

Zusammenfassung.

Der Anwendungsbereich des „modifizierten Chromsäure-Abbaus“ zur Ermittlung entstandener, mit Wasserdampf flüchtiger, aliphatischer Carbonsäuren wurde durch Oxydation zahlreicher Verbindungen mit unverzweigter und verzweigter Kohlenstoffkette weiter abgegrenzt und zur Aufklärung der Konstitution des Capsanthins angewandt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

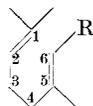
154. Der Einfluss der Substituenten auf die Cyclisation der Terpene

von R. Helg, F. Zobrist, A. Lauchenauer, K. Brack, A. Caliezi, D. Stauffacher, E. Zweifel und H. Schinz.

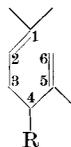
(9. VI. 56.)

In den letzten Jahren haben wir eine Reihe von säurekatalysierten Cyclisationen bei Terpenen und terpenartigen Verbindungen ausgeführt. Der Hauptzweck dieser Untersuchungen war die Auffindung der bei diesen Reaktionen wirkenden Gesetzmässigkeiten. Im folgenden teilen wir eine Anzahl weiterer Beobachtungen aus diesem Gebiet mit, welche z. T. bis auf 10 Jahre zurückreichen und eine Ergänzung zu den frühern Publikationen¹⁾ bilden.

Die echten Monoterpenverbindungen sind 1,5-Diene, die am C-Atom 1 ausnahmslos eine geminale Dimethyl- und am C-Atom 5 eine Methylgruppe tragen. Es interessierte uns der Einfluss dieser Substituenten auf die Ringbildung. Wir prüften deshalb das Verhalten einer Reihe von Modellschubstanzen, bei denen diese Substituenten ganz oder teilweise fehlten.



1,5-Dien der Geranylreihe



R 1,5-Dien der Lavandulylreihe

In der Geranylreihe wählten wir für unsere Versuche Ketone von der Art des Pseudojonons, d. h. die Kondensationsprodukte der Dienaldehyde mit Aceton, sowie Diensäuren. Der Butenonrest bzw. die Carboxylgruppe (im Schema mit R bezeichnet) befindet sich in diesem

¹⁾ H. Schinz und Mitarb., Helv. **32**, 1192, 1564, 2556 (1949); **33**, 171, 1035, 1040, 1129, 1313 (1950); **34**, 265, 722, 879, 1176, 1508, 2329 (1951); **35**, 1066, 1230, 1637, 1649, 2008, 2395, 2401, 2406 (1952); **36**, 161, 1862, 1877 (1953); **37**, 957, 964, 1779, 1791, 2196, 2200 (1954).

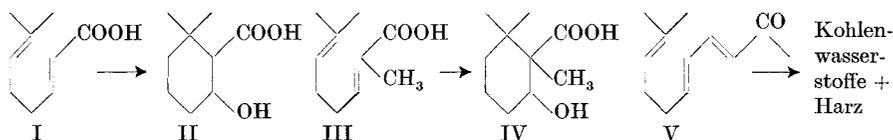
Fall am C-Atom 6. In der Lavandulylreihe fanden wir dagegen die Alkohole besonders geeignet. Hier ist die funktionelle Gruppe mit dem C-Atom 4 verbunden.

Die Cyclisationen dieser einzelnen Stoffgruppen wurden unter Bedingungen ausgeführt, wie sie sich bei den entsprechenden echten Terpenverbindungen besonders bewährt hatten, nämlich: a) Ketone vom Typ des Pseudojonons mit 85-proz. Phosphorsäure bei 25–30° während 30 Min.²⁾; b) Säuren vom Typ der Geraniumsäure und die entsprechenden Ester mit einem Gemisch von Ameisensäure und 6 Vol.-% konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur während 12 Stunden³⁾; c) Alkohole vom Lavandulyltyp und ihre Ester mit Ameisensäure bei 100° während 20–30 Min.⁴⁾.

Nur in Fällen, wo unter diesen Standardbedingungen keine Reaktion eintrat, verschärfte man bisweilen die Methode.

A. Einfluss der Methylgruppe am C-Atom 5 der 1,5-Diene.

Es wurde schon früher mitgeteilt, dass das Fehlen der Methylgruppe am C-Atom 5 der 1,5-Diene – in der Geranylreihe in β -Stellung zum Rest R – die Cyclisation nicht verhindert. Man erhält dann aber unter den üblichen Bedingungen nicht einfach die cyclischen Mono-ene, sondern deren Hydrate, d. h. gesättigte Hydroxyverbindungen. So ging die 7-Methyl-octadien-(2,6)-säure („Apogeraniumsäure“) (I) in die Hydroxysäure II⁵⁾, und die 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-säure (III) in die Hydroxysäure IV⁶⁾ über. Es besteht auch ein Unterschied in der Leichtigkeit des Ringschlusses gegenüber den normalen, an der betreffenden Stelle methylierten Terpenverbindungen. Bei der Diensäure I machte er sich unter den üblichen Bedingungen zwar noch nicht bemerkbar, wohl aber bei III, wo zur Erzielung einer guten Ausbeute Erhöhung der Temperatur nötig war⁷⁾.



Eine andere, analog gebaute Verbindung, das 10-Methyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) („Apo-pseudojonon“) (V)⁸⁾, erwies sich wegen

²⁾ H. Hibbert & L. T. Canon, J. Amer. chem. Soc. **46**, 119 (1924).

³⁾ K. Bernhauer & R. Forster, J. prakt. Chem. **147**, 199 (1936).

⁴⁾ J. P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schüppi, U. Steiner & H. Schinz, Helv. **32**, 1564 (1949).

⁵⁾ R. Helg & H. Schinz, Helv. **35**, 2406 (1952); G. Gamboni, H. Schinz & A. Eschenmoser, Helv. **37**, 964 (1954).

⁶⁾ H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz, Helv. **36**, 1877 (1953).

⁷⁾ Über das in β -Stellung methylierte Analogon von III, die α -Methyl-geraniumsäure, siehe H. R. Vogt & H. Schinz, Helv. **37**, 1779 (1954).

⁸⁾ L. Willmann & H. Schinz, Helv. **35**, 2401 (1952).

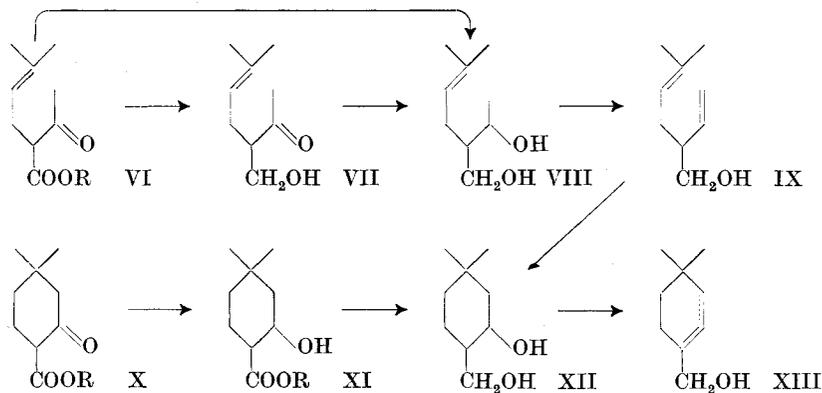
zu grosser Empfindlichkeit als ungeeignet zur Cyclisation. Es bildeten sich nur Kohlenwasserstoffe und Harze. Der Vergleich von V mit Pseudojonon zeigt, dass die isolierte Methylgruppe einen stabilisierenden Einfluss ausübt.

Nachstehend wird ein den Verbindungen I und III analoges Beispiel aus der Lavandulylreihe beschrieben.

6-Methyl-3-hydroxymethyl-heptadien-(1,5) („Apolavandulol“) (IX). Diese Verbindung gewann man ausgehend von α -Isopentenyl-acetessigester (VI)⁹. Letztern führte man auf zwei Arten ins Diol VIII über: a) durch Reduktion nach *Bouveault-Blanc* zum Ketol VII unter Blockierung der CO-Gruppe mittels Ketalisierung, und Weiterreduktion von VII nach *Meerwein-Ponndorf*; b) durch direkte Reduktion von VI mit LiAlH_4 .

Das Diacetat von VIII unterwarf man der Pyrolyse, wobei unter Abspaltung von Essigsäure das Monoacetat von IX in schlechter Ausbeute erhalten wurde. Die Verseifung ergab den freien Alkohol („Apolavandulol“) vom Sdp. $86-88^\circ$, 11 mm; Allophanat Smp. 94° . Das IR.-Spektrum zeigte für die Vinylgruppe charakteristische Banden bei 912, 995 und 1640 cm^{-1} ¹⁰.

Halbstündiges Erhitzen des Acetats von IX mit Ameisensäure auf 100° und Verseifung des Reaktionsproduktes ergab ein Diol $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, das nach der Molekularrefraktion und dem Resultat der katalytischen Hydrierung zu $\frac{4}{5}$ gesättigt war und somit aus einem Gemisch von 80% der cyclischen Verbindung XII und 20% eines aliphatischen Isomeren bestand, das sich durch Anlagerung von Wasser an eine der beiden Doppelbindungen von IX ableitet.



⁹) H. Schinz & G. Schäppi, Helv. **30**, 1483 (1947).

¹⁰) Der Alkohol ist also β,γ -ungesättigt, in Übereinstimmung mit der Regel von A. St. Pfau & Pl. A. Plattner, Helv. **15**, 1250 (1932), die ursprünglich nur für prim.-tert. 1,3-Glycole aufgestellt worden war. Anwesenheit eines gewissen Betrages von α,β -ungesättigtem Isomeren ist indessen nicht ausgeschlossen. Das Produkt scheint auch etwas Limonenform zu enthalten, da das IR.-Spektrum eine Bande bei 888 cm^{-1} aufweist ($\text{CH}_2=\text{C}<$).

Die Anwesenheit des Cyclohexanringes wurde durch Banden bei 980 und 1262 cm^{-1} und diejenige des quaternären C-Atoms durch solche bei 1362 und 1370 cm^{-1} im IR.-Spektrum bestätigt. Ein tiefer siedender Anteil des Verseifungsproduktes bestand vorwiegend aus dem aliphatischen Alkohol IX, Allophanat Smp. 94° .

Da die Cyclisation sehr unvollständig verlaufen war, wurde in einem zweiten Versuch die Behandlungsdauer auf 4–5 Std. ausgedehnt. Die Verseifung lieferte ein Diol der gleichen Eigenschaften wie im ersten Versuch, und einen Vorlauf, der in diesem Fall aus einem Gemisch von IX und dem cyclischen Isomeren XIII bestand. Das Diol wurde seinerseits in Form des Diacetats der Pyrolyse unterworfen. Es erwies sich dabei noch resistenter als VIII und ergab nur eine geringe Ausbeute eines Monoalkohols, der offenbar aus einem Gemisch von XIII und IX bestand. Durch Umkristallisieren des Allophanats wurde XIII angereichert, Smp. $163\text{--}164^{\circ}$ (noch nicht konst.).

Die Verbindungen XII und XIII wurden andererseits aus alicyclischem Material hergestellt. Reduktion von 1,1-Dimethylcyclohexanol-(3)-carbonsäureester-(4) (XI)¹¹⁾ mit LiAlH_4 ¹²⁾ ergab reines Cyclodiol XII. Dieses zeigte etwas andere Daten als das durch Cyclisation gewonnene Produkt, das noch aliphatische Beimengungen enthielt. Der Unterschied kann z. T. auch durch sterische Verschiedenheit bedingt sein. Das synthetische Diol kristallisierte nach mehreren Tagen, Smp. $49\text{--}53^{\circ}$. Das Diacetat ergab durch Pyrolyse und Verseifung des entstandenen Produktes „Cyclo-apolavandulol“ (XIII) vom Sdp. $92^{\circ}/13\text{ mm}$. Das α,β -ungesättigte Isomere scheint hier vorzuwiegen¹³⁾, denn das IR.-Spektrum zeigt eine starke $\delta(\text{CH})$ -Bande (>C=CH-) bei 813 cm^{-1} und nur eine schwache bei 958 cm^{-1} ($-\text{CH=CH-}$); die entsprechenden $\nu(\text{CC})$ -Banden bei 1690 bzw. 1653 cm^{-1} sind beide schwach. Das Allophanat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei $173\text{--}173,5^{\circ}$. Ein bei $164\text{--}166^{\circ}$ schmelzendes Gemenge dieses Präparates mit dem Allophanat des Alkohols IX (Smp. 94°) zeigte nach Verreiben mit dem von der Cyclisation stammenden Präparat (Smp. $163\text{--}164^{\circ}$) den Mischsmp. $163\text{--}164^{\circ}$.

Diese Versuche zeigen, dass das Apolavandulol (IX) bei der Cyclisation unter Normalbedingungen – wenn auch in schlechter Ausbeute – ein cyclisches Diol liefert, d. h. sich analog verhält wie die beiden eingangs erwähnten Diensäuren I und III aus der Geranylreihe. Längere Einwirkungsdauer des Cyclisationsmittels verbessert die Ausbeute an Cycloprodukt unter gleichzeitiger partieller Dehydratation des Diols.

¹¹⁾ Aus dem entsprechenden Ketoester X, A. Brenner & H. Schinz, Helv. **35**, 1615 (1952).

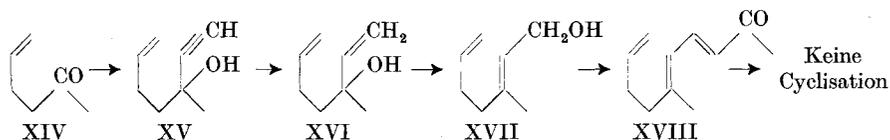
¹²⁾ Eine direkte Reduktion von X zu XII gelang nicht wegen der starken Enolisation von X (Unterschied gegenüber VI).

¹³⁾ Entgegen der Regel von Pflau & Plattner, weil die Doppelbindung von der gem. Dimethylgruppe „abgestossen“ wird.

B. Einfluss der geminalen Dimethylgruppe am C-Atom 1 der 1,5-Diene.

Im folgenden werden einige terpenartige Verbindungen beschrieben, bei denen die geminale Dimethylgruppe ganz fehlt oder durch einen einzigen Alkylrest ersetzt ist. Bei einigen Beispielen befinden sich zusätzliche Methylgruppen am C-Atom 2 oder 3 des Diens (siehe Schema).

a) 6-Methyl-decatrien-(3,5,9)-on-(2). Allylacetone (XIV)¹⁴ führte man über die Stufen XV und XVI¹⁵ in 3-Methyl-heptadien-(2,6)-ol-(1) (XVII) über. Die Allylumlagerung (XVI \rightarrow XVII) geschah über das Bromid, wobei die reine trans-Form entsteht¹⁶.



Die endständige Doppelbindung hatte ihre Lage nicht verändert, wie durch Ozonisation bewiesen wurde¹⁷). Das Allophanat schmolz bei 125–127°¹⁸). Bei der Reaktion nach *Oppenauer* erhielt man 6-Methyl-decatrien-(3,5,9)-on-(2) (XVIII) vom Sdp. 126–130°/12 mm; 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 162–164°, Semicarbazon Smp. 159 bis 161°.

Cyclisationsversuche mit diesem „Pseudojonon ohne gem. Dimethylgruppe“ waren erfolglos. Bei Behandlung mit 85-proz. Phosphorsäure bei 25–30° während 30 Min. trat keine Reaktion ein und das Material wurde unverändert zurückgewonnen, Dinitrophenylhydrazon Smp. 162–164°; bei 75° verharzte die Substanz vollständig. Ein Gemisch von gleichen Teilen Phosphorsäure und konz. Schwefelsäure bewirkte bei 25° ebenfalls Zerstörung, während Ameisensäure bei 100° wirkungslos war.

b) 3-Methyl-heptadien-(2,6)-säure (XX). Diese Verbindung („Geraniumsäure ohne gem. Dimethylgruppe“)¹⁹ wurde durch Acetatpyrolyse aus dem Hydroxyester XIX hergestellt. Sie zeigte im UV.-Spektrum $\lambda_{\max} = 220 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$, war also vollständig α, β -ungesättigt. Das IR.-Spektrum zeigte Vinylbanden bei 915 und

¹⁴) G. Merling, Liebigs Ann. Chem. **264**, 323 (1891).

¹⁵) Vgl. z. B. Synthese des Farnesols, L. Ruzicka, Helv. **6**, 492 (1923).

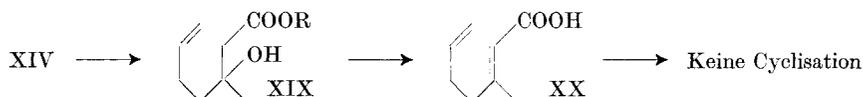
¹⁶) B. Gredy, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1101 (1936).

¹⁷) Dabei wurden ca. 30% der theoretischen Menge Formaldehyd gefunden (als Dimedonverbindung bestimmt), was praktisch 100% Methylenform entspricht; C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. **32**, 1739 (1949).

¹⁸) Bei der Allylumlagerung mit Trichloressigsäure erhielt man dagegen ein anscheinend cis-reiches Gemisch; das Allophanat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 142–144°; die Ozonisation gab die normale Menge HCHO.

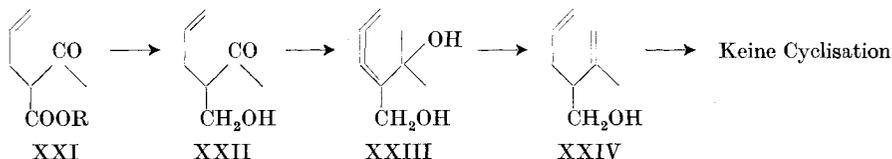
¹⁹) J. v. Braun & F. Stechele, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 1472 (1900), gewannen diese Säure durch Verseifung von XIX und Erhitzen der Hydroxysäure mit Acetanhydrid und Na-Acetat.

998 cm^{-1} . Die Ozonisation ergab 37% der theoretischen Menge Formaldehyd; die endständige Doppelbindung hatte also ihre ursprüngliche Lage nicht verändert, vgl. ¹⁷⁾. Die Diensäure, welche nach ihrer Entstehungsweise ein cis,trans-Gemisch sein musste, zeigte Sdp. 122 bis 125°/11 mm und gab ein Benzyl-isothiuroniumsalz vom Smp. 126°. Der aus Säure XX durch Reduktion mit LiAlH_4 erhaltene Alkohol gab ein Allophanat Smp. 125–126°.



Behandlung der Diensäure XX mit einem Gemisch von Ameisensäure und 6 Vol.-% konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (Standardbedingungen) bewirkte lediglich teilweise Verharzung; der grösste Teil des Materials (80%) wurde zurückgewonnen und zeigte die gleichen physikalischen Daten wie die Ausgangssäure. Bei der katalytischen Hydrierung nahm das Produkt 2 Mol. Wasserstoff auf. Immerhin schien die α,β -ständige Doppelbindung in geringem Umfang nach β,γ gewandert zu sein, wie sich aus dem niedrigeren Wert 3,95 für $\log \epsilon$ von λ_{\max} bei 220 $\text{m}\mu$ schliessen liess. Das Benzyl-isothiuroniumsalz schmolz bei 126°. Auf eine partielle Isomerisierung schien auch der aus der Säure gewonnene Alkohol hinzuweisen, dessen Allophanat bei 123–124° schmolz.

c) 2-Methyl-3-hydroxymethyl-hexadien-(1,5) (XXIV). Die Gewinnung dieses Alkohols („Lavandulol ohne gem. Dimethylgruppe“) erfolgte analog dem Schema der Synthese des Lavandulols von *Schinz & Schäppi*⁹⁾: Reduktion von α -Allylacetessigester (XXI) über das Ketal nach *Bouveault-Blanc* zum Ketoalkohol XXII, Umsetzung dieses letztern mit Methylmagnesiumjodid und partielle Wasserabspaltung aus dem Diol XXIII über das Diacetat. Der Alkohol XXIV vom Sdp. 84–85°/30 mm wurde durch das Allophanat vom Smp. 108–109° charakterisiert. Das Tetrahydroprodukt von XXIV gab ein Allophanat Smp. 128–129°.

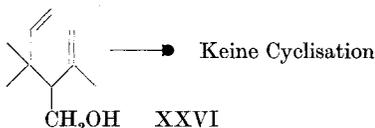


Das Acetat von XXIV, wie es bei der Pyrolyse des Diacetats von XXIII erhalten wird, behandelte man mit Ameisensäure bei 100° während 30 Min. (Standardbedingungen). Dabei bildeten sich 40% Harz. Die Verseifung des destillierbaren Anteils ergab unveränderten Ausgangsalkohol XXIV, Allophanat Smp. 108–109°.

d) 3,5,5-Trimethyl-heptadien-(2,6)-säure (XXV). Diese von *K. Brack & H. Schinz*²⁰⁾ beschriebene Substanz unterscheidet sich von der Geraniumsäure dadurch, dass die geminale Dimethylgruppe vom einen Ende um 2 C-Atome nach dem Innern der Kette verrückt ist. Sie wurde in Form ihres Äthylesters, wie er bei der Synthese aus 4,4-Dimethyl-hexen-(5)-on-(2) mit Äthoxyacetylen erhalten wird und der infolge dieser Entstehungsweise vorwiegend aus der trans-Form bestand²¹⁾, mit Ameisensäure-Schwefelsäure-Gemisch 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen²²⁾. Das Produkt war nach dieser Behandlung, bei der sich nur wenig Harz bildete, praktisch unverändert. Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinoxid nahm es 2 Mol Wasserstoff auf. Das IR.-Spektrum war identisch mit dem des Ausgangsmaterials. Eine Probe wurde mit LiAlH_4 reduziert und der erhaltene Alkohol durch physikalische Daten, Smp. und Mischprobe des Allophanates (137–138°) mit 3,5,5-Trimethyl-heptadien-(2,6)-ol-(1) identifiziert.



e) 2,4,4-Trimethyl-3-hydroxymethyl-hexadien-(1,5) (XXVI). Dieser von *K. Brack & H. Schinz*²³⁾ beschriebene Alkohol unterscheidet sich vom Lavandulol ebenfalls nur durch die Stellung der gem. Dimethylgruppe. Das Acetat von XXVI, das bei der letzten Stufe der Synthese (Pyrolyse) direkt erhalten wird, erhitzte man mit Ameisensäure 30 Min. auf 100°. Das Produkt nahm nach dieser Behandlung bei der katalytischen Hydrierung immer noch 2 Mol. Wasserstoff auf. Der durch Verseifung erhaltene freie Alkohol gab das Allophanat des Alkohols XXVI, Smp. 179–180°.



f) 3-Methyl-octadien-(2,6)-säure (XXIX). Diese Substanz stellte man folgendermassen her: Hepten-(5)-on-(2) (XXVII)²⁴⁾ wurde mit Bromessigester zum Hydroxyester XXVIII kondensiert und das Acetat dieser Verbindung der thermischen Zersetzung unterworfen. Dabei entsteht erfahrungsgemäss ein Dienester, der aus einem

²⁰⁾ Helv. **34**, 2009 (1951).

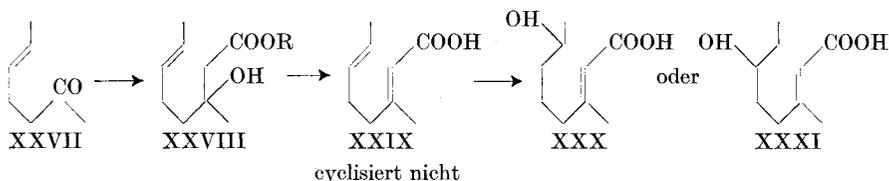
²¹⁾ *H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz*, Helv. **36**, 1862 (1953).

²²⁾ Cyclisation von Estern vgl. *H. Favre & H. Schinz*, Helv. **35**, 1627 (1952); *A. Caliezi & H. Schinz*, Helv. **35**, 1637 (1952).

²³⁾ Helv. **34**, 1523 (1951).

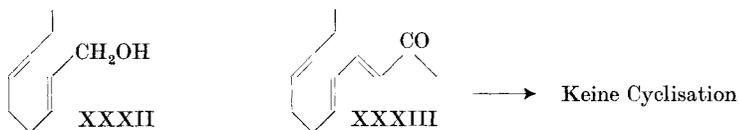
²⁴⁾ *J. v. Braun & R. Gossel*, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 380 (1924).

cis,trans-Gemisch (an der neu entstandenen Doppelbindung) besteht²⁵). Von der entsprechenden Säure XXIX wurde zur Bestimmung der Lage der Doppelbindungen eine Probe mit Kaliumpermanganat oxydiert und dabei Essigsäure und Lävulinsäure isoliert²⁵). Die durch katalytische Hydrierung von XXIX in Eisessig in Gegenwart von Platinoyd erhaltene gesättigte Säure (3-Methyl-octansäure) gab ein Benzyl-isothiuroniumsalz Smp. 128–129°.



Ein Cyclisationsversuch mit Ameisensäure-Schwefelsäure (Standardbedingungen) lieferte zwei ungefähr gleich grosse Fraktionen saurer Produkte. Die erste bestand aus unveränderter Säure XXIX: bei einer Kontrollhydrierung wurden 2 Mol. Wasserstoff absorbiert, und die gesättigte Säure gab das Benzyl-thiuroniumsalz Smp. 128 bis 129°; beim oxydativen Abbau mit KMnO_4 wurden wieder Essigsäure und Lävulinsäure gefunden. Die höhersiedende der beiden Fraktionen bestand aus einer Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Die Bestimmung nach *Zerewitinow* zeigte ca. 2 aktive H-Atome an. Es lag also eine Hydroxysäure vor. Da das UV.-Spektrum $\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,8$ zeigte, war das Produkt zur Hauptsache immer noch α, β -ungesättigt und musste deshalb Formel XXX oder XXXI besitzen oder aus einem Gemisch dieser beiden Isomeren bestehen. Bei der katalytischen Hydrierung wurde 1 Mol. Wasserstoff verbraucht.

g) Dodecatrien-(3,5,9)-on-(2) (XXXIII). Nonadien-(2trans,6cis)-ol-(1) (XXXII)²⁶ wurde durch Erhitzen in Aceton-Benzol in Gegenwart von Aluminiumisopropylat (*Oppenauer*) in Dodecatrien (3,5,9)-on-(2) (XXXIII) verwandelt.

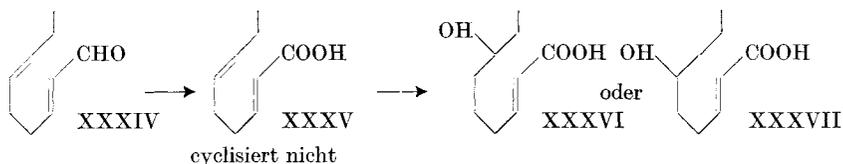


Bei Behandlung von XXXIII mit Phosphorsäure bei 25–30° trat keine Cyclisation ein, wie das Phenylsemicarbazon zeigte, das mit demjenigen des Ausgangsketons identisch war, Smp. und Misch-Smp. 101–102°. Ebenso wenig gelang ein Ringschluss unter Anwendung von Ameisensäure bei 100°. Auch hier wurde der grösste Teil des Ausgangsproduktes regeneriert, ein anderer Teil war verharzt.

²⁵) Auf die Isolierung der Oxalsäure wurde verzichtet.

²⁶) *L. Ruzicka, H. Schinz & B. Susz, Helv. 27, 1561 (1944).*

h) Nonadien-(2,6)-säure (XXXV). Da das Keton XXXIII ziemlich leicht verharzt, wurde die beständigere Säure XXXV hergestellt, um sie unter energischeren Bedingungen prüfen zu können. Nonadien-(2trans,6cis)-ol-(1) (XXXII) oxydierte man mit Mangan-dioxyd in Petrolätherlösung zum entsprechenden Aldehyd XXXIV²⁷⁾ und letztern mit Silberoxyd zur Säure XXXV. Diese zeigte $\lambda_{\max} = 215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,0$; Benzyl-isothiuroniumsalz Smp. 152,5–153,5⁰.



Bei einem Cyclisationsversuch mit Ameisensäure-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur war keine Reaktion sichtbar, weshalb das Gemisch einige Std. auf 60–70⁰ erhitzt wurde. Hernach liessen sich zwei verschiedene Säuren isolieren, wovon sich die tiefer siedende auf Grund ihrer physikalischen Daten, der Hydrierung und des Benzylisothiuroniumsalzes Smp. 152,5–153,5⁰ als unverändertes Ausgangsmaterial erwies. Die höher siedende Säure besass die Zusammensetzung C₉H₁₆O₃, sie zeigte mit Tetranitromethan keine Färbung²⁸⁾, nahm bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig mit PtO₂ 1 Mol. Wasserstoff auf und enthielt 2 aktive H-Atome. Daraus ergibt sich für dieses Produkt Formel XXXVI oder XXXVII, oder es liegt evtl. ein Gemisch der beiden vor.

i) 2,5-Dimethyl-3-hydroxymethyl-heptadien-(1,5) (XXXVIII). Das Acetat dieses von A. Lauchenauer & H. Schinz²⁹⁾ beschriebenen Alkohols (Lavandulol vom m-Cymol-Typ), der Sdp. 96⁰/13 mm zeigte und dessen Allophanat bei 123⁰ schmolz, wurde mit Ameisensäure 1/2 Std. auf 100⁰ erhitzt. Dabei verharzte ungefähr die Hälfte der Substanz³⁰⁾. Der destillierbare Anteil wurde verseift und in 3 Fraktionen getrennt. Die Hauptmenge vom Sdp. 95–97⁰/14 mm war nach den physikalischen Daten dem Alkohol XXXVIII sehr ähnlich, das Allophanat schmolz aber bei 113–114⁰. Es lag hier wahrscheinlich das Isomere XXXIX vor, das durch Verschiebung der einen Doppelbindung unter dem Einfluss der Ameisensäure entstanden war. Solche Wanderungen von Äthylenbindungen, welche an Kettenverzweigungen liegen, treten bekanntlich leicht ein. Die Mischprobe

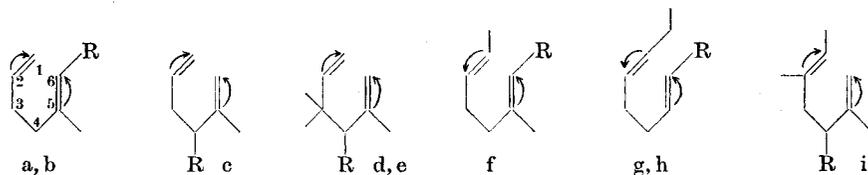
²⁷⁾ G. Ball, T. Goodwin & R. Morton, Biochem. J. **42**, 516 (1948); J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. C. Chapman, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, J. chem. Soc. **1952**, 1096, 1104. Beim Nonadienol war diese Methode noch nie angewandt worden.

²⁸⁾ Die α,β -ständige Doppelbindung gibt mit C(NO₂)₄ keine Färbung.

²⁹⁾ Helv. **34**, 1514 (1951).

³⁰⁾ Beim Lavandulol verharzt unter den gleichen Bedingungen etwa gleich viel.

Fünfring bildet sich aber offenbar nicht unter diesen Bedingungen³³). Bei f), g) und h) wäre theoretisch Bildung eines Sechsrings nicht ausgeschlossen, da sich in den Stellungen 1 und 6 des 1,5-Diens je ein Acceptor- und ein Donorzentrum gegenüberstehen. Die Versuche zeigen jedoch, dass praktisch ein einziges Methyl oder Äthyl am C-Atom 1 des 1,5-Diens zum Zustandekommen des Ringschlusses nicht genügt und dass hierfür offenbar die gem. Dimethylgruppe³⁴), wie sie in den echten Terpenverbindungen stets anzutreffen ist, nötig ist. Daraus erhellt die Wichtigkeit des besondern Baus der Terpene.



In einigen Fällen wurde das aliphatische Ausgangsmaterial in anderem Sinne teilweise verändert. Doppelbindungen können im sauren Medium wandern, besonders wenn sie an einer Verzweigung der Kette liegen. Ferner bilden sich oft Wasseranlagerungsprodukte. In gewissen Fällen können Ringäther (aus Alkoholen) oder Lactone (aus Säuren) entstehen. Welche dieser verschiedenen möglichen Reaktionen eintritt, hängt von der Konstitution der einzelnen Verbindungen ab.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Scrs., Genf*, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁵).

6-Methyl-3-hydroxymethyl-heptadien-(1,5) („Apolavandulol“) (IX) (*R. Helg.*)

Diol VIII. a) 4,6 g Ketol VII⁹) wurden mit 19,5 g Al-Isopropylat (frisch dest.) in 60 cm³ abs. Isopropylalkohol in einem *Vigreux*-Kolben unter kontinuierlichem Abdestillieren des gebildeten Acetons (und eines Teils des Isopropanols) nach *Meerwein-Ponndorf*

³³) Nach *H. v. Leibitz-Piwnicki*, Diss. Frankfurt a. M. 1935 (Laboratorium *J. v. Braun*), soll dagegen 3-Methyl-heptadien-(2,6)-säure (XX) zu einem 5-Ring (1,3-Dimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(2)) cyclisieren; diese Cyclisation soll sogar leichter vor sich gehen als diejenige der Geraniumsäure zu Cyclogeraniumsäure. Nach diesem Autor tritt der Ringschluss schon ein bei der Wasserabspaltung aus der aliphatischen Hydroxydihydrosäure (Verseifungsprodukt des Esters von der Kondensation nach *Reformatsky*) mit Acetanhydrid und Na-Acetat (dies übrigens in Widerspruch mit *J. v. Braun & F. Stechele*, siehe Fussnote 19). Andererseits soll die cyclische Mono-ensäure auch durch Behandlung von 3-Methyl-heptadien-(2,6)-säureester mit Ba(OH)₂ oder BaCO₃ entstehen. Die Richtigkeit dieser Behauptungen dürfte durch unsere Versuche endgültig widerlegt sein. — Das von *P. G. Stevens & S. C. Spalding*, *J. chem. Soc.* **71**, 1687 (1949), erwähnte Beispiel der Bildung eines 5-Rings, nämlich der Übergang von 2,7-Dimethyl-octadien-(2,7) in 1,1-Dimethyl-2-isopropenyl-cyclopentan, scheint somit ein Einzelfall.

³⁴) Wir haben nicht geprüft, ob die Cyclisation auch gelingt, wenn die gem. Dimethylgruppe z. B. durch ein gem. Diäthyl ersetzt ist.

³⁵) Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

reduziert. Es wurde mehrmals frisches Isopropanol nachgefüllt, in dem Masse wie dieses durch Überdestillieren entfernt wurde. Nach 8 Std. war das Destillat praktisch acetonfrei (Prüfung mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid). Der Rückstand wurde mit einer Lösung von 35 cm³ konz. HCl und 175 cm³ H₂O zerlegt und das Öl in Äther aufgenommen. Das gewonnene Diol VIII zeigte Sdp. 92—93°/0,08 mm; $d_4^{18,5} = 0,9585$; $n_D^{18,5} = 1,4732$; M_D ber. für C₉H₁₈O₂ $\bar{1}$ 46,34; gef. 46,33.

b) Eine Suspension von 11,8 g fein pulverisiertem LiAlH₄ in 550 cm³ abs. Äther versetzte man unter Rühren mit einer Lösung von 55 g Ketoester VI⁹) in 150 cm³ abs. Äther derart, dass das Gemisch immer schwach siedete. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen zersetzte man den Überschuss des LiAlH₄ vorsichtig mit wenig H₂O und behandelte das Reaktionsprodukt mit 40-proz. H₂SO₄. Die wässrige Lösung unterwarf man einer kontinuierlichen Extraktion im Apparat von *Kutscher-Stuedel*. Die gewonnene ätherische Lösung wurde mit ganz wenig gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet und lieferte nach Entfernung des Äthers neben 1,15 g Vorlauf (Sdp. 60—90°/0,1 mm) 41,2 g (94%) Diol VIII vom Sdp. 91—93°/0,1 mm; $d_4^{21} = 0,9577$; $n_D^{21} = 1,4732$; M_D ber. für C₉H₁₈O₂ $\bar{1}$ 46,34; gef. 46,36.

C₉H₁₈O₂ Ber. C 68,31 H 11,47% Gef. C 68,50 H 11,29%

Diacetat. Ein Gemisch von 40,0 g Diol VIII, 103 g Acetanhydrid und 3 Tropfen abs. Pyridin erhitzte man 1½ Std. in einem *Widmer*-Kolben auf 150—160°. Die hierbei gebildete Essigsäure und das überschüssige Acetanhydrid wurden bei 600 mm entfernt. Der Rückstand gab bei der Destillation 60,1 g (98%) Diacetat vom Sdp. 134—136°/11 mm. Mittelfraktion: $d_4^{21} = 0,9991$; $n_D^{21} = 1,4478$; M_D ber. für C₁₃H₂₂O₄ $\bar{1}$ 65,07; gef. 64,90.

C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15% Gef. C 64,52 H 9,04%

Pyrolyse. 58 g Diacetat wurden tropfenweise in einen auf 370—420° erhitzten *Vigreux*-Kolben von 10 cm³ Inhalt eingetragen, wobei eine gelbe Flüssigkeit abdestillierte. Diese nahm man in Äther auf und wusch sie mit verd. NaOH und H₂O. Das Produkt gab bei der Destillation unter 18 mm: 1) bis 95° 7,5 g; 2) 95—120° 17,3 g; 3) 120—150° 11,3 g; 4) Rückstand. Fraktion 2 wurde rektifiziert, Sdp. 98—102°/14 mm; Fraktion 3 unterwarf man zusammen mit einem nächsten Ansatz nochmals der Pyrolyse.

Apolavandulol (IX). 4,5 g Apolavandulyl-acetat von der Pyrolyse wurden mit einer Lösung von 1,3 g KOH in 13 cm³ CH₃OH zur Verseifung 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 3,8 g Alkohol IX, den man über die Phtalestersäure reinigte. Eine Analysenfraktion des so behandelten Produktes zeigte: Sdp. 86—88°/11 mm; $d_4^{19} = 0,8771$; $n_D^{19} = 1,4666$; M_D ber. für C₉H₁₆O $\bar{2}$ 44,35; gef. 44,33.

C₉H₁₆O Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,27 H 11,56%

IR.-Spektrum: Banden bei 912, 995, 1640 cm⁻¹ (—CH=CH₂). Allophanat Smp. 94° (5mal aus CH₃OH).

C₁₁H₁₈O₃N₂ Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 58,52 H 7,91%

Cyclisation. a) 5,0 g Apolavandulyl-acetat von der Pyrolyse wurden in 10,0 g HCOOH (98—100-proz.) gelöst und 30 Min. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch blieb homogen, färbte sich aber rasch rotviolett. Nach Erkalten goss man den Kolbeninhalt in Eiswasser, welches 12,4 g KOH gelöst enthielt und setzte rasch eine genügende Menge Äther hinzu. Die Schichten wurden gut durchgemischt und hernach die Ätherlösung mit H₂O gewaschen. Das Produkt wurde 1mal ohne Fraktionierung destilliert und das Destillat mit einer Lösung von 1,6 g KOH in 16 cm³ CH₃OH 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung gab: 1) 88—95° (11 mm) 1,64 g; 2) 93—97° (0,05 mm) 1,20 g. Fraktion 1 wurde über die Phtalestersäure gereinigt und ins Allophanat verwandelt. Dieses war schwierig zu reinigen und wurde deshalb bei 60°/0,01 mm sublimiert; Smp. 93—94°, Misch-Smp. mit dem oben beschriebenen Allophanat von Alkohol IX (Smp. 94°) nicht erniedrigt. Fraktion 2 wurde nochmals destilliert (*Vigreux*): Mittelfraktion: Sdp. 98—100°/0,2 mm; $d_4^{21} = 0,9890$; $n_D^{21} = 1,4758$; M_D ber. für C₉H₁₆O₂ 44,61; gef. 45,07.

C₉H₁₆O₂ Ber. C 68,31 H 11,47 „H“ (für 2 OH) 1,28%
Gef. „ 68,44 „ 11,44 „ „ 1,29%

Bei der Mikrohydrierung wurden 0,2 Mol. H_2 aufgenommen. IR.-Spektrum: Banden bei 980 und 1262 cm^{-1} (Cyclohexanring), 1362 und 1370 cm^{-1} ($>C<$).

b) α) 4,0 g Acetat von IX wurden mit 8,0 g $HCOOH$ 4 Std. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt gab folgende Fraktionen: 1) $90-100^\circ$ (11 mm) 1,3 g; 2) $90-95^\circ$ (0,3 mm) 1,7 g; Rückstand ca. 1,0 g. Fraktion 1 gab bei der Verseifung ein Alkoholgemisch, das ohne Reinigung über das Phtalat folgende Daten zeigte: $d_4^{25} = 0,8932$; $n_D^{25} = 1,4701$; M_D ber. für $C_9H_{16}O$ $\bar{1}$ 44,35; für $C_9H_{16}O$ $\bar{1}$ 42,62; gef. 43,81. Das Allophanat schmolz unscharf bei $120-143^\circ$ und war schwierig umzukristallisieren. Es wurde mit einem analogen Präparat von Versuch β weiter verarbeitet. Fraktion 2 wurde für sich verseift und mit dem entsprechenden Produkt von β vereinigt.

β) 4,7 g Acetat von IX wurden während $4\frac{3}{4}$ Std. mit $HCOOH$ auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch einmalige Destillation vom Rückstand getrennt und das Destillat verseift. Man erhielt folgende alkoholische Fraktionen: 1) 92 bis 93° (11 mm) 0,55 g; 2) $142-143^\circ$ (11 mm) 1,05 g. Fraktion 1 wurde ins Allophanat verwandelt und mit dem entsprechenden Präparat von α vereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erreichte man den Smp. $152-154^\circ$ (noch nicht konstant).

$C_{11}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 58,47 H 7,86%

Zum Vergleich wurde eine Mischung der Allophanate von Apolavandulol (Smp. 94°) und Cyclo-apolavandulol (Smp. 173° , vgl. weiter unten) hergestellt, das bei 150° schmolz. Bei Zusatz des Allophanats von der Cyclisation (Smp. $152-154^\circ$) wurde der Smp. nicht erniedrigt.

Die verseiften Fraktionen 2 von α und β wurden ebenfalls vereinigt. Sie zeigten nach nochmaliger Destillation praktisch die gleichen Konstanten wie das Diol aus Versuch a. Durch 2stündiges Erhitzen mit 7,0 g Acetanhydrid und 2 Tropfen Pyridin auf $140-150^\circ$ wurde das Produkt ins Diacetat übergeführt. Nach Entfernung von Essigsäure und überschüssigem Acetanhydrid wurde der Rückstand bei $370-420^\circ$ der Pyrolyse unterworfen. Man erhielt bei der Destillation unter 12 mm: 1) $55-60^\circ$ 0,3 g; 2) $60-110^\circ$ 0,4 g; 3) $120-135^\circ$ 1,20 g. Fraktion 3 wurde bei nochmaligem Erhitzen auf 400° nicht mehr verändert. Von Fraktion 2 trennte man eine Mittelfraktion Sdp. $80-106^\circ/11$ mm ab. Daraus gewann man durch Verseifung mit 10-proz. KOH/CH_3OH 150 mg Alkohol, dessen Allophanat nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH_3OH bei $163-164^\circ$ schmolz (noch nicht konstant). Beim Vermengen mit einer künstlichen Mischung der Allophanate von Apolavandulol und Cyclo-apolavandulol, die bei $162-164^\circ$ schmolz, wurde der Smp. nicht erniedrigt.

Herstellung von Diol XII und Cycloalkohol XIII aus 1,1-Dimethylcyclohexanol-(3)-carbonsäureester-(4) (XI) (*R. Helg.*).

Diol XII. Eine Lösung von 22,7 g Hydroxyester XI¹¹) in 150 cm^3 abs. Äther wurde unter Rühren langsam in eine Suspension von 2,50 g fein pulverisiertem $LiAlH_4$ in 200 cm^3 abs. Äther eingetragen. Das Gemisch wurde dann noch 3 Std. zum Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 17,4 g Diol XII vom Sdp. $97-101^\circ/0,1$ mm. Mittelfraktion Sdp. $99-100^\circ/0,08$ mm; $d_4^{19} = 1,0063$; $n_D^{19} = 1,4793$; M_D ber. für $C_9H_{18}O_2$ 44,61; gef. 44,61. Das Produkt kristallisierte nach 2 Tagen, Smp. $49-53^\circ$.

$C_9H_{18}O_2$ Ber. C 68,31 H 11,47% Gef. C 68,55 H 11,63%

Cyclo-apolavandulol (XIII). 8,0 g Diol XII wurden ins Diacetat übergeführt. Erhalten 11,5 g, Sdp. $156-157^\circ/24$ mm. 10 g Diacetat wurden langsam in einen *Vigreux*-Kolben von 5 cm^3 Inhalt, der sich in einem auf $370-450^\circ$ erhitzten Bad befand, eingetroppt. Die Destillation des erhaltenen Produktes bei 11 mm ergab: 1) bis 96° 1,3 g; 2) $96-108^\circ$ 4,2 g; 3) $140-160^\circ$ 1,5 g. Fraktion 2 gab bei der Verseifung 2,0 g Alkohol vom Sdp. $88-90^\circ/11$ mm. Nach Phtalisation zeigte eine Analysenfraktion: Sdp. $92^\circ/13$ mm; $d_4^{24} = 0,9166$; $n_D^{24} = 1,4700$; M_D ber. für $C_9H_{16}O$ $\bar{1}$ 42,62; gef. 42,68.

$C_9H_{16}O$ Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,14 H 11,37%

Allophanat Smp. $173-173,5^\circ$ (viermal aus CH_3OH).

$C_{11}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 58,53 H 7,96%

6-Methyl-decatrien-(3,5,9)-on-(2) (XVIII) (F. Zobrist).

3-Methyl-hepten-(6)-in-(1)-ol-(3) (XV). 30 g fein pulverisiertes NaNH_2 wurden mit 100 cm^3 abs. Äther überdeckt, auf 0° abgekühlt und mit $39,2 \text{ g}$ Allylacetone (XIV)¹⁴ in 50 cm^3 abs. Äther unter zeitweisem Umschütteln portionenweise versetzt. Nach Aufhören der NH_3 -Entwicklung wurde das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss erwärmt, hierauf mit Eis-NaCl auf -15° gekühlt und während 24 Std. mit einem langsamen Strom von gereinigtem Acetylen behandelt. Das Reaktionsprodukt goss man auf Eis und wusch die Ätherlösung mit H_2O . Die Destillation ergab neben 1 g Vorlauf 45 g (90%) Carbinol XV vom Sdp. $56-59^\circ/12 \text{ mm}$. Mittelfraktion Sdp. $57-58^\circ/12 \text{ mm}$; $d_4^{17} = 0,8811$; $n_D^{17} = 1,4553$; M_D ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ $\left[\frac{\bar{1}}{\bar{1}} \right]$ 38,20; gef. 38,26.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,26 H 9,85%

Phenylurethan: $0,3 \text{ g}$ Carbinol wurden mit $0,3 \text{ g}$ Phenylisocyanat 10 Std. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte das Derivat aus. Es wurde durch Auskochen mit tief-siedendem Petroläther isoliert und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, Smp. 94° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ Ber. C 74,05 H 7,04 N 5,76%
Gef. „ 74,05 „ 6,98 „ 5,91%

3-Methyl-heptadien-(1,6)-ol-(3) (XVI). Eine Lösung von $52,8 \text{ g}$ Carbinol XV in 200 cm^3 CH_3OH wurde unter Verwendung von 5 g Raney-Nickel mit H_2 bis zur Aufnahme von $1,1 \text{ Mol}$ ($11,9 \text{ l}$ bei $20^\circ/720 \text{ mm}$) geschüttelt, Dauer 2 Std. Man erhielt $48,4 \text{ g}$ Carbinol XVI, Sdp. $56-58^\circ/12 \text{ mm}$; Mittelfraktion Sdp. $57^\circ/12 \text{ mm}$; $d_4^{17} = 0,8549$; $n_D^{17} = 1,4488$; M_D ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ $\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}} \right]$ 39,73; gef. 39,58.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 75,74 H 11,57%

Phenylurethan Smp. $66-67^\circ$ (zweimal aus Petroläther).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ Ber. C 73,44 H 7,81% Gef. C 73,33 H 7,84%

3-Methyl-heptadien-(2,6)-ol-(1) (XVII). Eine Lösung von $22,7 \text{ g}$ Carbinol XVI und $3,5 \text{ g}$ abs. Pyridin in 40 cm^3 Äther wurde bei -10° langsam zu $19,4 \text{ g}$ PBr_3 (20% Überschuss) in 30 cm^3 abs. Äther unter Rühren getropft. Nach 6stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser versetzt und die Ätherlösung nacheinander mit H_2O , HCl , H_2O , Na_2CO_3 und H_2O durchgeschüttelt. Bei der Destillation erhielt man neben $2,7 \text{ g}$ Vorlauf (Kohlenwasserstoffe) $22,9 \text{ g}$ Rohbromid vom Sdp. $70-81^\circ/12 \text{ mm}$. Dieses wurde mit $22,0 \text{ g}$ H_2O -freiem CH_3COOK in 170 cm^3 abs. Aceton 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Dabei schied sich eine beträchtliche Menge KBr aus. Darauf wurde der grösste Teil des Acetons unter Verwendung einer Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit H_2O versetzt, das Öl in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mehrmals mit H_2O gewaschen. Zweimalige Destillation bei 12 mm ergab $3,8 \text{ g}$ Vorlauf, Sdp. $60-90^\circ$, und $13,7 \text{ g}$ Acetat von Alkohol XVII, Sdp. $91-94^\circ$. Mittelfraktion Sdp. $92^\circ/12 \text{ mm}$; $d_4^{21} = 0,9196$; $n_D^{21} = 1,4532$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}} \right]$ 49,10; gef. 49,45.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,24 H 9,61%

Das Acetat wurde durch 1stündiges Erwärmen zum Rückfluss mit 30 cm^3 20-proz. $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ verseift. Man erhielt $9,3 \text{ g}$ freien Alkohol XVII, Sdp. $120-122^\circ/60 \text{ mm}$. Allophanat Smp. $125-127^\circ$ (aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 56,59 H 7,60% Gef. C 56,56 H 7,58%

$0,30 \text{ g}$ Alkohol XVII wurden ozonisiert (Methode vgl. Fussnote 17). Erhalten $0,190 \text{ g}$ Formaldehyd-Dimedon, Smp. $187-189^\circ$, entsprechend 28% HCHO .

6-Methyl-decatrien-(3,5,9)-on-(2) (XVIII). $7,5 \text{ g}$ primärer Alkohol XVII wurden mit 12 g Al-Isopropylat, 220 cm^3 abs. Benzol und 120 cm^3 abs. Aceton 72 Std. unter N_2 am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge von Aceton und Benzol abdestilliert, der Rest mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. HCl versetzt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde die Ätherlösung abgetrennt und mit H_2O gewaschen. Man erhielt $7,1 \text{ g}$ eines grünlich-gelben Öls vom Sdp. $126-130^\circ/12 \text{ mm}$; $d_4^{18} = 0,9024$; $n_D^{18} = 1,5343$; M_D ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ $\left[\frac{\bar{3}}{\bar{3}} \right]$ 51,61; gef. 56,58; $EM_D = +4,97$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 162—164° (aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 59,29 H 5,85% Gef. C 59,22 H 5,84%

Semicarbazon Smp. 159—161° (aus CH_3OH).

Cyclisationsversuche mit Keton XVIII. a) 0,47 g Keton XVIII wurden in 3,7 g 85-proz. H_3PO_4 eingetragen und das Ganze 30 Min. bei 25—30° gerührt. Dann goss man das Produkt in kaltes Wasser und nahm das Öl in Äther auf. Die ätherische Lösung wurde neutral gewaschen und lieferte bei der Destillation 0,3 g unverändertes Ausgangsmaterial. 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 162—164°, Misch-Smp. mit dem Derivat von XVIII nicht erniedrigt.

b) 2,45 g Keton wurden unter Rühren bei 75° in 12 cm³ 85-proz. H_3PO_4 eingetragen und das Gemisch 1 Std. bei der gleichen Temperatur weitergerührt. Die Aufarbeitung gab nur Verharzungsprodukte.

c) 1,0 g Keton wurde zu einem Gemisch von 3 g konz. H_2SO_4 und 3 g 85-proz. H_3PO_4 getropft und 20 Min. bei 25° verrührt. Die Aufarbeitung gab nur Harz.

d) 1,0 g Keton wurde in 8 cm³ HCOOH 15 Min. am kochenden Wasserbad erwärmt, dann wurde die Säure im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhielt 0,7 g unverändertes Ausgangsmaterial, Sdp. 123—130°/12 mm; Dinitrophenylhydrazon Smp. 162—164°, nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Derivat von XVIII.

3-Methyl-heptadien-(2,6)-säure-(XX) (D. Stauffacher).

Hydroxyester XIX. Zu 9,0 g aktivierten Zn-Spänen wurde eine Lösung von 12,6 g Allylacetat (XIV) und 22 g Bromessigsäureester in 18 cm³ abs. Benzol in der Weise getropft, dass das Gemisch immer im Sieden blieb. Hierauf wurde 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch zerlegte man mit Eis-HCl und arbeitete es in üblicher Weise auf. Man erhielt 17,5 g (75%) Hydroxyester XIX, Sdp. 104—106°/11 mm. Eine Mittelfraktion wurde analysiert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,75 H 9,76%

Pyrolyse. 17,5 g Hydroxyester XIX wurden mit 40 g Acetanhydrid und 3 Tropfen abs. Pyridin 5 Std. unter Rückfluss erhitzt (Bad 140°). Essigsäure und überschüssiges Anhydrid wurden hierauf in partiellem Vakuum entfernt und der Rückstand bei 11 mm destilliert. Man erhielt 4,7 g Vorlauf (105—117°) und 16,2 g (75%) Acetat, Sdp. 117—122°/11 mm.

Das Acetat tropfte man langsam in einen mit Glassplittern gefüllten *Vigreux*-Kolben von 10 cm³ Inhalt, der sich in einem auf 270° erhitzten Bad befand. Das in der Vorlage angesammelte Pyrolyseprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Na_2CO_3 und H_2O gewaschen. Die Ätherlösung lieferte 10,7 g (91%) Dienester, Sdp. 80—85°/11 mm. Mittelfraktion Sdp. 85°/11 mm; $d_4^{20} = 0,9157$; $n_D^{20} = 1,4556$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ \bar{z} 49,10; gef. 49,90; $EM_D = +0,80$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 70,81 H 9,52%

UV.-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,05$; IR.-Spektrum: Vinylbanden bei 915 und 998 cm^{-1} .

Säure XX. 7,45 g Dienester wurden zur Verseifung mit 35 cm³ 10-proz. KOH/ CH_3OH 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man 1,3 g Neutralteile und 5,1 g (82%) rohe Säure. Diese wurde durch zweimalige Destillation gereinigt; Sdp. 122—125°/11 mm; $d_4^{20} = 0,9795$; $n_D^{20} = 1,4678$; M_D ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ \bar{z} 39,74; gef. 39,77.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,51 H 8,48%

UV.-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$; IR.-Spektrum: Vinylbanden bei 915 und 998 cm^{-1} .

Benzyl-isothiuroniumsalz: verfilzende Nadelchen, Smp. 126° (aus wässrigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); bei der Analyse wurden um 1,5% zu tiefe C-Werte erhalten.

Der Phenyl-phenylacylester war schmierig.

Reduktion: 1,0 g Säure XX in 10 cm³ abs. Äther liess man zu 0,46 g LiAlH_4 in 10 cm³ abs. Äther tropfen und erhitzte das Gemisch noch 1 Std. unter Rückfluss. Das

überschüssige LiAlH_4 wurde mit einer ätherischen Lösung von Essigester zersetzt und hierauf der Kolbeninhalt unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 behandelt. Der entstandene Alkohol zeigte Sdp. $81^\circ/11$ mm; Allophanat Smp. $125\text{--}126^\circ$.

0,50 g Säure XX gaben bei der Ozonisation 0,35 g Formaldehyd-dimedon, entsprechend 35% HCHO .

Cyclisationsversuch mit Säure XX. 2,0 g Säure XX wurden in $3,6\text{ cm}^3$ HCOOH gelöst und mit $0,4\text{ cm}^3$ H_2SO_4 versetzt. Das Gemisch färbte sich rot. Nach Stehenlassen über Nacht goss man das Ganze auf Eis und nahm das Öl in Äther auf. Dann wurde in saure (1,3 g) und neutrale (0,2 g = Lacton?) Anteile getrennt. Die Destillation der Rohsäure gab 0,9 g eines Produktes vom Sdp. ca. $121\text{--}124^\circ/11$ mm und 0,4 g Rückstand. Die Säure zeigte $d_4^{20} = 0,9795$; $n_D^{20} = 1,4677$; $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,95$. Benzyl-isothiuroniumsalz Smp. 126° , Misch-Smp. mit dem weiter oben beschriebenen, gleichschmelzenden Präparat nicht erniedrigt.

0,235 mg Säure wurden in 10 cm^3 Eisessig in Gegenwart von $0,03\text{ g}$ PtO_2 hydriert. Aufnahme $86,6\text{ cm}^3$ H_2 , entsprechend 2 Mol.; Dauer 100 Min.

Eine Probe der Säure wurde mit LiAlH_4 reduziert. Der erhaltene Alkohol zeigte Sdp. $79\text{--}82^\circ/11$ mm; Allophanat Smp. $123\text{--}124^\circ$, Misch-Smp. mit dem oben beschriebenen Präparat vom Smp. $125\text{--}126^\circ$ nicht erniedrigt.

Bei der Ozonisation wurde praktisch die gleiche Menge HCHO gefunden wie vor der Cyclisation.

2-Methyl-3-hydroxymethyl-hexadien-(1,5) (XXIV) (Frl. E. Zweifel).

3-Hydroxymethyl-hexen-(5)-on-(2) (XXII). Allylacetessigester (XXI) wurde mit Äthylenglykol in Benzol in Gegenwart einer Spur Benzolsulfosäure acetalisiert⁸⁾). Ausbeute an Ketal 70%. Dieses zeigte Sdp. $114^\circ/11$ mm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber. C 61,66 H 8,47% Gef. C 61,61 H 8,39%

Zur Reduktion nach *Bouveault-Blanc* wurden $39,4\text{ g}$ Ketal in 225 cm^3 abs. Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt (Bad 105°) und in kleinen Portionen 31 g Na eingetragen, während man gleichzeitig weitere 245 cm^3 abs. Alkohol zufließen liess. Nach beendeter Reaktion wurden 30 cm^3 H_2O zugesetzt und zur Verseifung unangegriffenen Esters $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Den Rückstand nahm man in Äther auf und wusch die Lösung neutral. Man erhielt $19,2\text{ g}$ Reduktionsprodukt (Ketal von XXII), Sdp. $115\text{--}115,5^\circ/11$ mm; $d_4^{17,5} = 1,0472$; $n_D^{17,5} = 1,4680$; M_D ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ $\overline{1}$ 45,90; gef. 45,71.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,51 H 9,24%

Zur Hydrolyse wurden $29,1\text{ g}$ Ketalalkohol in 290 cm^3 abs. Aceton gelöst und mit 75 mg Benzolsulfosäure versetzt. Man erhitzte das Gemisch 1 Std. zum Rückfluss, wobei Rotfärbung eintrat. Hierauf wurde das Aceton bei $+5^\circ$ abgesaugt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wusch man mit H_2O und NaHCO_3 -Lösung. Die Destillation ergab $17,1\text{ g}$ (79%) Ketoalkohol XXII, Sdp. $105\text{--}106^\circ/11$ mm; $d_4^{17,5} = 0,9827$; $n_D^{17,5} = 1,4574$; M_D ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\overline{1}$ 35,59; gef. 35,55.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. $123\text{--}124^\circ$ (zweimal aus CH_3OH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 53,79 H 4,86% Gef. C 53,86 H 4,83%

2-Methyl-3-hydroxymethyl-hexen-(5)-ol-(2) (XXIII). $4,8\text{ g}$ aktivierte Mg-Späne wurden mit abs. Äther überschichtet und so schnell mit einer Lösung von $28,0\text{ g}$ CH_3J in 55 cm^3 abs. Äther versetzt, dass das Gemisch immer im Sieden blieb. Dann erhitzte man noch 1 Std. unter Rückfluss. Hernach trug man bei -15° eine Lösung von 10 g Ketoalkohol XXII in 55 cm^3 abs. Äther ein. Nach Stehenlassen über Nacht erwärmte man das Ganze 1 Std. unter Rückfluss. Die Zersetzung des Reaktionsproduktes erfolgte mit konz. NH_4Cl -Lösung. Das erhaltene Produkt gab bei der Destillation unter $0,12\text{ mm}$: 1) $74\text{--}80^\circ$ $2,2\text{ g}$ Vorlauf; 2) $80\text{--}84^\circ$ $8,85\text{ g}$ (75%) Diol XXIII. Mittelfraktion von Fraktion 2: Sdp. $82\text{--}83^\circ/0,2\text{ mm}$; $d_4^{20} = 0,9598$; $n_D^{20} = 1,4638$; M_D ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ $\overline{1}$ 41,68; gef. 41,44.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 66,63 H 11,18% Gef. C 66,40 H 10,84%

Pyrolyse. 5,0 g Diol XXIII wurden mit 14,1 g Acetanhydrid unter Zusatz von 5 Tropfen Pyridin in einem *Vigreux*-Kolben 1 Std. auf 165—170° erhitzt. Die entstandene Essigsäure destillierte langsam ab. Den Rückstand destillierte man im Vakuum. Neben 0,5 g Vorlauf wurden 6,0 g (76%) Diacetat, Sdp. 115—119°/11 mm, erhalten.

Das Diacetat erhitzte man in einem *Claisen*-Kolben bei Atmosphärendruck auf 270°. Dabei ging zuerst Essigsäure und hernach ein Substanzgemisch vom Sdp. 180—210° über. Das gesamte Destillat nahm man in Äther auf und wusch es mit Na₂CO₃ und H₂O neutral. Das erhaltene Produkt wurde bei 11 mm fraktioniert und der Nachlauf von unverändertem Diacetat ein zweites Mal pyrolysiert. Man erhielt auf diese Weise schliesslich 3,9 g (89%) Acetat des Dienalkohols XXIV vom Sdp. 90—92°/14 mm.

1,6 g dieses Produktes ergaben bei der Verseifung mit 2,6 cm³ 20-proz. KOH/CH₃OH unter Rückfluss während 30 Min. 0,8 g (67%) Alkohol XXIV, Sdp. 84—85°/30 mm.

Allophanat Smp. 108—109° (aus wässrigem CH₃OH).

C₁₀H₁₆O₃N₂ Ber. C 56,59 H 7,60% Gef. C 56,30 H 7,53%

Hydrierung: 0,8 g Acetat von Alkohol XXIV wurden in 10 cm³ CH₃COOH in Gegenwart von 50 mg PtO₂ hydriert. Dauer 45 Min. Aufnahme 2 Mol. H₂. Der durch Verseifung gewonnene freie Alkohol zeigte Sdp. 83—84°/20 mm.

Allophanat Smp. 128—129° (aus Cyclohexan-Essigester).

C₁₀H₂₀O₃N₂ Ber. C 55,53 H 9,32% Gef. C 55,47 H 9,32%

Cyclisationsversuch. 2,0 g Acetat von Alkohol XXIV wurden mit 3 cm³ HCOOH auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Innert 8 Min. verfärbte sich die Lösung rotbraun, blieb jedoch homogen. Nach 30 Min. langer Behandlung goss man den Kolbeninhalt auf Eis und nahm das Öl in Äther auf. Die wässrige Lösung wurde mit verd. NaOH neutralisiert und nochmals mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherlösungen wusch man weiter mit NaOH und H₂O. Man erhielt 1,16 g Öl (Formiat) vom Sdp. 76—78°/11 mm. 0,8 g waren verharzt. Das Produkt wurde zur Verseifung mit 4,2 cm³ 20-proz. KOH/CH₃OH 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Man erhielt 0,4 g Alkohol Sdp. 70—71°/11 mm, die ins Allophanat verwandelt wurden. Dieses schmolz nach Umkristallisieren aus wässrigem CH₃OH bei 109°; Misch-Smp. mit dem oben beschriebenen gleichschmelzenden Präparat nicht erniedrigt.

3,5,5-Trimethyl-heptadien-(2,6)-säure (XXV) (*K. Brack*).

Die Herstellung dieser Verbindung ist früher beschrieben worden²⁰).

Cyclisationsversuch. Ein Gemisch von 3,0 g des Äthylesters von Säure XXV und 5 cm³ HCOOH wurde tropfenweise unter Rühren mit 0,3 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt. Man liess das Ganze 24 Std. stehen. Das dunkelviolette Produkt goss man hierauf in Eiswasser und neutralisierte mit verd. NaOH. Das Öl wurde in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Die Destillation gab neben 0,5 g Harz 2,3 g Produkt vom Sdp. 93—96°/12 mm. Das IR.-Spektrum war identisch mit dem des Ausgangsmaterials. 400 mg wurden in CH₃COOH hydriert (PtO₂): Aufnahme 2 Mol. H₂.

1,55 g wurden mit LiAlH₄ reduziert. Erhalten 1,04 g Alkohol, Sdp. 100—102°/12 mm; d₂₀²⁰ = 0,8793; n_D²⁰ = 1,4720; M_D ber. für C₁₀H₁₈O $\sqrt{2}$ 48,97; gef. 49,12. Allophanat Smp. 137—138°, nicht erniedrigt beim Mischen mit einem gleichschmelzenden Kontrollpräparat des Allophanats von 3,5,5-Trimethyl-heptadien-(2,6)-ol-(1).

C₁₃H₂₀O₃N₂ Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,86 H 8,41%

2,4,4-Trimethyl-3-hydroxymethyl-heptadien-(1,5) (XXVI) (*K. Brack*).

Die Herstellung dieses Alkohols wurde früher beschrieben²³).

Cyclisationsversuch. 4,0 g Acetat von Alkohol XXVI, Sdp. 93—103°/11 mm, wie man es bei der Pyrolyse erhalten hatte, wurden mit 10,0 g HCOOH 30 Min. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, wobei schnell Dunkelfärbung eintrat. Nach dem Erkalten goss man in Eiswasser und neutralisierte durch Eintragen von festem Na₂CO₃. Die wässrige Lösung extrahierte man mit Petroläther (tiefsiedend). Die Destillation ergab je 0,2 g Vorlauf und Harz sowie 3,3 g Produkt vom Sdp. 94—99°/11 mm. Dieses nahm bei der

Hydrierung ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{PtO}_2$) 2 Mol. H_2 auf. Der durch Verseifung erhaltene freie Alkohol zeigte Sdp. 87—88°/11 mm; das Allophanat schmolz bei 179—180° (zweimal aus Benzol) und war nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Allophanat des ursprünglichen Alkohols XXVI.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,97 H 8,25%

3-Methyl-octadien-(2,6)-säure (XXIX) (*R. Helg.*)

Hydroxyester XXVIII. Das verwendete Hepten-(5)-on-(2) (XXVII) war durch Kondensation von Crotylbromid mit Acetessigester und Ketonspaltung des Reaktionsproduktes nach Literaturangaben²⁴) gewonnen worden; Sdp. 42—45°/11 mm.

8,73 g Keton XXVII und 13,0 g Bromessigsäureester löste man in 8 cm³ abs. Benzol. 5 cm³ dieser Lösung wurden rasch in einen Kolben eingetragen, in dem sich 5,6 g aktivierte Zn-Späne befanden, und hierauf zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Rest der Lösung ziemlich rasch zugetropft, wobei die Reaktion lebhaft von selbst weiterging. Hierauf erhitzte man das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss. Die Aufarbeitung ergab neben etwas Vorlauf 10,9 g (78%) Hydroxyester XXVIII, Sdp. 125—127°/15 mm. Mittelfraktion: Sdp. 124°/12 mm; $d_4^{20} = 0,9580$; $n_D^{20} = 1,4482$; M_D ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ $\left[\begin{smallmatrix} - \\ 1 \end{smallmatrix} \right]$ 55,71; gef. 55,91.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ Ber. C 65,97 H 10,07% Gef. C 65,82 H 10,00%

Pyrolyse. 10,0 g Hydroxyester XXVIII wurden durch 6stündiges Erhitzen auf 140—150° mit 15 g Acetanhydrid und 3 Tropfen Pyridin acetyliert. Erhalten 11,6 g Acetat, Sdp. 135—136°/13 mm. Dieses trug man tropfenweise in einen auf 290—300° erhitzten *Vigreux*-Kolben ein. Das Pyrolyseprodukt ergab nach der Aufarbeitung bei der Destillation unter 14 mm: 1) 114—119° 4,9 g; 2) 123—138° 4,2 g. Fraktion 2 lieferte bei erneuter Pyrolyse 3,1 g Produkt vom Sdp. 108—114°/13 mm. Der Nachlauf wurde nochmals auf 310° erhitzt und gab noch 0,4 g Destillat Sdp. 110—113°/11 mm. Die im ganzen erhaltenen 7,7 g Dienester wurden nochmals fraktioniert. Mittelfraktion: Sdp. 110°/15 mm; $d_4^{20} = 0,9187$; $n_D^{20} = 1,4592$; M_D ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $\left[\begin{smallmatrix} - \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$ 53,72; gef. 54,25.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,68 H 10,22%

7,0 g Dienester wurden zur Verseifung mit einer Lösung von 2,8 g KOH in 28 cm³ CH_3OH 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Man erhielt 5,7 g Säure XXIX, Sdp. 91—94°/0,3 mm. Mittelfraktion: Sdp. 82°/0,2 mm; $d_4^{20} = 0,9698$; $n_D^{20} = 1,4775$; M_D ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ $\left[\begin{smallmatrix} - \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$ 44,36; gef. 44,97.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,19 H 9,34%

Abbau mit KMnO_4 . 770 mg Säure XXIX wurden in 20 cm³ Petroläther (tief-siedend) gelöst und bei 0° unter beständigem Schütteln in kleinen Portionen mit 3,94 g KMnO_4 (entspr. 7 „O“) oxydiert. Die ersten 2 g Oxydationsmittel wurden in 4-proz. wässriger Lösung, der Rest als feines Pulver eingetragen. Nach Zugabe der letzten Portion blieb die violette Farbe bestehen. Das Gemisch wurde dann noch 30 Min. auf ca. 50° erwärmt, wobei Entfärbung eintrat (wahrscheinlich unter Weiteroxydation der gebildeten Oxalsäure). Hierauf wurde das MnO_2 filtriert und gut mit heissem H_2O gewaschen. Das Filtrat wurde auf 4 cm³ eingengt und mit 25 cm³ n. HCl versetzt. Dabei trat Geruch nach Essigsäure auf. Diese entfernte man mittels Durchleiten von H_2O -Dampf. Der Rückstand wurde mit verd. NaOH neutralisiert (Phenolphthalein) und wieder eingengt. Hierauf säuerte man mit HCl 1:1 an und extrahierte die freigesetzten Säuren im kontinuierlichen Apparat mit Äther. Die Ätherlösung wurde getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand von ca. 500 mg wurde, ohne die Oxalsäure abzutrennen, direkt in eine wässrige Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid eingetragen. Es bildete sich sofort ein rötlicher Niederschlag, Smp. 162°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_3OH wechselte die Farbe nach Gelb, Smp. 168—169°; Misch-Smp. mit einem authentischen, gleichschmelzenden Präparat des Derivates von Lävulinsäure ohne Erniedrigung.

Hydrierung. 690 mg Äthylester der Säure XXIX wurden in 7 cm³ CH_3COOH in Gegenwart von 20 mg PtO_2 bis zur Sättigung hydriert. Die Aufnahme der 2 Mol. H_2 erfolgte sehr rasch. Nach Abfiltrieren des Katalysators erhitzte man das gesamte Produkt

mit einer Lösung von 7,5 g KOH in 40 cm³ CH₃OH. Nach Zusatz von wenig H₂O wurde das CH₃OH abdestilliert. Spuren Neutralteile extrahierte man mit Äther. Die alkalische Lösung wurde mit HCl 1:1 angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die sauren Teile wurden destilliert, zuerst in einem *Vigreux*-Kolben (zur Entfernung der Essigsäure), dann in einem *Hickman*-Kolben. Man erhielt 460 mg gesättigte Säure (3-Methyl-octansäure) vom Sdp. 93—95°/0,1 mm. Das Benzyl-isothiuroniumsalz war wegen leichter Zersetzlichkeit schwer zu reinigen. Die Kristalle wurden durch mechanisches Auslesen von bräunlichen Zersetzungsprodukten getrennt. Smp. 128—129° (aus wässrigem CH₃OH).

C₁₇H₂₈O₂N₂S Ber. C 62,92 H 8,70% Gef. C 62,80 H 8,43%

Cyclisationsversuch. 4,9 g Säure XXIX wurden langsam bei 0° mit einem Gemisch von 9,6 cm³ HCOOH und 0,55 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt und das Ganze bei Zimmertemperatur über Nacht stehengelassen. Dann wurde die HCOOH durch Absaugen am Vakuum entfernt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die sauren Teile wurden mit NaOH ausgezogen und 0,3 g Neutralteile abgetrennt. Die alkalische Lösung wurde bei 0° mit HCl 1:1 angesäuert und die sauren Teile mit Äther extrahiert. Die Destillation gab: 1) 100—102° (0,4 mm) 2,43 g; 2) 125—140° 2,03 g. Fraktion 1 wurde in einem *Widmer*-Kolben redestilliert, Sdp. 80—85°/0,2 mm. 1,3 g wurden wie oben mit 6,22 g KMnO₄ oxydiert. Nach dem Abfiltrieren des MnO₂ wurde die wässrig-alkalische Lösung mit HCl 1:1 angesäuert und direkt im Apparat von *Kutscher-Steudel* extrahiert. Die Ätherlösung lieferte bei der Destillation 200 mg CH₃COOH, Sdp. 100—130° und 320 mg Lävulinsäure, Sdp. 150—160°/11 mm, welche nach 3 Tagen z. T. kristallisierte. Die CH₃COOH wurde durch ihr Benzyl-isothiuroniumsalz charakterisiert, Smp. 134—135° (aus wässrigem CH₃OH).

C₁₀H₁₄O₂N₂S Ber. C 53,07 H 6,24% Gef. C 53,12 H 6,20%

Von der Lävulinsäure wurde das p-Nitrophenylhydrazon hergestellt, Smp. 169—170° (aus wässrigem CH₃OH).

C₁₁H₁₃O₄N₃ Ber. C 52,58 H 5,22% Gef. C 52,52 H 5,29%

280 mg Säure der Fraktion 1 wurden in 4 cm³ CH₃COOH mit 20 mg PtO₂ hydriert. Aufnahme 2 Mol. H₂. Das Tetrahydroprodukt wurde destilliert und ins Benzyl-isothiuroniumsalz verwandelt; Smp. 128—129°, identisch mit dem weiter oben beschriebenen Präparat aus Säure XXIX.

Fraktion 2 der Säuren von der Cyclisation wurde nochmals fraktioniert: 2a) 92—94° (0,02 mm) 0,5 g; 2b) 110—133°. Analysenfraktion von 2b: Sdp. 128—130°/0,02 mm; d₄²⁰ = 1,0459; n_D²⁰ = 1,4748; M_D ber. für C₉H₁₆O₃ $\bar{1}$ 46,35; gef. 46,34.

C₉H₁₆O₃ Ber. C 62,76 H 9,36 „H“ (für 2 OH) 1,18%
Gef. „ 63,04 „ 9,30 „ „ 0,98%

UV.-Spektrum: λ_{max} = 218 mμ, log ε = 3,8. Es liegt Hydroxysäure XXX oder XXXI vor.

Das Allophanat der Hydroxysäure kristallisierte nicht.

350 mg Säure wurden hydriert (3,6 cm³ CH₃COOH/15 mg PtO₂). Aufnahme 1 Mol. H₂, Dauer 1 Std.

Dodecatrien-(3,5,9)-on-(2) (XXXIII) (*F. Zobrist*).

5,2 g Nonadien-(2trans,6cis)-ol-(1) (XXXII)²⁸, 160 cm³ abs. Benzol, 70 cm³ abs. Aceton und 7 g Al-Isopropylat wurden im N₂-Strom 40 Std. zum Rückfluss erhitzt (*Oppenauer*). Nach Abdestillieren des grössten Teils von Aceton und Benzol wurde das Reaktionsprodukt in der Kälte mit verd. H₂SO₄ zerlegt, das Öl in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Man erhielt bei Destillation unter 12 mm: 1) 98—102° 2,65 g unveränderten Alkohol XXXII; 2) 137—143° 1,84 g Keton XXXIII, grünlich-gelbes Öl, das an der Luft ziemlich rasch verharzt.

Phenylsemicarbazon: 0,3 g Keton wurden mit 0,25 g Phenylsemicarbazid in 3 cm³ CH₃OH 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Da beim Abkühlen nichts auskristallisierte, wurde der Alkohol im Vakuum abgesaugt, das Produkt in CHCl₃ aufgenommen und mit verd.

HCl ausgeschüttelt, hernach die Lösung neutral gewaschen und das CHCl_3 entfernt. Der harzige Rückstand konnte durch Anreiben mit einigen Tropfen CH_3OH zur Kristallisation gebracht werden. Das Derivat kristallisierte dann aus CH_3OH in feinen, farblosen Nadelchen, Smp. 101—102°. Am Licht verfärbt sich das Präparat schon nach einigen Tagen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ Ber. C 73,28 H 8,09% Gef. C 72,93 H 7,88%

Bei 2 weiteren Versuchen wurde das Al-Isopropylat durch Al-tert.-Butylat bzw. Al-Phenolat ersetzt. Bei gleichen Ansätzen wie im ersten Versuch wurden indessen nur 1,3 bzw. 1,0 g Keton erhalten.

Cyclisationsversuche. a) 1,0 g Keton XXXIII (frisch destilliert) wurde bei 30° langsam unter Rühren zu 7,5 g 85-proz. H_3PO_4 getropft und das Gemisch 30 Min. bei der gleichen Temperatur weitergerührt. Die Masse färbte sich tiefbraun. Dann setzte man unter Kühlung und Rühren 25 cm^3 H_2O zu und nahm das ausgefallte Öl in Äther auf. Die Ätherlösung wusch man mit Na_2CO_3 und H_2O und unterwarf den Rückstand der Destillation mit H_2O -Dampf. Aus dem Destillat gewann man 0,7 g Öl vom Sdp. 137—142°/14 mm. Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 101—102° und war identisch mit dem Derivat des Ausgangsketons.

b) 1,0 g Keton wurde mit 8 cm^3 HCOOH 20 Min. auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, wobei tiefrote Färbung auftrat. Die HCOOH wurde am Vakuum abgesaugt, der Rückstand in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und der Rückstand der Ätherlösung mit H_2O -Dampf destilliert. Dabei blieb etwas Harz zurück. Das Destillat gab 0,6 g unverändertes Keton, Sdp. 137—142°/14 mm.

Nonadien-(2,6)-säure (XXXV) (A. Caliezi).

2 Ansätze zu je 10,0 g Nonadienol XXXII wurden in 1,5 l Petroläther (Sdp. 36—60°) gelöst und mit 300 g MnO_2 versetzt. Dann liess man das Gemisch unter zeitweiligem Schütteln 10 Tage unter Lichtabschluss stehen. Hierauf wurde die Lösung abdekantiert und das MnO_2 mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Das aus dem Petrolätherrückstand erhaltene Produkt zeigte bei der Oximierung einen Gehalt an 35% Aldehyd.

22,8 g AgNO_3 wurden in wenig H_2O gelöst, mit 40 cm^3 Alkohol versetzt und zu 20 g des beschriebenen Oxydationsproduktes gegossen. Das erhaltene Gemisch versetzte man unter Kühlung mit einer Lösung von 13 g KOH in 100 cm^3 H_2O und schüttelte das Ganze 48 Std. bei Zimmertemperatur. Die Aufarbeitung lieferte 4,7 g Säure XXXV und 14,8 g Alkohol XXXII. Die Säure zeigte: Sdp. 84°/0,01 mm; $d_4^{18} = 0,9581$; $n_D^{18} = 1,4769$; M_D ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ $\sqrt{2}$ 44,36; gef. 45,47; $EM_D = +1,11$.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,20 H 9,09%

UV.-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,0$.

Benzyl-isothiuroniumsalz (aus Aceton) Smp. 152,5—153,5°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ Ber. C 63,72 H 7,55% Gef. C 63,47 H 7,86%

Cyclisationsversuch. 3,05 g Säure XXXV wurden unter Rühren zu einem Gemisch von 6 cm^3 HCOOH und 12 Tropfen konz. H_2SO_4 getropft. Es trat hierbei keine Erwärmung ein. Man erhitze das Gemisch 2 Std. auf 60—70°. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde aufgearbeitet und in Sauer und Neutral (Spur) getrennt. Bei der Destillation der sauren Teile (roh 3,1 g) konnten 1,65 g unveränderte Säure XXXV abgetrennt werden; $d_4^{18} = 0,9585$; $n_D^{18} = 1,4769$; Benzyl-isothiuroniumsalz Smp. 152—153°, identisch mit dem oben beschriebenen Präparat. 114 mg Säure wurden hydriert ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{PtO}_2$), Aufnahme 2 Mol H_2 .

Der Nachlauf der Säure von dem Cyclisationsversuch ging bei 140°/0,05 mm über. Er wurde noch zweimal im Kugelrohr langsam destilliert. Mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ keine Färbung.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ Ber. C 62,76 H 9,36 „H“ (für 2 OH) 1,16%
Gef. „ 62,39 „ 8,88 „ 1,33%

108 mg wurden hydriert ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{PtO}_2$); Aufnahme 1 Mol H_2 .

2,5-Dimethyl-3-hydroxymethyl-heptadien-(1,5) (XXXVIII)

(A. Lauchenauer).

Die Herstellung dieser Verbindung wurde früher beschrieben²⁹).

Cyclisationsversuch. 5,5 g Acetat von Alkohol XXXVIII (Sdp. 105–107°/14 mm) wurden in 15 cm³ HCOOH 30 Min. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, wobei sich das Gemisch bald dunkel färbte. Nach Abkühlen goss man das Ganze in Eiswasser, neutralisierte mit festem Na₂CO₃ und nahm das Öl in tiefsiedendem Petroläther auf. Die Destillation ergab 2,53 g eines Produktes vom Sdp. 102–105°/13 mm und einige Tropfen Nachlauf (Sdp. 120–145°/13 mm). Im Kolben blieb ein relativ dünner, aber undestillierbarer Rückstand. Die Fraktion Sdp. 102–105°/13 mm wurde mit KOH/CH₃OH verseift und das erhaltene Alkoholgemisch bei 14 mm destilliert: 1) 88–95° 0,50 g; 2) 95–97° 0,72 g; 3) 97–105° 0,44 g. Fraktion 1 enthielt noch Kohlenwasserstoffe. Es wurde nochmals etwas Vorlauf abgetrennt und der Rest ins Allophanat verwandelt; Smp. nach viermaligem Umkristallisieren aus CH₃OH/H₂O 113–114°. Dieses Präparat wurde hierauf durch fraktionierte Kristallisation in 4 Anteile aufgetrennt, von denen aber alle wieder den gleichen Smp. 113–114° zeigten. Das Präparat war also einheitlich.

C₁₂H₂₀O₃N₂ Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,15 H 8,39%

Die Mischprobe mit dem Allophanat des Ausgangsalkohols XXXVIII (Smp. 123°) schmolz bei 115–116°.

Fraktion 2 wurde ebenfalls durch nochmalige Abtrennung von etwas Vor- und Nachlauf weiter gereinigt. Diese Fraktion enthielt wahrscheinlich bereits etwas Oxidoalkohol. 0,39 g wurden hydriert (CH₃COOH/PtO₂). Nach Aufnahme von 1,92 Mol. H₂ war das Produkt gegen C(NO₂)₄ gesättigt. Das Hydrierungsprodukt verwandelte man ins Allophanat, Smp. 124° (viermal aus wässrigem CH₃OH), nicht erniedrigt in Mischung mit dem Allophanat des Tetrahydroderivates von XXXVIII, Smp. 125°.

Fraktion 3 zeigte kümmelartigen Geruch. Eine Mittelfraktion, Sdp. 102–105°/13 mm, gab ein Allophanat, das nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Benzol noch nicht ganz konstant bei 149–150° schmolz. Es lag das noch nicht ganz reine Derivat eines Oxidoalkohols vor.

C₁₂H₂₂O₄N₂ Ber. C 55,79 H 8,58% Gef. C 56,23 H 8,43%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden in alkoholischer Lösung mit einem Beckman-Apparat bestimmt (Leitung Herr Dr. O. Häfliger). Die IR.-Spektren wurden unter Leitung von Herrn Prof. H. H. Günthard mit einem Baird-Double-beam-Spektrophotometer aufgenommen.

SUMMARY.

The influence of the lone methyl and the geminal dimethyl group (contained in all aliphatic natural terpene compounds) on the acid-catalyzed cyclization is examined. For this purpose, terpenelike model substances of the geranyl and the lavandulyl series are prepared, in which these substituents are entirely or partly absent. The behaviour of these substances under conditions which have been proved favorable for ring closure of the corresponding normal terpene compounds has been studied:

Compounds without the lone methyl group do cyclize, although in some cases less readily than the normal terpenes, to give the hydrates of the expected unsaturated ring isomers.

For compounds in which the geminal dimethyl group is entirely absent, formation of a 5-ring, but not that of a 6-ring, would be theoretically possible. However, no cyclization at all could be observed.

For compounds in which the geminal group is replaced by a single methyl or ethyl group, formation of a 6-ring could not be excluded theoretically. Practically, in this case also no ring closure occurred.

It is concluded that ring closure to carbocyclic compounds fails when the geminal dimethyl group—or perhaps two other small alkyl substituents—is not present at one end of the aliphatic diene system.

The importance of the particular structure of true terpene compounds for the acid-catalyzed cyclization is emphasized.

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

155. Über die *cis*, *trans*-isomeren 4-Cyclohexyl-buten-(3)-one-(2)

von V. Theus¹⁾ und H. Schinz.

(9. VI. 56.)

In zwei frühern Mitteilungen²⁾ beschrieben wir die *cis*- und *trans*-Form von a) Decen-(3)-on-(2) und Hepten-(3)-on-(2) sowie von b) 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) und 3-Phenyl-propen-(2)-al. Wir haben jetzt ein α , β -ungesättigtes Methylketon untersucht, das eine Mittelstellung zwischen den Carbonylverbindungen der Gruppen a und b einnimmt, indem die Äthylenbindung sich in Nachbarstellung zu einem hydroaromatischen Ring befindet, nämlich das 4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (Hexahydro-benzalacetone).

Trans-Form.

Das in der Literatur schon beschriebene *trans*-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (V)³⁾ wurde zum Vergleich mit dem noch unbekanntem *cis*-Isomeren frisch hergestellt. Das benötigte Cyclohexylmethanal

¹⁾ Vgl. Diss. ETH., Zürich 1956.

²⁾ V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz, Helv. **38**, 239 (1955); G. Gamboni, V. Theus & H. Schinz, Helv. **38**, 255 (1955). — Wir haben hier nachzutragen, dass G. van Bree, Bull. Soc. chim. Belg. **57**, 71 (1948), *cis*-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) schon vor uns beschrieben hat. Herr Prof. A. Bruylants, Louvain, hatte die Freundlichkeit, uns auf diese Arbeit seines ehemaligen Schülers, die uns leider entgangen war, aufmerksam zu machen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen möchten. G. van Bree hatte dieses *cis*-Keton durch Bestrahlung des *trans*-Isomeren mit UV.-Licht erhalten und durch eine Kombination von fraktionierter Destillation und fraktionierter Kristallisation isoliert. Die physikalischen Daten seines Präparates weichen etwas ab von denjenigen unseres auf rein chemischem Weg hergestellten *cis*-Ketons, die Semicarbazone stimmen aber gut überein. Für nähere Angaben, u. a. eine Smp.-Kurve binärer Gemische von *cis*- und *trans*-Keton vgl. die erwähnte Originalarbeit.

³⁾ G. A. R. Kon & L. F. Smith, J. chem. Soc. **28**, 1792 (1926); S. S. G. Sircar, *ibid.* **30**, 54 (1928).