15°.

Molekular-Refraction $C_{10}H_{16}O$ Gef. 46.39

$C_{10}H_{16}O$ Ber. 45.82.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53,
Gef. » 78.05, » 10.73.

Eine grössere Anzahl weiterer Analysen ergab stets einen Fehlbetrag von etwa 1 pCt. Kohlenstoff. Es ist dies jedenfalls durch die grosse Leichtigkeit zu erklären, mit welcher der Aldehyd sich an der Luft zur β -Cyclo-Geraniumsäure oxydirt.

Dagegen ist das β -Cyclo-Citral relativ beständig gegen die Einwirkung von Säuren wie von Alkalien.

Mit Semicarbazidchlorhydrat in Eisessiglösung wird quantitativ das Semicarbazon vom Schmp. 166—167° zurückgebildet. Wird dagegen das Semicarbazon bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat dargestellt, so entsteht neben dem normalen Semicarbazon auch ein Additionsproduct von Semicarbazid an Cyclo-Citral. Letzteres bleibt beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol in den Mutterlaugen und wird aus einem Gemisch von Essigester und Benzol in feinen Nadeln erhalten, welche sich etwa bei 250° zersetzen:

$C_{11}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 58.15, H 9.25, N 18.50.
Gef. » 58.09, » 9.00, » 19.45

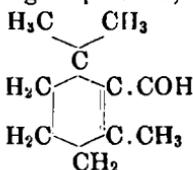
β -Jonon.

β -Cyclo-Citral wurde mit 3 Theilen Aceton vermischt und mit der Lösung von etwa 0.05 Theilen Natrium in absolutem Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden war der Geruch des Aldehyds verschwunden und Letzterer fast quantitativ in β -Jonon übergeführt. Die Masse wurde dann mit etwas Weinsäure angesäuert, vorsichtig das überschüssige Aceton und darauf das β -Jonon mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses giebt das bekannte, bei 148° schmelzende Semicarbazon und das bei 116—118° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon.

Oxydation des β -Cyclo-Citrals.

17 g reiner Aldehyd wurden durch ein Rührwerk gut in 1 Liter Eiswasser vertheilt und mit einer kalten Lösung von 34 g Kaliumpermanganat, gleich 3 Atomen Sauerstoff, oxydirt. Das Filtrat wurde ausgeäthert und nach dem Ansäuern die gebildeten Säuren mit Aether extrahirt. Diese wurden in etwas überschüssiger Sodalösung aufgenommen und die Lösung mit dem gleichen Gewicht der Säuren an Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Die nach 24-stündigem Stehen durch Ansäuern und Ausäthern wiedergewonnenen Säuren wurden alsdann mit niedrig siedendem Ligroin behandelt. Dieses entzog dem Gemisch etwa 6 g β -Cyclo-Geraniumsäure. Die in Ligroin unlöslichen Antheile lieferten bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol etwa 3 g des bei 164° schmelzenden Geronsäure-Semicarbazons. Das β -Cyclo-Citral liefert demnach bei der Oxydation mit Permanganat neben der β -Cyclo-Geraniumsäure und weitergehenden Abbauprodukten die der α, α -Dimethyladipinsäure entsprechende Methylketonsäure, die

Geronsäure. Die Constitution des β -Cyclo-Citrals wird dadurch, wie durch den glatten Uebergang in β -Jonon, im Sinne der Formel



festgelegt.

β -Cyclo-Geraniumsäure.

Das β -Cyclo-Citral oxydirt sich, wie der Benzaldehyd, schon an der Luft zu der entsprechenden Säure. Lässt man einige Tropfen des Aldehyds auf dem Uhrglase stehen, so zeigen sich meist schon nach einigen Stunden die ersten Säurekrystalle. Bei jeder Darstellung des Aldehyds entsteht daher auch gleichzeitig etwas β -Cyclo-Geraniumsäure. Bei vorsichtiger Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat in der Kälte kann der Aldehyd mit befriedigender Ausbeute in die Säure verwandelt werden. Endlich entsteht die Säure, auch neben der α -Cyclo Geraniumsäure und verschiedenen Zwischenproducten, bei der Inversion der aliphatischen Geraniumsäure mit 60–100-procentiger Schwefelsäure.

Die β -Cyclo-Geraniumsäure bildet, aus Lignoïn krystallisiert, grosse glashelle Prismen oder Tafeln, welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich sind. Schmp. 93–94°.



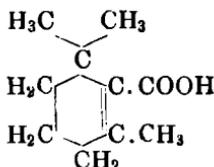
Gef. • 71.21, » 9.58.

Die Acidität der β -Cyclo-Geraniumsäure ist, wie die der α -Säure, eine sehr schwache. Sie zersetzt Natriumbicarbonat nicht. Zur Lösung erfordert sie 1 Molekül Soda, wobei die Hälfte in Natriumbicarbonat übergeht:



Durch Kohlensäure wird sie indessen aus ihren Salzen nicht abgeschieden.

Die β -Cyclo-Geraniumsäure entfärbt Brom nur sehr langsam und unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Ebenso wird die Aethylenbindung der Säure von Kaliumpermanganat nicht unter Bildung einer Dioxysäure aufgelöst, wie dies bei der α -Cyclo-Geraniumsäure der Fall ist. Als Grund hierfür ist jedenfalls die von V. Meyer so eingehend studirte Raumbehinderung der Carboxylgruppe anzusehen, welche durch die Formel



zum Ausdruck gebracht wird.

Oxydationsproducte der β -Cyclo-Geraniumsäure.

Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte auf eine Lösung der β -Cyclo-Geraniumsäure ziemlich langsam ein. Während die α -Cyclo-Geraniumsäure hierbei zunächst in normaler Weise zu der Dioxy-cyclo-Geraniumsäure oxydirt wird, erfolgt der Angriff bei der β -Cyclo-Geraniumsäure nicht an der Aethylenbindung, sondern an der dieser benachbarten CH_2 -Gruppe. Diese wird bei vorsichtiger Oxydation zu CH.OH oxydirt. Die weitere Oxydation führt dann sofort unter Sprengung des Ringes zur α - β -Dimethylglutarsäure. Aus diesem Grunde konnte unter den Oxydationsproducten auch die Geronsäure nicht aufgefunden werden. Auffallend bleibt es allerdings, dass die Aufspaltung des Ringes an der Stelle der Aethylenbindung bei dem Aldehyd relativ leicht, bei der Säure dagegen scheinbar garnicht erfolgt. Dass die Lage der Doppelbindung bei beiden Verbindungen dieselbe ist, unterliegt gleichwohl keinem Zweifel.

10 g Säure wurden mit Hilfe von 3 g Aetznatron in 1 L Eiswasser gelöst und unter gutem Rühren mit einer Lösung von 15 g Permanganat (= 2 Atomen Sauerstoff) oxydirt. Das nach Entfärbung des Permanganats aus dem Filtrat gewonnene Säuregemisch gab an Ligroïn noch 4 g unveränderter β -Cyclo-Geraniumsäure ab, so dass die oxydirten 6 g Säure fast 4 Atome Sauerstoff verbraucht hatten. Das in Ligroïn unlösliche Oxydationsproduct besteht in der Hauptsache aus einer Oxysäure, welche indessen durch blosse Krystallisation von den übrigen Producten, besonders von einer in geringer Menge vorhandenen Ketonsäure, nicht zu trennen ist. Die Säuren wurden daher mit der etwa 2 Mol.-Gew. entsprechenden Menge Natriumbicarbonat in Wasser aufgenommen und mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Die nach 24-stündigem Stehen durch Ansäuern und Ausäthern erhaltenen Säuren wurden nunmehr mit kaltem Essigester verrieben und die unlöslichen Theile mehrmals aus siedendem Alkohol krystallisirt. Auf diese Weise wurde eine bei etwa 240° unter Zersetzung schmelzende Semicarbazonsäure erhalten. Dagegen konnte weder das Semicarbazon der Geronsäure noch dasjenige der Isogeronsäure nachgewiesen werden.

Die in kaltem Essigester lösliche Säure, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb, wurde mehrmals aus siedendem Wasser krystallisirt. Dieselbe schmolz unter Zersetzung bei 186° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 65.22, H 8.70.

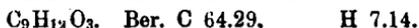
Gef. » 65.00, » 8.94.

Es liegt demnach eine Oxysäure vor, welche die in der β -Cyclo-Geraniumsäure vorhandene Aethylenbindung noch unverändert enthalten muss. Letztere ist auch in dieser Verbindung relativ beständig. Es gelang nicht, dieselbe durch Behandeln der Säure mit Natrium und Amylalkohol zu reduciren. Brom und Kaliumpermanganat wer-

den von der Oxysäure nur sehr langsam entfärbt, letzteres unter Bildung weitgehender Oxydationsproducte.

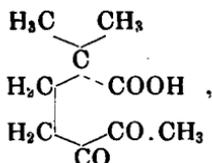
Auch bei der Oxydation der Oxysäure mit Chromsäure wurden in der Hauptsache direct α, α -Dimethylglutarsäure (Anilsäure: Schmp. 143.5°) erhalten. Daneben entstand auch eine geringe Menge der bei der directen Oxydation der β -Cyclo-Geraniumsäure erhaltenen Keton-säure, welche mit Hilfe ihres bei 240° schmelzenden Semicarbazons isolirt wurde. Die Geronsäure konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Durch Erwärmen des bei 240° schmelzenden Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol wurde eine Ketosäure erhalten, welche sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Essig-ester und heissem Wasser löst und aus letzteren drei Lösungsmitteln gut krystallisirt. Schmp. 189°. Mit Semicarbazid wird das Semi-carbazon vom Schmp. 240° zurückgewonnen. Durch unterbromig-saures Natrium wurde die Ketonsäure nicht verändert.



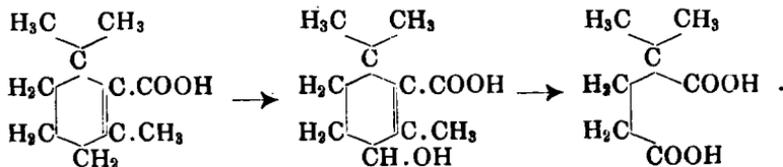
Gef. » 64.29, 64.31, » 7.66, 7.51.

Die Constitution dieser Säure konnte wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht festgestellt werden; dagegen wurde nachgewiesen, dass bei der weiteren Oxydation derselben keine α, α -Dimethylglutarsäure entsteht, sondern die Säure von Permanganat völlig zertrümmert wird. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass aus einer zunächst entstandenen Diketosäure,



durch Wasserabspaltung eine neue cyclische Säure entstanden ist.

Bezüglich der Constitution der β -Cyclo-Geraniumsäure lassen die erhaltenen Oxydationsproducte erkennen, dass die Aethylenbindung zur Carboxylgruppe in α, β -Stellung liegen muss, dass diese Säure indessen wegen der Häufung der Substituenten äusserst stabil ist und der Abbau derselben nach folgendem Schema verläuft:



Holzminden. Laboratorium von Haarmann und Reimer.