

ALBERT MONDON und GERNOT TEEGE*)

Zur Kenntnis der *cis*-Geraniumsäure

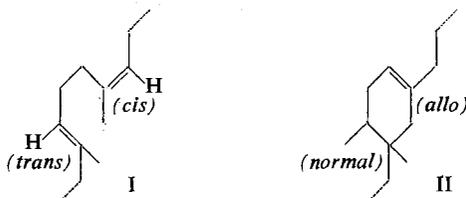
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 5. Februar 1958)

Die Synthese der *cis*-Geraniumsäure wird beschrieben und ihr Verhalten bei der Cyclisierung untersucht.

Bei unseren Arbeiten über die Cyclisierung des Isosqualens¹⁾ und Dihydro-isosqualens²⁾ tauchte die Frage auf, ob *cis*-Anordnungen in der Isoprenkette (I) Anlaß zur Bildung anomaler Cyclisierungsprodukte mit Allo-Struktur (II) geben.

Da die von uns untersuchten Kohlenwasserstoffe sich nicht wie das natürliche *all-trans*-Squalen mit Thioharnstoff in kristallisierte Addukte überführen ließen, war anzunehmen, daß in dem synthetischen Material gewinkelte *cis*-Strukturen — neben anderen Doppelbindungsisomeren — auftreten.



In Anlehnung an das Vorbild würde die Frage an Modellsubstanzen wie *cis*- und *trans*-Dihydromyrcen zu klären sein, doch sind die beiden räumlichen Isomeren nicht sicher bekannt³⁾.

Wir haben dann erneut die Geraniumsäuren untersucht, weil uns einige Ergebnisse im Hinblick auf die uns interessierende Frage nicht gesichert erschienen.

Die seit langem bekannte *trans*-Geraniumsäure (III), die durch Oxydation aus natürlichem Citral gewonnen wird⁴⁾, lagert sich bei der Behandlung mit Säure in die gut kristallisierende α -Cyclogeraniumsäure (XIII) um⁵⁾, die stets von kleinen Mengen der β -Cyclogeraniumsäure (XIV) begleitet wird⁶⁾. Bei der Cyclisierung einer synthetischen Geraniumsäure isolierten CH. A. VODOZ und H. SCHINZ⁷⁾ ein drittes Isomeres, die Allo-cyclogeraniumsäure (XV), die offenbar aus der Isogeraniumsäure (V) mit Methylenstruktur hervorgeht. Ganz entsprechende Ergebnisse wurden bei der Cyclisierung der synthetischen Farnesylsäure⁸⁾ und ω -Geranyl-geraniumsäure⁹⁾ ge-

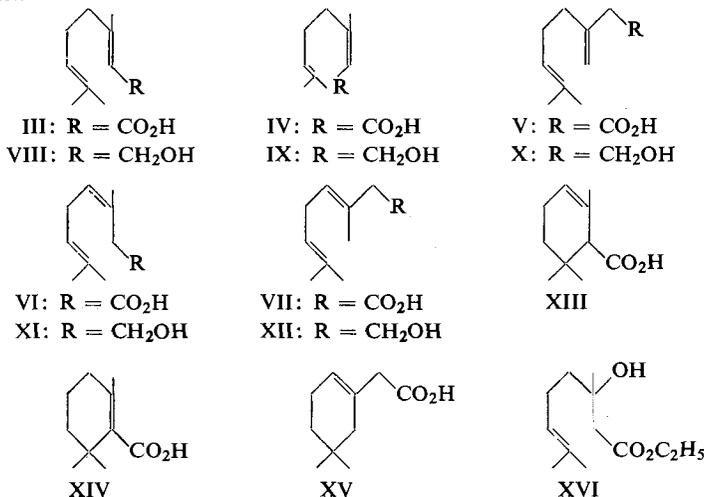
*) Auszug aus der Dissertat. G. TEEGE, Univ. Kiel, 1957.

1) A. MONDON, Chem. Ber. **88**, 724 [1955]. 2) A. MONDON, Chem. Ber. **89**, 2570 [1956].

3) Vgl. J. L. SIMONSEN und L. N. OWEN, The Terpenes, Cambridge Univ. Press 1947, S. 9.

4) F. W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2965, 3556 [1890].5) a) F. TIEMANN und F. W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2725 [1893]; **31**, 828 [1898]; **33**, 3712 [1900]; b) K. BERNHAUER und R. FORSTER, J. prakt. Chem. [2] **147**, 199 [1937].6) H. KAPPELER, H. GRÜTTER und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **36**, 1862 [1953].7) Helv. chim. Acta **33**, 1035, 1040 [1950].8) A. CALIEZI und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **32**, 2556 [1949]; **33**, 1129 [1950]; **35**, 1637 [1952].9) A. CALIEZI und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **35**, 1650 [1952].

funden. Bei diesen Säuren ist der Ringschluß von großem präparativem Wert, da man aus der offenkettigen Struktur unmittelbar zu bi- und tricyclischen Verbindungen gelangt. Die Bildung der Allo-cyclosäuren, die sich von den normalen Cyclosäuren leicht durch partielle Veresterung abtrennen lassen⁶⁾, ist dabei im allgemeinen nicht erwünscht.



H. SCHINZ und Mitarbb.⁶⁾ haben schon früher ausführliche Untersuchungen an der Geraniumsäure durchgeführt, um einen Einblick zu bekommen, wie sich die auf verschiedenen Wegen hergestellten Geraniumsäuren bei der Cyclisierung verhalten.

Das Ausgangsmaterial wurde u. a. aus Methylheptonen und Bromessigester nach REFORMATSKY gewonnen und aus dem zunächst erhaltenen Hydroxyester XVI Wasser durch Pyrolyse des Acetats oder mit Phosphortribromid und Pyridin abgespalten. Nach der Verseifung können theoretisch fünf isomere Säuren vorliegen: die *trans*- und die *cis*-Geraniumsäure (III und IV), beide mit der Doppelbindung in α,β -Stellung zur Carboxylgruppe, ferner die Isogeraniumsäuren (V, VI und VII), bei denen die Doppelbindung in β,γ -Stellung liegt.

Durch Messung der UV-Spektren der Ausgangssäuren und Vergleich der Extinktion bei 220m μ wurde der Gehalt an α,β -ungesättigten Säuren abgeschätzt und zu dem Anteil an Allo-cyclosäure, der nach dem Ringschluß gefunden wurde, in Beziehung gesetzt. Aus diesen experimentellen Befunden haben die Autoren die Folgerung gezogen, daß die Allo-cyclogeraniumsäure (XV) nicht allein aus der Isogeraniumsäure (V) hervorgehen könne, sondern auch aus der im Gemisch der Ausgangssäure vorliegenden *cis*-Geraniumsäure (IV) — nach vorhergehender Umlagerung — gebildet werde. Diese Folgerung widersprach der Erfahrung, daß *cis*- und *trans*-Pseudoionon¹⁰⁾ und *cis*- und *trans*-Geranamid¹¹⁾ jeweils identische Cyclisierungsprodukte geben.

Unseres Wissens ist die reine *cis*-Geraniumsäure (IV) bisher nicht beschrieben worden. Wir haben uns daher um eine Synthese bemüht, um das Verhalten bei der Cyclisierung mit reinem Ausgangsmaterial untersuchen zu können.

¹⁰⁾ F. TIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 119 [1899]; 33, 883 [1900].

¹¹⁾ G. CALDWELL und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] 1946, 599.

Der einfachste Weg schien vom Nerol (IX) auszugehen, das in bekannter Weise durch Mangandioxyd in Petroläther zum Aldehyd und weiter durch Silberoxyd in alkalischer Lösung zur Säure oxydiert werden sollte. Unter diesen Bedingungen werden Isogeraniole (X–XII), die im Ausgangsmaterial vorhanden sein könnten, nicht mitoxydiert.

Wir verwendeten zuerst ein Handelsprodukt, das als „Nerol rein“ deklariert war und oxydierten zum Vergleich reines Geraniol (VIII). Letzteres ließ sich in guter Ausbeute (60–70 % d. Th.) in *trans*-Geraniumsäure (III) umwandeln, deren *S*-Benzylisothiuroniumsalz vom Schmp. 143° bekannt ist¹²⁾. Das käufliche Nerol lieferte dagegen nur wenig Säure (23 % d. Th.), die als *trans*-Geraniumsäure erkannt wurde. Das Handelsprodukt bestand zu etwa 70 % aus Isogeraniolen und zu etwa 30 % aus Geraniol, Nerol war überhaupt nicht vorhanden.

In einer Arbeit von N. A. PREOBRAZHENSKII und Mitarbb.¹³⁾ fanden wir den Hinweis, daß vorwiegend Nerol neben Geraniol entstehe, wenn die Wasserabspaltung aus dem Hydroxyester XVI mit Phosphoroxychlorid und Pyridin durchgeführt und der ungesättigte Ester mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert werde.

Wir haben die Versuche wiederholt, haben aber die Wasserabspaltung unter milderen Bedingungen ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt. Das nach der Reduktion isolierte Produkt ist ein Gemisch isomerer Alkohole, dessen IR-Spektrum charakteristische Banden für Geraniol oder Nerol neben denen der Isogeraniole zeigt. Das Gemisch wurde mit Mangandioxyd und Silberoxyd — ohne Aufarbeitung der Aldehydstufe — oxydiert und das Rohprodukt in neutrale und saure Anteile aufgetrennt.

Im neutralen Anteil, der mengenmäßig etwas überwiegt, sind jetzt nur noch Isogeraniole vorhanden. Im IR-Spektrum fehlen daher die Banden für die allylständige OH-Gruppe, während die Banden für die $>C=CH_2$ -Gruppe ausgeprägter sind als im Ausgangsmaterial. Das Gemisch der Isogeraniole zeichnet sich durch einen zarten Rosenduft aus, wie man ihn auch dem Nerol zuschreibt.

Aus dem sauren Anteil wird nach einmaliger Destillation eine ölige Säure in Ausbeuten bis zu 40 % d. Th. isoliert. Sie gibt fast quantitativ ein *S*-Benzylisothiuroniumsalz vom Schmp. 135°, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren rein ist. Das Derivat hat die gleiche Zusammensetzung wie das *S*-Benzylisothiuroniumsalz der *trans*-Geraniumsäure. Wir vermuteten daher, daß ein Derivat der *cis*-Geraniumsäure vorliegen müsse, und konnten diese Annahme bestätigen.

Bei der Mischprobe geben die beiden *S*-Benzylisothiuroniumsalze keine Schmp.-Erniedrigung, der Schmelzpunkt liegt zwischen denen der reinen Komponenten. Aus dieser Tatsache darf kein Rückschluß auf Identität gezogen werden, denn wir haben die Erscheinung mehrfach bei stereoisomeren und sogar strukturisomeren Verbindungen festgestellt¹⁴⁾. Die IR-Spektren der beiden Derivate sind sehr ähnlich.

Durch Zerlegung der Salze werden die freien Säuren in reiner Form gewonnen. Sie haben abweichende Brechungsindices und zeigen im UV-Spektrum bei 220m μ .

12) CH. A. VODOZ und H. SCHINZ, *Helv. chim. Acta* **33**, 1313 [1950].

13) G. I. SAMOCHVALOV, M. A. MIROPOL'SKAYA, L. A. VAKULOVA und N. A. PREOBRAZHENSKII, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **84**, 1179 [1952]; vgl. *C. A.* **47**, 3277e [1953].

14) Vgl. auch G. STORK und A. W. BURGSTAHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5068 [1955].

verschiedene Extinktion; bei der *trans*-Geraniumsäure beträgt $\log \epsilon$ 4.12, bei der *cis*-Geraniumsäure 4.08. Die IR-Spektren, die sehr sorgfältig unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, haben einen so ähnlichen Verlauf, daß man kaum *cis-trans*-isomere Verbindungen vermuten möchte. Abgesehen von sehr kleinen Schwankungen in der Intensität der Banden sind geringe und wenig charakteristische Abweichungen zwischen 850–910 und 1150–1230 cm^{-1} festzustellen¹⁵⁾.

Da durch Vergleich der physikalischen Daten keine sichere Aussage möglich war, wurden beide Säuren mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Alkoholen reduziert und diese durch ihre Nitro-azobenzol-carbonsäureester¹⁶⁾ charakterisiert. Das Derivat des Nerols — aus der *cis*-Geraniumsäure — schmilzt bei 96–96.5°, das des Geraniols — aus der *trans*-Geraniumsäure — bei 104–104.5°. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Ester ist wiederum ohne Erniedrigung. Im UV-Spektrum tritt eine breite Absorptionsbande mit dem Maximum bei 330 $\text{m}\mu$ auf, auch hier ist die Extinktion des Geraniolderivats deutlich höher als die des Nerolderivats.

Aus dem Isogeraniolgemisch, das nach der Oxydation zurückgewonnen wurde, erhält man als Hauptprodukt sofort einen reinen Nitro-azobenzol-carbonsäureester vom Schmp. 86.5–87°.

Wir hatten zur Charakterisierung der Alkohole die farbigen Derivate gewählt, in der Hoffnung, sie leicht durch Chromatographieren reinigen zu können. Es zeigte sich aber, daß die Nitro-azobenzol-carbonsäureester des Nerols und Geraniols nicht trennbar sind; eine Mischung aus ihnen im Verhältnis 1:1, an Silicagel adsorbiert, wandert beim Eluieren als schmales Band mit gleicher Geschwindigkeit. An Aluminiumoxyd nach BROCKMANN erzielt man ebenfalls keine Auftrennung, außerdem werden die Ester zu einem beträchtlichen Anteil gespalten.

Zur Sicherung der Ergebnisse haben wir aus beiden Alkoholen noch die bekannten Tetrabromide¹⁷⁾ dargestellt, deren Schmelzpunkte entgegengesetzt und weit auseinander liegen. Das Tetrabromid des Nerols — aus der *cis*-Geraniumsäure — war ohne Schwierigkeit kristallin zu erhalten, sein Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkristallisieren bei 120–121°. Im Gegensatz dazu schmolz das Tetrabromid des Geraniols — aus der *trans*-Geraniumsäure — bei 69–70°; wie schon in der Literatur beschrieben, zeigt dieses Derivat wenig Neigung zur Kristallisation.

Die IR-Spektren des synthetischen Nerols und Geraniols sind in ihrem gesamten Verlauf völlig identisch¹⁵⁾. Im vorliegenden Fall versagen die sonst so außerordentlich empfindlichen optischen Methoden. Es ist schon länger bekannt, daß auch die Raman-Spektren der beiden Alkohole keine Unterscheidung zulassen¹⁸⁾.

Das chemische Verhalten der Reduktionsprodukte beweist jedoch eindeutig, daß in der Säure mit dem *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz vom Schmp. 135° die reine *cis*-Geraniumsäure (IV) vorliegt.

¹⁵⁾ Die Abbild. der IR-Spektren werden in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht. Herrn Dr. P. HARTMANN von den Farbwerken Hoechst danken wir sehr für die Aufnahmen der Spektren.

¹⁶⁾ E. HECKER, Chem. Ber. **88**, 1666 [1955].

¹⁷⁾ H. v. SODEN und W. TREFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 911 [1906].

¹⁸⁾ G. DUPONT, V. DESREUX und R. DULOU, Bull. Soc. chim. France, Documentat. **4**, 2016 [1937].

Es ist auffallend, daß bei unseren Versuchen aus dem Hydroxyester XVI nach der Wasserabspaltung nur der *cis*-Geraniumsäureester neben den Estern der Isogeraniumsäuren gebildet wird; die Komponenten stehen etwa im Verhältnis 1:1. Wir fanden keinerlei Hinweis dafür, daß im Gemisch auch *trans*-Geraniumsäureester vorliege*). Unsere Ergebnisse weichen also von denen der russischen Autoren ab^{13,19)}. Die Ursache mag darin liegen, daß wir die Bedingungen bei der Wasserabspaltung geändert haben.

Die Cyclisierung der *cis*- und der *trans*-Geraniumsäure wurde nach der Vorschrift von K. BERNHAUER und R. FORSTER^{5b)} mit Ameisensäure unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure durchgeführt. Aus beiden Ansätzen scheidet sich α -Cyclogeraniumsäure (XIII) kristallin ab; sie schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 105 bis 106°. Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge nach den Angaben von H. SCHINZ⁶⁾ lassen sich die restlichen Anteile der α -Cyclosäure, vermischt mit etwas β -Cyclogeraniumsäure (XIV) abtrennen. Die Ausbeute an kristallisierten Cyclogeraniumsäuren erreicht bei beiden Ansätzen 90 % d. Th. Veresterbare Allo-cyclogeraniumsäure (XV) ist nur in geringer Menge nachweisbar.

Da weder die *cis*- noch die *trans*-Geraniumsäure nach ihrer Herstellung Isogeraniumsäuren enthalten kann, ist anzunehmen, daß beim Ringschluß ein Proton vorübergehend an die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 angelagert wird. Bei der Rückspaltung dürfte etwas Isogeraniumsäure (V) entstehen, aus der dann die Allo-cyclosäure hervorgeht.

cis- und *trans*-Geraniumsäure verhalten sich bei der Cyclisierung völlig gleichartig — es muß daher die Annahme aufgegeben werden, daß *cis*-Strukturen zur Bildung der Allo-cyclosäuren beitragen.

Nach diesem Ergebnis wird man mit großer Sicherheit vermuten können, daß Unterschiede in der räumlichen Anordnung auch bei Isopren-Kohlenwasserstoffen, wie sie eingangs genannt wurden, ohne Einfluß auf den Verlauf der Cyclisierung sind.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE**)

trans-Geraniumsäure (III): 27 g gereinigtes Geraniol (VIII) (Sdp.₉ 110°, n_D^{20} 1.4768) werden mit 150 g aktivem Mangandioxyd in 500 ccm Petroläther (Sdp. 30–60°) 15 Stdn. geschüttelt. Nach Abzentrifugieren und Auswaschen des Rückstands wird das Lösungsmittel abgedampft und das rohe Citral (22.3 g) nach der Vorschrift von BERNHAUER und FORSTER^{5b)} mit Silbernitrat in alkalischer Lösung oxydiert. Nach Abtrennung von Neutralteilen (Spuren) reinigt man die Säure III durch Destillation: Sdp._{0,03} 85–87°; n_D^{20} 1.4890. Die Ausb. liegt bei 17.5–20.5 g (60–70 % d. Th.).

S-Benzyl-isothiuroniumsatz¹²⁾: Aus 0.5 g III werden 0.97 g Rohprodukt erhalten; es schmilzt nach Auswaschen mit Äther bei 142–143° und nach Umkristallisieren aus 50-proz.

*) Wir danken den Herren cand. chem. H. HAENDLER und V. NICKELS für die Mitarbeit bei der Wiederholung der Versuche.

¹⁹⁾ G. I. SAMOCHVALOV, M. A. MIROPOL'SKAYA und N. A. PREOBRAZHENSKII, J. allg. Chem. (russ.) 26, 2793 [1956]; vgl. C. A. 51, 7730 g [1957].

***) Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach, ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Äthanol bei 143°. Durch Zerlegung des Salzes mit verd. Salzsäure wird die freie Säure isoliert. Die reine *trans*-Geraniumsäure destilliert bei einer Badtemp. von 90°/0.1 Torr; n_D^{20} 1.4891.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.29 H 9.43

UV-Absorptionsspektrum: λ 220 m μ , log ϵ 4.12; λ 275 m μ , log ϵ 1.65 (Methanol).

cis-Geraniumsäure (IV):

a) *Geraniumsäure-äthylester aus Methylheptenon:* 51.6 g *Methylheptenon* (Sdp.₁₀ 58–60°, n_D^{20} 1.4409) werden mit 80 g *Bromessigsäure-äthylester* und 32 g Zinkwolle in 250 ccm absol. Äther umgesetzt. Man erhält 78.5 g (89 % d. Th.) rohen Hydroxyester XVI, der, in 300 ccm absol. Pyridin gelöst, innerhalb von 3 Stdn. unter Rühren mit einer Mischung von 30 ccm Phosphoroxchlorid und 80 ccm absol. Pyridin versetzt wird. Man rührt 14 Stdn. bei Raumtemp. und arbeitet dann auf. Der rohe ungesätt. Ester (69.5 g) wird 2 mal fraktioniert: Sdp.₁₀ 112–116°, n_D^{20} 1.4638; Ausb. 48.5 g (60 % d. Th.).

b) *Reduktion des ungesätt. Esters:* 48 g des unter a) gewonnenen *Esters* werden mit 12.6 g Lithiumaluminiumhydrid in 650 ccm absol. Äther in der üblichen Weise reduziert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (39 g) wird destilliert: Sdp.₁₀ 100–110°, n_D^{20} 1.4722–1.4746; Ausb. 34.3 g (91 % d. Th.).

IR-Absorptionsspektrum: 890, 1642 cm⁻¹ (s, m) (RRC=CH₂); 829, 1669 cm⁻¹ (s, m) (RRC=CHR); 1044 cm⁻¹ (s) (–CH₂OH und 1000 cm⁻¹ (s) (–CH₂OH mit allylständiger OH-Gruppe).

c) *Oxydation der ungesätt. Alkohole:* 28 g des vorstehenden Gemisches isomerer Alkohole werden mit 150 g aktivem Mangandioxyd wie oben beschrieben oxydiert. Man erhält 25 g Rohprodukt, das mit Silbernitrat in alkalischer Lösung weiteroxydiert wird. Nach der Aufarbeitung werden 10.1 g saure und 12.6 g neutrale Anteile gefunden.

Die bei der Oxydation erhaltene Säure wird bei einer Badtemp. von 95°/0.02 Torr destilliert (n_D^{20} 1.4880); Ausb. 9.4–12.5 g (30–40 % d. Th.).

S-Benzyl-isothiuroniumsalz: 0.5 g Säure geben 0.96 g Rohprodukt vom Schmp. 133–135°. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan schmilzt die Verbindung konstant bei 135°.

$C_{18}H_{26}N_2O_2S$ (334.4) Ber. C 64.56 H 7.84 N 8.38 Gef. C 64.53 H 7.73 N 8.44

cis-Geraniumsäure: Aus 15.4 g *S-Benzyl-isothiuroniumsalz* vom Schmp. 135° wird die freie Säure isoliert und bei 90°/0.1 Torr destilliert, n_D^{20} 1.4869; Ausb. 6.9 g (87 % d. Th.).

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.20 H 9.50

UV-Absorptionsspektrum: λ 220 m μ , log ϵ 4.08; λ 275 m μ , log ϵ 1.86 (Methanol).

Isogeraniol: Der bei der Oxydation isolierte neutrale Anteil siedet bei 102–106°/10 Torr; n_D^{20} 1.4705–1.4708.

IR-Absorptionsspektrum: 890, 1639 cm⁻¹ (s, s) (RRC=CH₂); 828, 1667 cm⁻¹ (s, s) (RRC=CHR); 1044 cm⁻¹ (s) (–CH₂OH).

4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester: Aus dem rohen Ester wird nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 30–60°) als Hauptprodukt ein Derivat mit dem Schmp. 86.5–87° erhalten (λ_{max} 330 m μ , log ϵ 4.51 in Hexan).

Geraniol (VIII) (aus trans-Geraniumsäure (III)): 4 g *trans*-Geraniumsäure werden mit 1.36 g Lithiumaluminiumhydrid in absol. Äther in der üblichen Weise reduziert und aufgearbeitet. Der Alkohol wird bei 120° (Badtemp.)/9 Torr destilliert, n_D^{20} 1.4744; Ausb. 3.05 g (83 % d. Th.).

4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester: Schmp. 104–104.5° (aus Petroläther (Sdp. 30 bis 60°)), (Lit.¹⁶): Schmp. 107–109°; λ_{max} 330 m μ , log ϵ 4.50 in Hexan.

Tetrabromid: Schmp. 69–70° (aus wenig Äther und Petroläther (Sdp. 30–60°)) (Lit.¹⁷): Schmp. 71°).

Nerol (IX) (aus cis-Geraniumsäure (IV)): 4 g *cis*-Geraniumsäure werden wie oben beschrieben reduziert. Der Alkohol wird bei 120° (Badtemp.)/9 Torr destilliert, n_D^{20} 1.4739; Ausb. 2.94 g (80.5 % d. Th.).

4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester: Schmp. 96.5–97° (aus Petroläther (Sdp. 30 bis 60°)) (Lit.¹⁶): Schmp. 90–91.5°; λ_{\max} 330m μ , $\log \epsilon$ 4.46 in Hexan. Die Mischprobe des Nerol- und Geraniolderivats (1:1) schmilzt bei 100–100.5°.

Tetrabromid: Schmp. 120–121° (aus Essigester/Petroläther) (Lit.¹⁷): Schmp. 118–119°.

Cyclisierung der cis-Geraniumsäure (IV)^{5b,6}): In 8.6 g eisgekühlte *cis*-Geraniumsäure wird unter Rühren eine Mischung von 100-proz. Ameisensäure mit 11 Gew.-% konz. Schwefelsäure (12.9 g) langsam eingetropt. Man läßt 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt die abgeschiedene α -Cyclogeraniumsäure (XIII) ab und kristallisiert einmal aus 75-proz. Äthanol um, Schmp. 105–106°.

Die Mutterlauge wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, durch Schütteln mit Äther von neutralen Anteilen befreit und mit verd. Schwefelsäure bis p_H 4 angesäuert. Man schüttelt erneut mit Äther aus und erhält nach Abdampfen des Lösungsmittels eine ölige Säure, die mit *Methanol* und 4 Vol.-% konz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht wird. Nach der Aufarbeitung werden aus dem neutralen Anteil 0.21 g *Allo-cyclogeraniumsäure-methylester* und aus dem sauren Anteil eine ölige Säure isoliert, die nach der Destillation krist. erstarrt, Schmp. 103–105°. Die Gesamtausb. an krist. Cyclogeraniumsäure beträgt 7.96 g (90 % d. Th.).

Zum Vergleich wurden 10 g *trans*-Geraniumsäure (III) unter den gleichen Bedingungen cyclisiert; dabei wurden 8.97 g (90 % d. Th.) krist. *Cyclogeraniumsäure* und 0.19 g *Allo-cyclogeraniumsäure-methylester* isoliert.

ALBERT MONDON und GERNOT TEEGE*)

Notiz zur Cyclisierung der Geranylessigsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 19. Februar 1958)

Durch Cyclisierung der Geranylessigsäure werden die beiden stereoisomeren bicyclischen δ -Lactone gewonnen.

Eine kurze Veröffentlichung von G. OHLOFF und G. SCHADE¹⁾ gibt Anlaß, über unsere Ergebnisse bei der Cyclisierung der Geranylessigsäure (I) zu berichten.

Vor einigen Jahren beschrieben G. STORK und A. W. BURGSTAHLER²⁾ ein öliges, gesättigtes δ -Lacton (II), das sie aus Geranylessigsäure (I) durch Behandlung mit einem Gemisch von Ameisensäure/Schwefelsäure bei 0° in mäßiger Ausbeute erhalten

*) Auszug aus der Dissertat. G. TEEGE, Univ. Kiel 1957.

1) *Angew. Chem.* **70**, 24 [1958]. 2) *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5068 [1955].