

Mitteilung aus der biochemischen Abteilung des Chemischen
Laboratoriums der Deutschen Universität in Prag

Über die Cyclisierung der Geraniumsäure

Von **Konrad Bernhauer** und **Rudolf Forster**

(Eingegangen am 8. Oktober 1936)

Nach Tiemann und Semmler¹⁾ erhält man bei der Cyclisierung der Geraniumsäure durch mehrtägiges Digerieren derselben mit 65—70%iger Schwefelsäure unter 0° vornehmlich α -Cyclogeraniumsäure; ein Teil der Geraniumsäure bleibt unverändert und ferner entsteht auch etwas β -Cyclogeraniumsäure und Oxydihydrogeraniumsäure. Die Ausbeute läßt bei diesem Verfahren sehr zu wünschen übrig. So erhielten Kuhn und Wendt²⁾ nach dieser Methode aus 150 g Geraniumsäure 58 g an reiner α -Cyclogeraniumsäure. Wenn man nach Tiemann und Schmidt³⁾ die Geraniumsäure unter 0° in 4 Teile konz. Schwefelsäure einträgt, die Mischung langsam auf 50° erwärmt und dann in Wasser gießt, so entsteht mehr β -Cyclogeraniumsäure, ohne daß es jedoch gelang, dieselbe aus dem Reaktionsprodukt in krystallisiertem Zustand zu isolieren. Nach Haarmann und Reimer⁴⁾ kann statt Schwefelsäure auch Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure verwendet werden, doch ergab Schwefelsäure stets die beste Ausbeute.

Da wir größere Mengen α -Cyclogeraniumsäure benötigten, studierten wir vor einigen Jahren die Cyclisierung der Geraniumsäure und arbeiteten dabei ein auf der Einwirkung von Ameisensäure oder Eisessig mit etwas konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze basierendes Verfahren zur Darstellung der α -Cyclogeraniumsäure aus, bei dem man in kurzer Zeit Ausbeuten

¹⁾ Ber. **26**, 2725 (1893); **31**, 882 (1898); **33**, 3710 (1900).

²⁾ Ber. **69**, 1553 (1936).

³⁾ Ber. **33**, 3710 (1900).

⁴⁾ D.R.P. 75062.

von 70—80% erhält (in kleinen Versuchen gelang sogar eine fast quantitative Umwandlung).

Zur Darstellung der Geraniumsäure oxydierten wir Citral mit Silberoxyd und erhielten Ausbeuten von rund 70% d. Th. Tiemann und Semmler¹⁾ oxydierten Citral mittels Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung; die genannten Autoren gaben jedoch später an, daß dieses Verfahren zur Darstellung größerer Mengen Geraniumsäure nicht geeignet sei und empfahlen den Weg über das Citraloxim²⁾. Die von uns angegebene Arbeitsweise kann jedoch für die Darstellung der Geraniumsäure durchaus empfohlen werden, da dieselbe wegen der leichten Regenerierbarkeit des Silbers wesentlich billiger ist als der Weg über das Citraloxim.

Wir versuchten auch, in ähnlicher Weise wie Kuhn und Wendt (a. a. O.) von der α -Cyclogeraniumsäure über das Dibromid und Abspaltung von Bromwasserstoff zur Dehydrogeraniumsäure zu gelangen³⁾, doch verliefen diese Versuche gleichfalls negativ.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Geraniumsäure. 40 g Citral (frisch destilliert) werden mit einer Mischung von 90 g Silberoxyd in 200 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol vermengt und dann innerhalb 2 Stunden eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser in kleinen Portionen unter guter Kühlung zugesetzt, da starke Erwärmung auftritt. Nach beendetem Zusatz wird noch etwa 2 1/2 Tage auf der Schüttelmaschine behandelt. Vom abgeschiedenen Silber wird abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene hellbraune Öl in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mit wenig Natriumcarbonatlösung von Schwefelsäurespuren befreit, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther entfernt. Bei der Vakuumdestillation geht nach einem geringen Vorlauf die Geraniumsäure konstant bei 150—152° (14 mm) über. Ausbeute 30 bis 33 g, also rund 70% d. Th.

Vergleichende Versuche über die cyclisierende Wirkung verschiedener Säuren. Es wurden verschiedene Säuren sowie Säuregemische auf die Geraniumsäure bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Zeit einwirken gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei sich die α -Cyclogeraniumsäure

¹⁾ Ber. 23, 3556 (1890).

²⁾ Ber. 26, 2717 (1893).

³⁾ Dissertation R. Forster, Prag 1933.

krystallinisch abschied (oder nur ein Öl ausfiel, bei negativem Versuchsverlauf). Die feste Abscheidung wurde abgesaugt, getrocknet und gewogen (Ausbeute an Rohprodukt); nach der Reinigung wurde sodann die α -Cyclogeraniumsäure identifiziert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle wiedergegeben. Analog der Versuchsanordnung c und d sowie sodann auch unter Variation der Versuchsbedingungen wurden auch Versuche mit konz. Salzsäure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Arsensäure, Metaphosphorsäure und unterphosphoriger Säure durchgeführt, wobei jedoch keine Cyclisierung beobachtet werden konnte.

	Geraniumsäure g	Agenzien	Temp.	Dauer Std.	Rohausbeute an α -Cyclogeraniumsäure	
					g	%
a	5	10 g Ameisensäure	} im sieden- den Wasser- bad	6	4,23	84,6
b	5	12 g Eisessig + 0,55 ccm konz. H_2SO_4		6	4,1	82
c	2	0,4 ccm H_3PO_4 (d 1,7)		6	1,5	30
d	2	5 g Eisessig + 0,4 ccm H_3PO_4 (d 1,7)		6	0	0
e	2	4 g Ameisensäure + 0,2 ccm konz. H_2SO_4		Raumtemp.	24	1,98

Darstellung der α -Cyclogeraniumsäure. 28 g Geraniumsäure wurden unter Rückflußkühlung mit 56 g Ameisensäure 6 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach etwa 24-stündigem Stehen hatten sich 19 g α -Cyclogeraniumsäure abgeschieden. Die nach dem Absaugen erhaltene Mutterlauge wurde noch 2 Stunden in gleicher Weise erhitzt: beim Stehen trat dann keine weitere Abscheidung ein. Es wurde nun mit 150 ccm Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl in gleichen Teilen Äther-Petroläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt. Im Ätherextrakt verblieben 1,5 g eines dunklen Öles von pfefferminzartigem Geruch (wahrscheinlich Cyclogeraniolen). Der wäßrige Anteil wurde angesäuert, das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen; es verblieben nach dem Entfernen des Äthers 5,7 g saure Bestandteile, aus denen weitere 2 g Cyclogeraniumsäure auskrystallisierten. Die Gesamtausbeute betrug daher 21 g (70 %). Aus Petroläther (60—80°) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, Schmp. 106°¹⁾.

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn R. Hofmann durchgeführt.

In einem anderen Versuch wurde folgendermaßen vorgegangen: 20 g Geraniumsäure und 40 g Ameisensäure 6 Stunden wie oben behandelt. Aus einer geeigneten Vakuumdestillationsapparatur wurde sodann zunächst die Ameisensäure im Vakuum abdestilliert und gleich anschließend die Cyclogeraniumsäure, die in der gekühlten Vorlage sofort kristallinisch erstarrt. Sdp.₁₂ 139°. Ausbeute 16,8 g (84%). Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 106°.

Wenn die Ameisensäure unter gewöhnlichem Druck abdestilliert wird, so findet Decarboxylierung der α -Cyclogeraniumsäure unter Bildung von α -Cyclogeraniolen statt. Das Destillat wurde mit verdünnter Lauge und Äther ausgeschüttelt und der ätherlösliche Anteil destilliert. Sdp. 138—141°. Der nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten rohen α -Cyclogeraniumsäure haftet auch stets der pfefferminzartige Geruch des Cyclogeraniolens an.