

Hier erscheint die molekulare Löslichkeit um so kleiner, je stärker« die Säure ist, von welcher die Salze sich ableiten.

Die Löslichkeitscurven der Dekahydrate sind steil aufwärts gerichtet und haben einen deutlich parallelen Verlauf, welcher der Zusammengehörigkeit der Salzformen zur Bestätigung dient. Die Reihenfolge in der Löslichkeit sollte dieselbe bleiben bis zu den Temperaturen der normalen Schmelzpunkte, bei welchen die Concentration der Lösung der Zusammensetzung des festen Hydrates entspricht.

Da die vorliegenden Salze aber nicht »im Krystallwasser« schmelzen, sondern, bevor es dazu kommt, andere Krystallgattungen absondern, so erreicht die Vergleichbarkeit der Löslichkeitscurven ein frühzeitiges Ende.

Bei mittleren Temperaturen kann man die Salze nach ihrer Löslichkeit nur paarweise vergleichen. Wolframat und Molybdat liefern Dihydrate, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur wächst, und deren Curven parallel, aber viel flacher verlaufen als diejenigen der Dekahydrate.

Die Curven vom Sulfat und Selenat, welche der wasserfreien Form der Salze entsprechen, haben ebenfalls einen parallelen Verlauf, nur dass sie eine mit der Temperaturerhöhung abnehmende Löslichkeit kennzeichnen.

Das Chromat stellt, soweit sein Tetrahydrat in Frage kommt, einen dritten Typus dar.

Wie hier bei 0° die Dekahydrate zur Vergleichung der fünf Salze benutzt worden sind, so können bei Temperaturen um 100° die wasserfreien Salze dazu dienen; das von mir gesammelte Beobachtungsmaterial reicht für diesen Zweck jedoch nicht völlig aus.

Charlottenburg. November 1900.

621. Ferd. Tiemann: Ueber die Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe.

[Veröffentlicht von R. Schmidt.]

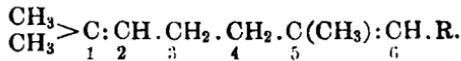
(Eingegangen am 22. December.)

Nachdem Tiemann und Krüger¹⁾ gezeigt hatten, dass das Pseudojonon durch Einwirkung von Säuren in ein isomeres Keton von niedrigerem Siedepunkt und höherem spec. Gewicht, das Jonon, verwandelt wird, wiesen Tiemann und Semmler²⁾ nach, dass ganz allgemein die Verbindungen der Citral-Reihe durch Säuren in isomere, cyclische Verbindungen von analoger Structur wie das Jonon um-

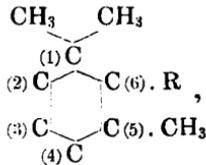
¹⁾ Diese Berichte 26, 2693.

²⁾ Diese Berichte 26, 2725.

gelagert werden. Diese Umlagerung geschieht, indem unter Ringchluss zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 der für die Verbindungen der Citral-Reihe charakteristischen Kohlenstoffkette:



sich ein cyclisches Gebilde folgender Structur bildet:



ein Kohlenstoff-Skelett, welches die Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe charakterisirt. Letztere unterscheiden sich dagegen durch die Lage einer im Ringe vorhandenen Aethylenbindung und durch die Natur der am Kohlenstoffatom 6 haftenden Atomgruppe.

Die weitere Untersuchung des Jonons¹⁾ ergab sodann, dass dieses nicht, wie anfangs angenommen, eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch zweier isomerer Ketone $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ darstellt, welche als α -Jonon und β -Jonon bezeichnet wurden. Diesen beiden Bestandtheilen des Jonons entsprechen indessen nicht zwei verschiedene Pseudojonone. Obwohl Letzteres, wie das Citral, in mehreren stereoisomeren Formen existirt, so liefert doch jede dieser raumisomeren Formen stets ein Gemisch von α -Jonon und β -Jonon²⁾.

Das Verhältniss, in welchem beide Bestandtheile im Jonon vorhanden sind, hängt von der Natur der zur Umwandlung benutzten Säure ab.

In den folgenden Abhandlungen wird nun der Beweis erbracht, dass auch alle anderen Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe in je zwei isomeren Formen existiren und dass bei der Inversion der Glieder der Citral-Reihe stets ein Gemisch dieser beiden Isomeren entsteht. Dieselben entsprechen in ihrer Constitution dem α -Jonon und β -Jonon und sollen daher als α -Reihe und β -Reihe bezeichnet werden.

Die Verbindungen dieser beiden Reihen unterscheiden sich durch die Lage der im Ringe enthaltenen Aethylenbindung. Die Angehörigen jeder einzelnen Reihe liefern daher auch, ihrer analogen Structur entsprechend, die gleichen Abbauproducte.

Während bei dem Jonon selbst die Zerlegung in seine beiden Bestandtheile gelungen ist³⁾, war dies bei dem Cyclo-Geraniolen und

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 867.

²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 32, 119; 33, 880, 883.

³⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 867; D. R.-P. 106512; Chem. Centralblatt 1900 I, 576.

dem Cyclo-Geraniumsäurenitril bisher nicht möglich. Durch das Studium ihrer Abbauprodukte wurde indessen auch bei ihnen der Beweis erbracht, dass diese Verbindungen gleichfalls Gemische von α -Cyclo-Geraniolen und β -Cyclo-Geraniolen, bzw. α -Cyclo-Geraniumsäurenitril und β -Cyclo-Geraniumsäurenitril darstellen.

In gleicher Weise entstehen bei der Inversion der Geraniumsäure beide Isomere neben einander. Die aus dem Reaktionsgemisch sich abscheidenden Krystalle, welche früher als Isogeraniumsäure beschrieben sind¹⁾, haben sich als α -Cyclo-Geraniumsäure erwiesen. In den Mutterlaugen dieser Säure lässt sich durch das Studium der Oxydationsprodukte auch die Anwesenheit der β -Cyclo-Geraniumsäure nachweisen.

Das Citral selbst wird durch die Einwirkung von Säuren äusserst leicht in Cymol umgelagert²⁾. Aus diesem Grunde ist eine directe Ueberführung des Aldehyds in das entsprechende cyclische Isomere bisher nicht ausführbar gewesen.

Hr. A. Strebel machte nun die Beobachtung, dass die Citralidencyanessigsäure³⁾ sich wie alle übrigen Verbindungen der Citral-Reihe durch Säuren invertiren lässt und dass aus der entstehenden Cyclo-Citralidencyanessigsäure durch Einwirkung von Alkalien das gesuchte Cyclo-Citral abgespalten werden kann⁴⁾. Ich bin Hrn. Strebel zu Dank verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir das wissenschaftliche Studium dieser Reaction überlassen hat. Die Abspaltung des Cyclo-Citrals aus der nach der allgemeinen Reaction zu erhaltenden Cyclo-Citralidencyanessigsäure ermöglicht sich durch die ungewöhnliche Beständigkeit des Cyclo-Citrals, zumal auch gegen die Einwirkung von Alkalien.

Aus dem rohen Cyclo-Citral lässt sich mit Hülfe des Semicarbazon mit Leichtigkeit das reine β -Cyclo-Citral gewinnen, da das Semicarbazon ein vorzügliches Krystallisationsvermögen besitzt und die für Aldehyd-Semicarbazone bemerkenswerthe Eigenschaft zeigt, sich durch Säuren leicht und quantitativ spalten zu lassen. Wie gegen Alkalien erweist sich das β -Cyclo-Citral auch gegen Säuren relativ beständig. Dagegen oxydirt es sich, ähnlich dem Benzaldehyd, schon an der Luft zu der entsprechenden β -Cyclo-Geraniumsäure. Durch Condensation mit Aceton nach der Claisen'schen Reaction wird das β -Cyclo-Citral annähernd quantitativ in β -Jonon übergeführt.

¹⁾ F. Tiemann und Semmler, diese Berichte 26, 2725; F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 31, 881.

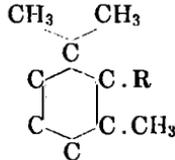
²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 32, 107.

³⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 3329; 33, 882.

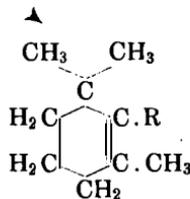
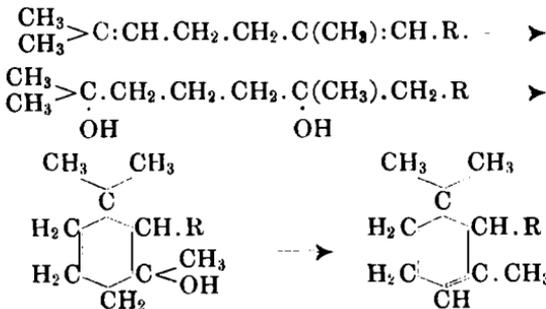
⁴⁾ D. R.-P. 108335.

Schon hieraus ergibt sich die analoge Constitution des β -Cyclo-Citrals, der β -Cyclo-Geraniumsäure und des β -Jonons.

Die Form des den Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe eigenthümlichen Kohlenstoff-Skelettes ergab sich schon aus den ersten Arbeiten über diese Körper von Tiemann und Krüger¹⁾, sowie Tiemann und Semmler²⁾ und wurde später durch eine scharfsinnige Untersuchung von v. Baeyer und Villiger³⁾ bestätigt.



Für Verbindungen eines solchen Typus ist durch die Lage einer Aethylenbindung im Ringe die Möglichkeit von vier Isomeren gegeben. Von diesen kommen indessen bei den Verbindungen, welche durch Inversion der entsprechenden Glieder der aliphatischen Citral-Reihe entstehen, gemäss folgendem Schema nur zwei Isomere in Betracht⁴⁾:



Um die Stelle der Aethylenbindung endgültig zu erweisen, wurde bereits früher der systematische Abbau des Jonons⁵⁾ und der α -Cyclo-Geraniumsäure⁶⁾ herangezogen. Als für diese Entscheidung wichtige

¹⁾ Diese Berichte 26, 2675.

²⁾ Diese Berichte 26, 2708.

³⁾ Diese Berichte 32, 2429.

⁴⁾ F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 31, 882.

⁵⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 857, 873.

⁶⁾ F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 31, 882.

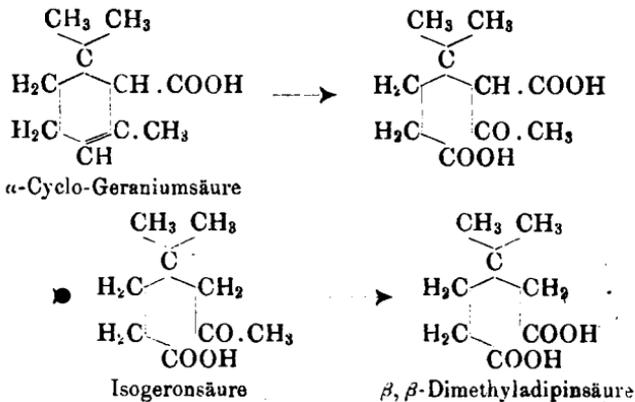
Oxydationsproducte wurden hierbei zwei Ketonsäuren, die Geronsäure und die Isogeronsäure, aufgefunden, welche bei weiterer Oxydation zwei isomere *gem*-Dimethyladipinsäuren lieferten. Diese Säuren waren bis dahin noch unbekannt, und es konnte daher nur aus anderen, bei der Oxydation entstehenden Nebenproducten ein vorläufiger Schluss auf ihre Constitution gezogen werden.

Inzwischen sind aber auch die hierdurch begründeten Zweifel behoben, wobei allerdings die Entscheidung in dem Sinne gefallen ist, dass die früheren Bezeichnungen der Adipinsäuren als α , α -Säure und β , β -Säure mit einander zu vertauschen sind.

Hr. G. Blanc¹⁾ hat beim Abbau der Dihydroisolauronsäure eine Dimethyladipinsäure erhalten, welche unzweifelhaft die α , α -Dimethyladipinsäure sein muss, und hat uns diese Säure in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt. Der genaue Vergleich ergab die vollständige Identität mit der *gem*-Dimethyladipinsäure aus β -Jonon und die Verschiedenheit mit der, früher als α , α -Dimethyladipinsäure bezeichneten Säure aus α -Cyclo-Geraniumsäure.

Gleichzeitig mit Hrn. Blanc hatte ich eine Entscheidung der Frage in anderer Weise angestrebt und war in einer gemeinsam mit Hrn. Dr. H. Tigges ausgeführten Arbeit zu dem Ergebniss gekommen, dass die aus der α -Cyclo-Geraniumsäure entstehende Säure die β , β -Dimethyladipinsäure sein muss.

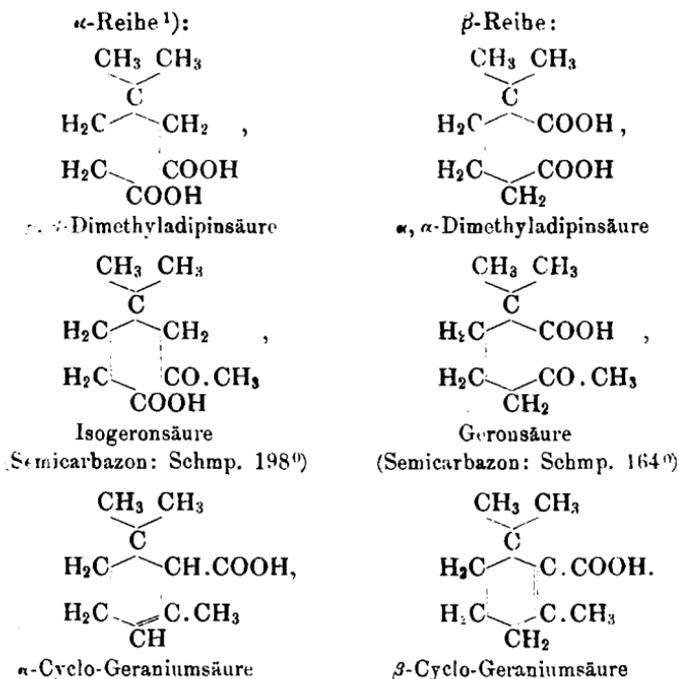
Wie ich dies bei der Beschreibung der Geronsäure bereits besprochen habe²⁾, verdankt entweder diese oder die isomere Isogeronsäure ihre Entstehung der Ketonspaltung einer als Zwischenproduct anzunehmenden substituirten Acetessigsäure. Hrn. Tigges ist es nun gelungen, dies gesuchte Zwischenproduct bei dem Abbau der α -Cyclo-Geraniumsäure zu fassen. Damit ist aber erwiesen, dass die aus dieser Säure entstehende Adipinsäure nur die β , β -Dimethyladipinsäure sein kann:



¹⁾ Bull. soc. chim. 23, 273.

²⁾ Diese Berichte 31, 862.

Alle Cyclo-Citralverbindungen der α -Reihe lassen sich nun durch den Abbau auf die Isogeronsäure (Semicarbazon: Schmp. 198⁰) und die β , β -Dimethyladipinsäure zurückführen; diejenigen der β -Reihe dagegen auf die Geronsäure (Semicarbazon: Schmp. 164⁰) und die α , α -Dimethyladipinsäure. Demnach ergeben sich für die Verbindungen der Cyclo-Citralreihen und ihrer Abbauproducte folgende Constitutionsformeln:

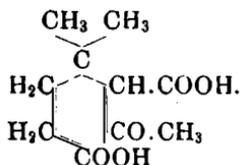


Bei der Ringschliessung der aliphatischen Citralverbindungen entstehen, wie oben ausgeführt wurde, immer die Verbindungen beider Reihen neben einander. Es lassen sich daher beim Abbau dieser Reactionsproducte in der Regel auch Geronsäure und Isogeronsäure gleichzeitig nachweisen.

Dabei ist indessen zu beachten, dass sowohl die Geronsäure wie die Isogeronsäure gegen Oxydationsmittel ausserordentlich em-

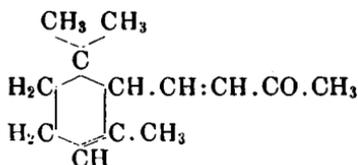
¹⁾ Es würde zwar logischer sein, diejenigen Verbindungen, welche die Aethylenbindung zu der am Kohlenstoffatom 6 haftenden Atomgruppe in α -Stellung enthalten, als α -Reihe zu bezeichnen. Da sich indessen in einer seit Jahren angesammelten, umfangreichen, wissenschaftlichen und Patent-Literatur die Namen α -Jonon und β -Jonon fest eingebürgert haben, so würde durch eine Vertauschung dieser Bezeichnungen nur eine unnötige Verwirrung hervorgerufen werden.

pfindlich sind und sehr leicht weiter oxydirt werden. Beide Säuren finden sich daher unter den Oxydationsproducten immer nur in sehr geringen Mengen. In ganz besonderem Maasse gilt dies von der Isogeronsäure, da diese kein directes Oxydationsproduct ist, sondern nur durch Zersetzung einer zunächst entstehenden, gegen Oxydationsmittel ebenfalls äusserst unbeständigen substituirten Acetessigsäure auftritt:



Aus diesem Grunde ist es auch leicht erklärlich, dass trotz zahlreicher Versuche die Isogeronsäure lange Zeit unter den Oxydationsproducten des α -Jonons nicht aufgefunden wurde. Dazu kam, dass erst neuere Arbeiten¹⁾ die Möglichkeit geliefert haben, grössere Mengen eines von β -Jonon absolut freien α -Jonons herzustellen. Die früheren Abbauprodukte mussten fast ausschliesslich mit einem α -Jonon angestellt werden, das noch einige Procente β -Jonon enthielt, sodass fast immer eine Spur Geronsäure erhalten wurde, während die Isogeronsäure unter den Abbauprodukten nicht nachzuweisen war. Ich glaubte aus diesem Grunde²⁾, für die Isomerie zwischen α -Jonon und β -Jonon der Raumisomerie, begründet durch eine verschiedene Lagerung der Seitenkette des Jonons $\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}_3$ zum Jonon-Ringe, den Vorzug geben zu müssen. Nachdem nun aber grössere Mengen ganz reinen α -Jonons für die eingehende Untersuchung seiner Abbauprodukte zur Verfügung standen, hat sich gezeigt, dass unter denselben doch die Isogeronsäure, wenn auch in sehr geringen Mengen, nachzuweisen ist, dass dagegen ein von β -Jonon völlig befreites α -Jonon keine Spur Geronsäure liefert.

Dadurch ist aber der Beweis geliefert, dass das α -Jonon ein normales Glied der α -Cyclo-Citralreihe bildet und die Formel

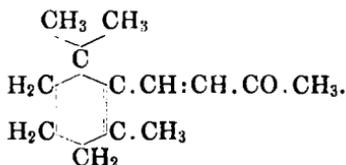


besitzen muss.

¹⁾ D. R.-P. 106512 nach Beobachtungen von G. Lemme, Centralbl. 1900, I, 576; R. Schmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 189; cfr. auch Tiemann, diese Berichte 31, 875.

²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 880.

Für das β -Jonon ergibt sich dagegen sowohl auf Grund seines Abbaues wie seiner Synthese aus dem β -Cyclo-Citral die der β -Reihe entsprechende Strukturformel:



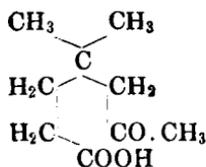
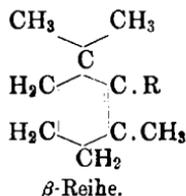
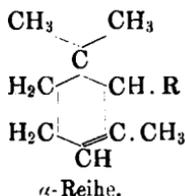
Holzminden, Laboratorium von Haarmann & Reimer.

622. Ferd. Tiemann: Ueber die Inversion der Verbindungen der Citral-Reihe.

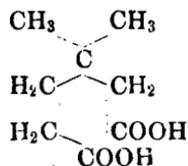
[Mitarbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

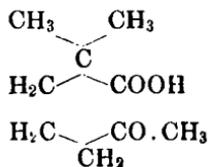
Die Zugehörigkeit der Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe zur α - oder β -Reihe ergibt sich aus dem Studium ihrer Abbauproducte:



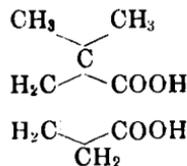
Isogeronsäure (Semicarbazon:
Schmp. 198°).



β, β -Dimethyladipinsäure.



Geronsäure (Semicarbazon:
(Schmp. 164°).



α, α -Dimethyladipinsäure.

Bei der Inversion der Verbindungen der Citral-Reihe entstehen nun, soweit bisher nachgewiesen, immer beide Isomere neben ein-