

224. Veilchenriechstoffe.

36. Mitteilung¹⁾.

Herstellung des Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylesters und des Dehydro- γ -cyclogeraniols

von K. Seitz, G. Büchi und O. Jeger.

(29. VIII. 50.)

In der 21. Mitteilung dieser Reihe²⁾ berichteten wir über die Reduktion von Isophoroncarbonsäure-äthylester (I) nach *Meerwein-Ponndorf*. Dabei erhielten wir einen Oxy-ester $C_{12}H_{20}O_3$, aus dem sich durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd ein doppelt ungesättigter Ester $C_{12}H_{18}O_2$ herstellen liess. Bei der energischen Verseifung dieses Präparates mit 20-proz. Kalilauge in *n*-Butanol entstand eine doppelt ungesättigte, bei 111° scharf schmelzende Säure $C_{10}H_{14}O_2$, die bei der erschöpfenden Hydrierung mit Platin-Katalysator in Eisessig die cis-Dihydro-cyclogeraniumsäure (IX) und bei der partiellen Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in alkoholischer Lösung die α -Cyclogeraniumsäure (X) lieferte. Die Lage der Doppelbindungen von $C_{10}H_{14}O_2$ wurde durch Oxydationsversuche zu ermitteln versucht. Beim Abbau mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure entstand in sehr guter Ausbeute die asym.-Dimethylbernsteinsäure und bei der Ozonisation in Eisessig-Lösung die Mesitonsäure (XI). An Hand dieser Ergebnisse wurde früher für die Säure $C_{10}H_{14}O_2$ die Konstitution einer Dehydro- α -cyclogeraniumsäure (VII) vorgeschlagen. Gegen eine solche Annahme sprechen aber das UV.- und das IR.-Absorptionsspektrum von $C_{10}H_{14}O_2$. Im UV. zeigt das Präparat zwei Absorptionsmaxima bei 270 und 232 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,8$ bzw. 4,15 (Fig. A, Kurve 1)³⁾, während für die reine Dehydro- α -cyclogeraniumsäure nur ein einziges Absorptionsmaximum bei ca. 260–270 $m\mu$ zu erwarten ist⁴⁾. Aus dem IR.-Absorptionsspektrum⁵⁾ (Fig. B, Kurve 1) geht ferner deutlich die Anwesenheit einer semicyclischen Methylen-Gruppe hervor [starke δ (CH)-Bande bei 890 cm^{-1}]. Wir haben deshalb in Betracht gezogen, dass die

¹⁾ 35. Mitt. Helv. **32**, 2560 (1949).

²⁾ O. Jeger & G. Büchi, Helv. **31**, 134 (1948).

³⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

⁴⁾ Für Cyclohexadien wurde ein Maximum von 260 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,55$ (in Äther) gefunden; K. Dimroth, Z. angew. Ch. **52**, 545 (1939).

⁵⁾ Herrn Dr. Hs. H. Günthard danken wir bestens für die Aufnahme und Diskussion der IR.-Absorptionsspektren, die auf einem *Baird*-,double beam“-Spektrographen aufgenommen worden sind.

bei 111° scharf schmelzende Säure keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemisch von Dehydro- α -cyclogeraniumsäure (VII) und Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure (IV) darstellt. Das langwellige Absorptionsmaximum im UV. bei 270 m μ rührt dabei von den beiden konjugierten Doppelbindungen des α -Isomeren her; das kurzwellige Maximum bei 232 m μ kann man dagegen auf die beiden konjugierten Doppelbindungen der Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure zurückführen. Die Entstehung der letzteren Verbindung wäre z. B. einer Allylumlagerung des Isophorolcarbonsäure-äthylesters (II) zu XII und anschließender Wasserabspaltung zuzuschreiben.

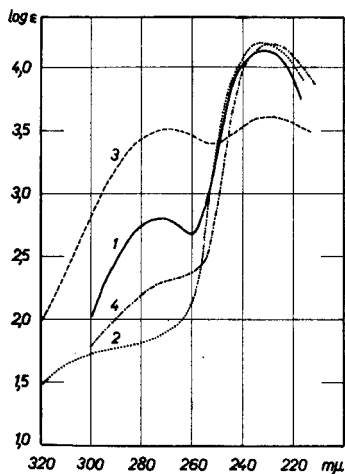
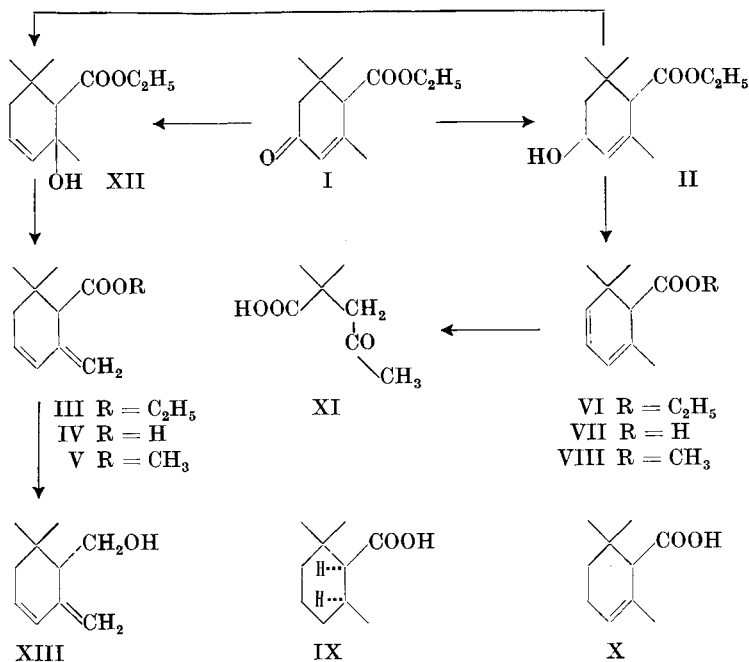


Fig. A.

- Kurve 1: Präparat $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 111°
 Kurve 2: Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V)
 Kurve 3: Gemisch von V und VIII aus der Destillation
 Kurve 4: Dehydro- γ -cyclogeraniol (XIII)

Zur endgültigen Abklärung des Sachverhaltes haben wir die Untersuchung des Präparates $C_{10}H_{14}O_2$ erneut aufgenommen. Durch Umkristallisieren oder Sublimieren ist es uns nicht gelungen, die Säure vom Smp. 111° in ihre Komponenten zu zerlegen. Dagegen war es möglich, durch fraktionierte Destillation des Methylester-gemisches in einer *Craig*-Mikrokolonne den höher siedenden Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V) in reiner Form zu gewinnen, der im UV. nur noch ein einziges Absorptionsmaximum bei 232 m μ , $\log \epsilon = 4,2$ (Fig. A, Kurve 2) aufweist. Das α -Isomere wurde in reiner Form noch nicht gewonnen, konnte aber in den tiefer siedenden Fraktionen stark angereichert werden (UV.-Absorptionsspektrum Fig. A, Kurve 3). Im IR.-Absorptionsspektrum des reinen Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylesters (Fig. B, Kurve 2) tritt die für eine semi-cyclische Doppelbindung charakteristische δ (CH)-Bande bei 890 cm^{-1}

stark in Erscheinung, ferner liegt an Hand dieses Spektrums ein System konjugierter C=C-Doppelbindungen vor, das zur Carbo-methoxygruppe nicht konjugiert ist. Das Bandensystem für die Gruppierung $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (1647 cm^{-1} , mittel und 1622 cm^{-1} , mittel) entspricht genau demjenigen der Butadienverbindungen.



Bei der Verseifung des reinen γ -Esters (V) mit 20-proz. Kalilauge in n-Butanol entstand wiederum das ursprüngliche, bei 111° schmelzende Gemisch der Säuren IV und VII.

Schliesslich haben wir den Dehydro- γ -cyclogeraniumsäuremethylester (V) mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung reduziert und auf diesem Wege den doppelt ungesättigten Alkohol Dehydro- γ -cyclogeraniol (XIII) erhalten, der einen fencholartigen Geruch aufweist¹⁾. Im UV. zeigt dieses Präparat ein einziges Absorptionsmaximum bei $230\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ (Fig. A, Kurve 4). Das IR.-Absorptionsspektrum dieser Verbindung ist in Fig. B, Kurve 3, abgebildet.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ Herrn Dr. M. Stoll von der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, danken wir bestens für diese Mitteilung.

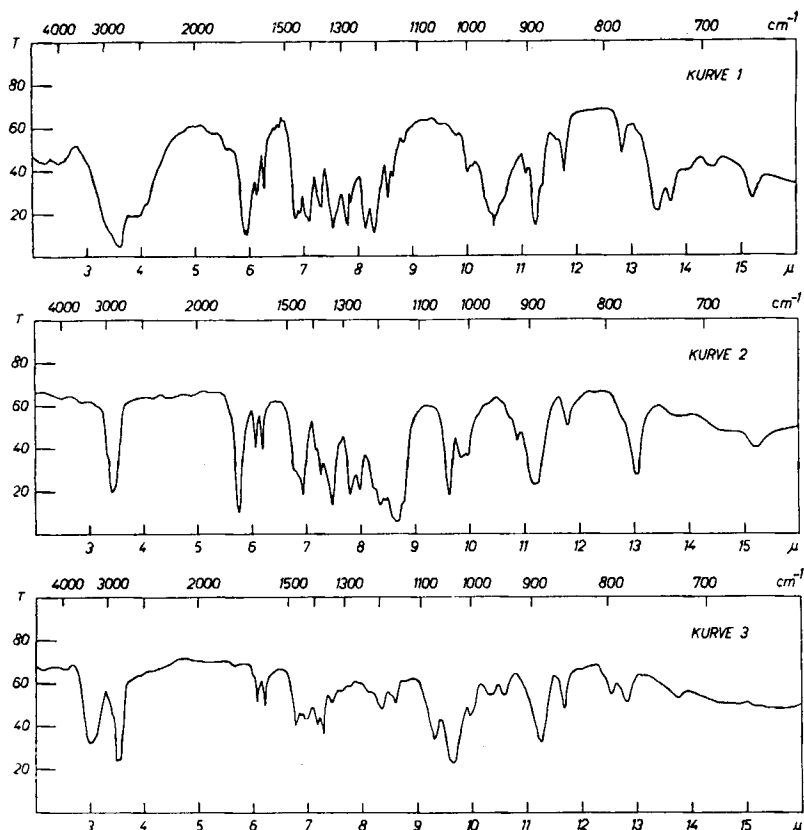


Fig. B.

Kurve 1: Präparat $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 111° Kurve 2: Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V)Kurve 3: Dehydro- γ -cyclogeraniol (XIII)

Experimenteller Teil¹⁾.

Fraktionierung des Gemisches der Methylester V und VIII.

1 g der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 110 – 111° wurde in 50 cm^3 Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan verestert. Das Methylestergemisch wurde zunächst am Wasserstrahlvakuum aus einem kleinen *Hickman*-Kolben destilliert. Das zwischen 96 – 105° (Badtemperatur) übergehende Destillat — 930 mg einer farblosen Flüssigkeit — wurde anschliessend in einer *Craig*-Mikrokolonne von 10 cm Länge und ca. 10 theoretischen Böden bei 11 mm Hg destilliert. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug ca. 100 mg/Std. Die Badtemperatur wurde im Laufe der Destillation von 97° auf 103° erhöht, währenddem die Manteltemperatur von 57° auf 60° anstieg. Der Verlauf der Fraktionierung wurde verfolgt, indem von jeder einzelnen Fraktion der Brechungs-exponent mit einem *Leitz-Jelley*-Mikrorefraktometer bestimmt wurde (vgl. Fig. C).

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer am Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt.

Durch nochmalige Fraktionierung der vereinigten Fraktionen 8–13 wurde der höher siedende Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V) in reiner Form erhalten.

3,908 mg Subst. gaben 10,483 mg CO₂ und 3,089 mg H₂O
 $C_{11}H_{16}O_2$ Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,20 H 8,84%
 $d_4^{21} = 0,9903$; $n_D^{21} = 1,4862$; M_D Ber. 51,52 Gef. 52,27

UV.-Absorptionsspektrum: Fig. A, Kurve 2.

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. B, Kurve 2.

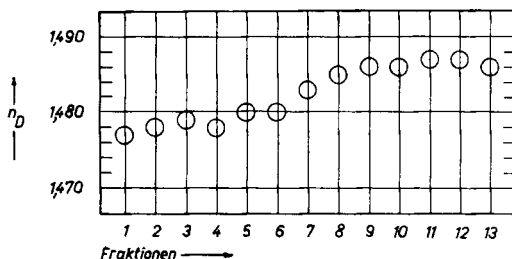


Fig. C.

Aus den Fraktionen 1–6 konnte auch bei wiederholter Fraktionierung kein reiner Dehydro- α -cyclogeraniumsäure-methylester (VIII) isoliert werden. Selbst die Spitzenfraktionen waren stets schon mit dem höhersiedenden γ -Isomeren verunreinigt. Die an Dehydro- α -cyclogeraniumsäure-methylester reichste Fraktion besass folgende Daten:

Absorptionsspektrum im UV.: (Fig. A, Kurve 3)

$\lambda_{\max} = 270 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,5$ $\lambda_{\max} = 232 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,6$ $n_D^{21} = 1,475$

Verseifung von Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V).

46 mg reiner Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V) wurden mit 200 mg Kalilauge in 1,5 cm³ n-Butanol über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand im Hochvakuum aus einem Glasrohr destilliert. Zwischen 60–80° ging ein farbloses Öl über, das spontan zu kristallisieren begann. Die winzigen Stäbchen wurden aus Methanol-Wasser umkristallisiert und anschliessend sublimiert. Die Verbindung schmolz bei 110–115° und gab mit dem ursprünglichen Gemisch der Säuren IV und VII vom Smp. 110–111° keine Schmelzpunktniedrigung.

Absorptionsspektrum im UV.: $\lambda_{\max} = 270 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,1$

$\lambda_{\max} = 232 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$

Herstellung von Dehydro- γ -cyclogeraniol (XIII).

380 mg Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V) wurden in 75 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 400 mg Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde während 15 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die übliche Aufarbeitung erfolgte unter Zusatz von Eis, worauf das Reaktionsprodukt aus einem Kragenkölbchen am Wasserstrahlvakuum destilliert wurde. Von der zwischen 110–116° übergehenden Hauptfraktion wurde eine kleine Probe analysiert.

3,681 mg Subst. gaben 10,599 mg CO₂ und 3,513 mg H₂O
 $C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,58 H 10,68%
 $d_4^{21} = 0,9529$; $n_D^{21} = 1,5042$; M_D Ber. 46,77 Gef. 47,32

UV.-Absorptionsspektrum: Fig. A, Kurve 4.

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. B, Kurve 3.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass in der von *O. Jeger & G. Büchi* (l. c.) beschriebenen, aus Isophoronsäure-äthylester (I) zugänglichen Säure $C_{10}H_{14}O_2$ nicht die Dehydro- α -cyclogeraniumsäure (VII), sondern ein Gemisch von VII und der isomeren Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure (IV) vorliegt. Durch fraktionierte Destillation des Gemisches der entsprechenden Methylester liess sich der Dehydro- γ -cyclogeraniumsäure-methylester (V) in reiner Form gewinnen.

2. Durch Reduktion von V mit Lithiumaluminiumhydrid wurde das Dehydro- γ -cyclogeraniol (XIII) hergestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

225. Über die Konstitution des Eleutherins¹⁾.

(Inhaltstoffe aus *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. III)

von **H. Schmid, A. Ebnöther** und **Th. M. Meijer**.

(30. VIII. 50.)

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Isolierung und Konstitutionsaufklärung des Naphtalides Eleutherol aus den Knollen von *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. (Iridaceae)²⁾. Aus den nach der Abtrennung des Eleutherols anfallenden Mutterlaugen konnten jetzt zwei neue, gelb gefärbte Körper gewonnen werden, für die wir die Namen Eleutherin und Isoeleutherin vorschlagen möchten. Die vorliegende Arbeit behandelt die Konstitutionsermittlung des Eleutherins.

Anlässlich der Aufarbeitung der Knollen stellten wir fest, dass sich zwischen ihren Blättern, besonders an der unteren Seite, eine gelbe, teilweise kristalline Abscheidung vorfindet, die mit konz. Schwefelsäure eine rote Farbreaktion gibt und die — wie aus dem Absorptionsspektrum Figur 1 hervorgeht — aus einem Gemenge von Eleutherin und Eleutherol besteht. Ob dieser Ablagerung eine tiefere Bedeutung zukommt, können wir von hier aus nicht entscheiden. Erwähnt sei noch, dass der Gehalt der Knollen an Eleutherin etwa 4⁰/₁₀₀ beträgt.

Eleutherin (I) kristallisiert in schönen gelben Stäbchen vom Smp. 175⁰ und ist optisch aktiv: $[\alpha]_D = +346^0$ (Chloroform). Die Verbindung

¹⁾ Teil eines vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 11. Mai 1950 gehaltenen Vortrages.

²⁾ *H. Schmid, Th. M. Meijer & A. Ebnöther, Helv. 33, 595 (1950).*