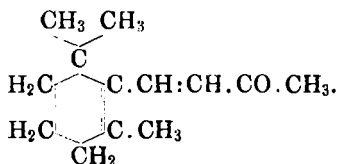


Für das β -Jonon ergibt sich dagegen sowohl auf Grund seines Abbaues wie seiner Synthese aus dem β -Cyclo-Citral die der β -Reihe entsprechende Strukturformel:



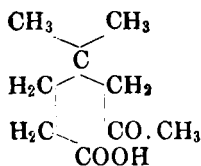
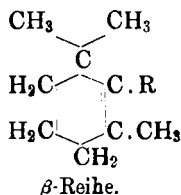
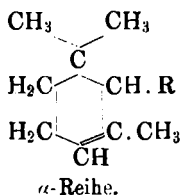
Holzminden, Laboratorium von Haarmann & Reimer.

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

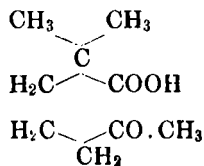
[Mitarbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

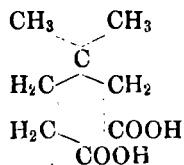
Die Zugehörigkeit der Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe zur α - oder β -Reihe ergibt sich aus dem Studium ihrer Abbauproducte:



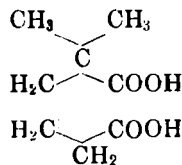
Isogeronsäure (Semicarbazon:
Schmp. 198°).



Geronsäure (Semicarbazon:
(Schmp. 164°).



β, β -Dimethyladipinsäure.



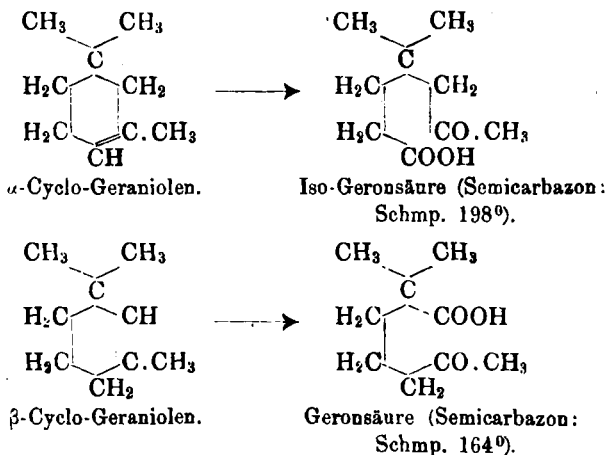
α, α -Dimethyladipinsäure.

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

ander. Bei der Oxydation der Inversionsproducte kann man daher auch in den meisten Fällen die Oxydationsproducte beider Reihen neben einander nachweisen.

Cyclo-Geraniolen.

Das Cyclo-Geraniolen bietet für den Nachweis der beiden Keton-säuren das geeignetste Ausgangsmaterial, da diese aus dem Cyclo-Geraniolen durch einfache Aufspaltung des Ringes an der Stelle der Aethylenbindung entstehen und keine weitere Oxydation zur Abspaltung von kohlenstoffhaltigen Atomgruppen erfordern, wie die übrigen Glieder der Cyclo-Citral-Reihe:



Die Inversion des Geraniolens erfolgt mit einer Ausbeute von 60—70 pCt., wenn man dasselbe mit der zehnfachen Menge 65-proc. Schwefelsäure drei Tage in der Maschine schüttelt.

Das Cyclo-Geraniolen siedet, nicht ganz glatt, zwischen 130—140°, in der Hauptmenge um 138° (uncorr.). Auch die übrigen physikalischen Daten schwanken in geringem Maasse, wenn man die Inversionsbedingungen etwas abändert.

Oxydation des Cyclo-Geraniolens.

Der Kohlenwasserstoff ist gegen Permanganat in der Kälte, ziemlich beständig, selbst bei Zimmertemperatur erfolgt die Oxydation sehr langsam. Je 10 g Cyclo-Geraniolen wurden mit einer Lösung von 30 g Permanganat in 1 L Wasser 15 Stdn. in der Maschine kräftig geschüttelt.

Nachdem mit Wasserdampf etwas unveränderter Kohlenwasserstoff zurückgewonnen war, wurde das Filtrat eingeeengt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Die Säuren wurden dann mit Natriumbicar-

bonat in wenig Wasser aufgenommen und mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt.

Bei mehrtägigem Stehen krystallisirten etwa 1 g Semicarbazonsäuren aus.

Dieselben lassen sich durch Auskochen mit Essigester und Umkrystallisiren der erhaltenen Fractionen leicht trennen in das in Essigester unlösliche Semicarbazon der Isogeronsäure, Schmp. 198°¹⁾, und das in Essigester lösliche Semicarbazon der Geronsäure, Schmp. 164°²⁾. Die Identität wurde durch Zusammenschmelzen mit den aus α -Cyclo-Geraniumsäure und aus β -Ionon dargestellten Präparaten nachgewiesen.

Stickstoff Best.: Isogeronsäure-Semic. Schmp. 198°. Gef. N 18.50.

Geronsäure-Semic. Schmp. 164°. Gef. » 18.55.

$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. » 18.34.

Das Verhältniss der beiden Semicarbazone zu einander war etwa 75 pCt. Iso-Geronsäure:25 pCt. Geronsäure. Indessen lässt dies keinen sicheren Schluss darauf zu, ob in dem oxydirten Kohlenwasserstoff auch das Verhältniss von α - zu β -Cyclo-Geraniolen dasselbe war.

Die Hauptproducte der Oxydation waren, wie bei den übrigen Gliedern der Cyclo-Citral-Reihe auch hier die α, α -Dimethylglutarsäure und die α, α -Dimethylbernsteinsäure.

Cyclo-Geraniumsäure.

Erfolgt die Ringschliessung nach der von Tiemann und Semmler³⁾ gegebenen Vorschrift durch mehrtägiges Digeriren mit 65—70-proc. Schwefelsäure unter 0°, so wird die Geraniumsäure nach 2—3 Tagen theilweise krystallinisch. Durch Absaugen, Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Lignoïn erhält man die reine α -Cyclo-Geraniumsäure vom Schmp. 106°. Durch Ausäthern der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure und Sammeln des von den Krystallen getrennten Oeles wird ein flüssiges Säuregemisch gewonnen. Dasselbe besteht, neben etwas unveränderter Geraniumsäure, aus Oxydihydrogeraniumsäure (Schmp. 123°), α -Cyclo-Geraniumsäure und β -Cyclo-Geraniumsäure. Von diesen werden die beiden Ersteren bei zwei- bis drei-maligem Uebersieden unter Atmosphärendruck unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, die Oxydihydrocyclogeraniumsäure unter Abspaltung von Wasser in ein gesättigtes Lacton übergeführt, während die beiden Cyclo-Geraniumsäuren unzersetzt überdestilliren und dem mit Aether aufgenommenen Destillat durch verdünnte Natronlauge zu entziehen sind. Die Ausbeute an dem so zu gewinnenden Säuregemisch ist nur eine geringe.

¹⁾ Diese Berichte 31, 883.

²⁾ Diese Berichte 31, 859.

³⁾ Diese Berichte 26, 2725.

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 Hilfe desselben leicht nachzuweisen ist.

Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

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

(Mitbearbeitet 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-



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.