

Zusammenfassung.

Natürliches und synthetisches Lavandulol wurden mit Ameisensäure cyclisiert.

Auf Grund der Analogie mit dem Übergang von Geraniol in Cyclogeraniol wurde für Cyclolavandulol die hypothetische Formel eines 1,1,3-Trimethyl-4-oxymethyl-cyclohexens-(2) als wahrscheinlich angenommen.

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

207. Der oxydative Abbau des (+)-Cyclolavandulols

von H. L. Simon¹⁾ und H. Schinz.

(18. VI. 49.)

Wie in der vorhergehenden Mitteilung²⁾ gezeigt wurde, kann das Lavandulol (V) in ein cyclisches Isomeres übergeführt werden. Die für das Cyclolavandulol vorgeschlagene hypothetische Strukturformel VI stützte sich auf die Analogie mit dem Übergang von Geraniol (I) in Cyclogeraniol (II)³⁾. Es sollte nun durch oxydativen Abbau geprüft werden, ob unsere Annahme richtig sei.

Da zwischen Cyclogeraniol und Cyclolavandulol Ähnlichkeit besteht⁴⁾, führten wir zuerst einen Abbau an der erstern Verbindung durch. Dazu stand uns ein aus der reinen α -Form bestehendes Präparat zur Verfügung. Als Oxydationsmittel diente Kaliumpermanganat. Bei 0° wurde in anfangs neutraler und hernach schwach alkalischer Lösung rasch eine 3 „0“ und darauf bei Zimmertemperatur eine weitere 2 „0“ entsprechende Menge Oxydationsmittel verbraucht. Bei der Aufarbeitung konnte ohne Schwierigkeiten Isogeronensäure (IV) (C₉H₁₆O₃) als Semicarbazon vom Smp. 198° isoliert werden, die sich aus der primär entstandenen β -Ketosäure III durch Abspaltung von CO₂ gebildet hatte.

Wenn dem Cyclolavandulol Konstitution VI zukäme, sollte es bei der Oxydation auf analoge Art über die β -Ketosäure VII Geron-

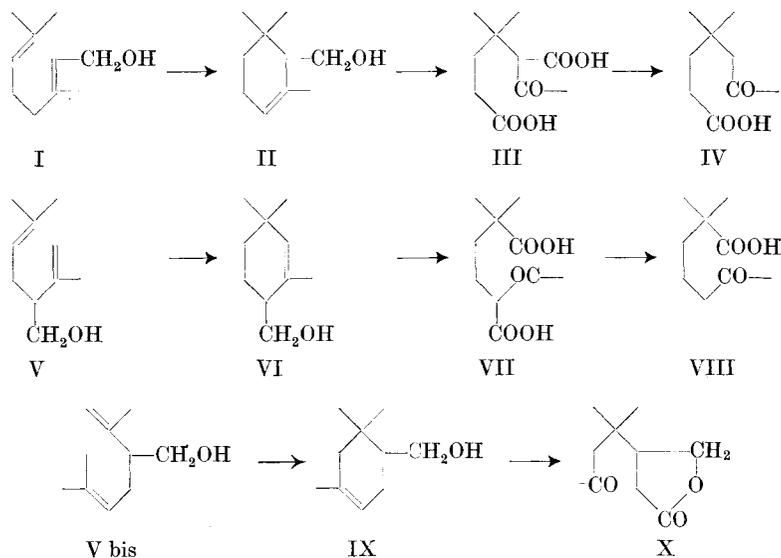
¹⁾ Vgl. Diss. H. L. Simon, ETH., 1948 im Druck erschienen.

²⁾ J.-P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schäppi, F. Steiner und H. Schinz, Helv. **32**, 1564 (1949).

³⁾ Formel II stellt die α -Form dar.

⁴⁾ Die entsprechenden aliphatischen Verbindungen, Geraniol und Lavandulol, zeigen ebenfalls grosse gegenseitige Ähnlichkeit.

säure (VIII) ($C_9H_{16}O_3$)¹⁾ liefern. Die Reaktion, welche mit der optisch aktiven Verbindung ausgeführt wurde, nahm jedoch einen andern Verlauf. Bei 0° wurden zwar etwa gleich schnell wie beim Cyclogeraniol 3 „0“ aufgenommen. Der weitere Verbrauch an Oxydationsmittel bei



Zimmertemperatur erfolgte aber um ein Vielfaches langsamer und betrug selbst bei 24stündiger Behandlung insgesamt kaum mehr als ein zusätzliches „0“. Mit Semicarbazid wurde ein sehr schwerlösliches Umsetzungsprodukt der Zusammensetzung $C_{11}H_{19}O_3N_3$ (entsprechend einer Carbonylverbindung $C_{10}H_{16}O_3$) vom Smp. 212—213° erhalten. Die Ausbeute an diesem Produkt liess sich vervierfachen, wenn zur Oxydation nur gerade die bei 0° aufgenommene, 3 „0“ entsprechende Menge Permanganat verwendet wurde²⁾.

Die Bildung eines Abbauproduktes $C_{10}H_{16}O_3$ mit 1 Carbonylgruppe und der Verbrauch von bloss 3 „0“ bei der Oxydation schienen sich am einfachsten durch die Annahme erklären zu lassen, dass die beiden restlichen O-Atome einer Lactongruppierung angehören.

Wenn das Lavandulol im Sinne der Formeln Vbis \rightarrow IX cyclisieren würde, könnte beim Abbau ein Ketolacton der erwähnten Bruttoformel und der Konstitution X³⁾ entstehen, da die Alkohol-

¹⁾ Die Geronsäure ist vom Abbau des β -Jonons her bekannt. Ihr Semicarbazon schmilzt bei 164°.

²⁾ Neben diesem Abbauprodukt entstand bei der Oxydation ein Gemisch von Säuren, aus dem sich keine einheitlichen Produkte fassen liessen.

³⁾ Ketolacton X ist ein Isomeres des Homoterpenylsäure-methylketons, das beim oxydativen Abbau des Terpeneols entsteht; vgl. *O. Wallach, A. 291, 342* (1896); *W. Hückel und F. Nerdel, A. 528, 57* (1937).

gruppe beim 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4) (IX)¹⁾ weiter von der Doppelbindung entfernt ist als bei VI und deshalb schwerer angegriffen wird.

Bei der Bildung des cyclischen Alkohols IX wäre am Ringschluss eine aktivierte Methylgruppe beteiligt²⁾, während bei den bisher bekannten Beispielen ähnlicher Cycloverbindungen (Cyclogeraniol, Jonone) eine Brücke zwischen zwei direkt an Äthylenbindungen liegenden C-Atomen entsteht.

Für die „Natürlichkeit“ einer solchen Struktur schien die Tatsache zu sprechen, dass sich durch Polymerisation von β -Methylcrotonaldehyd 1,1,5-Trimethyl-2-formyl-cyclohexadien-(2,4) bildet³⁾, d. h. eine Substanz, welche das gleiche Skelett besitzt wie IX. Verbindungen mit einem der Formel VI entsprechenden Gerüst waren dagegen bisher nicht bekannt.

Zu einem weiteren Abbau der Carbonylverbindung $C_{10}H_{16}O_3$ fehlte es uns an Substanz. Andererseits stiessen Versuche zur synthetischen Bereitung des Ketolactons X⁴⁾ auf Schwierigkeiten. Es gelang jedoch, den cyclischen Alkohol IX selbst durch Synthesedarzustellen. Darüber wird in einer spätern Mitteilung berichtet.

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

Experimenteller Teil⁵⁾.

Abbau des α -Cyclogeraniols mit Kaliumpermanganat.

1,54 g α -Cyclogeraniol in 20 cm³ Petroläther wurden bei 0° unter fortwährendem Umschütteln portionenweise mit einer Lösung von 3,16 g Kaliumpermanganat (entspr. 3 „0“) in 150 cm³ Wasser versetzt. Diese Menge Oxydationsmittel war in weniger als 1 Stunde verbraucht. Dann wurden weitere 2,10 g Kaliumpermanganat (entspr. 2 „0“) in 150 cm³ Wasser zugesetzt. Nach 24stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur war Entfärbung erreicht. Der Braunstein wurde abfiltriert und das alkalische Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingengt. Das beim Ansäuern ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung lieferte 0,89 g eines

¹⁾ Weitere Möglichkeiten sind in der Diss. von *H. L. Simon* diskutiert, S. 20—26. Die mit IX isomere Substanz mit der Doppelbindung in 5,6-Stellung kann jetzt ausgeschlossen werden. Der nach *O. Jitkov* und *M. T. Bogert*, *Am. Soc.* **63**, 1979 (1941), hergestellte Alkohol gibt ein Allophanat vom Smp. 148—149°, und dieses zeigt mit dem Derivat des *d,l*-Cyclolavandulols einen Mischschmelzpunkt von 138—139°, vgl. eine spätere Abhandlung von *U. Steiner* und *H. Schinz*.

²⁾ Einen ähnlichen Ringschluss an einer durch eine α, β -ständige Doppelbindung aktivierten Methylengruppe nehmen *J. W. Batty*, *J. M. Heilbron* und *E. W. Jones*, *Soc.* **1939**, 1556, für ein Cycloprodukt aus Pseudo-jonylidenaetaldehyd „b“ an.

³⁾ *G. F. Fischer* und *K. Löwenberg*, *A.* **494**, 263 (1932). Die Kondensation wird mittels Natriumamid in Ätherlösung ausgeführt.

⁴⁾ Vgl. Diss. *Ad. Kaufmann*, ETH., erscheint demnächst im Druck.

⁵⁾ Bei den Schmelzpunktangaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

Produktes vom Sdp. 120–130° (0,03 mm). Dieses wurde mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazidacetat über Nacht stehen gelassen und darauf der grösste Teil des Lösungsmittels verdunstet. Die ausgefallenen 460 mg rohen Semicarbazons wurden durch Digerieren mit wenig eiskaltem Äthanol von wenig anhaftendem Öl befreit und darauf 2mal aus Äthanol umkrystallisiert, wobei der Smp. auf 197–198° stieg. Mit einem gleichschmelzenden Präparat von Isogeronsäure-semicarbazon, welches durch Oxydation von α -Jonon gewonnen worden war, ergab das von uns erhaltene Derivat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Abbau des (+)-Cyclolavandulols mit Kaliumpermanganat.

Mit 5 „,0“. 1,54 g (+)-Cyclolavandulol wurden, wie beim Cyclogeraniol angegeben, mit Kaliumpermanganat behandelt. Bei 0° fand ebenfalls schneller Verbrauch von 3 „,0“ statt. Bei weiterer Behandlung während 30 Stunden bei Zimmertemperatur wurde von den restlichen 2 „,0“ kaum die Hälfte aufgenommen. Man erhielt 0,77 g saure Oxydationsprodukte vom Sdp. 115–135° (0,07 mm). Daraus wurde ein sehr schwerlösliches Semicarbazon erhalten, welches sofort aus der Ansatzlösung ausfiel. Nach Umkrystallisieren aus Methanol (zum Lösen war längeres Kochen am Rückfluss nötig) schmolz das Derivat bei 212–213°. Ausbeute 40 mg.

Mit 3 „,0“. 2,26 g (+)-Cyclolavandulol behandelte man bei 0° mit 3 „,0“. Aus den 0,87 g destillierten sauren Oxydationsprodukten erhielt man 260 mg Rohsemicarbazon vom Smp. 208–209°. Nach 1maligem Umkrystallisieren aus viel Methanol wurde der konstante Smp. 212–213° erreicht. Wegen der ausserordentlich geringen Löslichkeit in sämtlichen Solventien konnte das optische Drehvermögen nicht bestimmt werden.

3,728 mg Subst. gaben 7,471 mg CO ₂ und 2,658 mg H ₂ O
2,155 mg Subst. gaben 0,333 cm ³ N ₂ (17°, 730 mm)
C ₁₁ H ₁₉ O ₃ N ₃ Ber. C 54,75 H 7,94 N 17,42%
Gef. „ 54,69 „ 7,97 „ 17,48%

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

Zusammenfassung.

Beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat wurde aus (+)-Cyclolavandulol eine Carbonylverbindung erhalten, welche nach der Analyse des Semicarbazons die Bruttoformel C₁₀H₁₆O₃ besitzt.

Für das Cyclolavandulol wird hypothetisch die Konstitution des 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexens-(4) in Betracht gezogen, welches beim Abbau ein Ketolacton C₁₀H₁₆O₃ liefern könnte.

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