

273. Veilchenriechstoffe.(18. Mitteilung¹)).**Einige Synthesen aus dem Gebiet der Abbauprodukte
von Tetrahydro-iron**von **G. Schäppi**²) und **C. F. Seidel**.

(28. X. 47.)

Zum Zwecke des Vergleichs mit einigen der wichtigsten, in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Abbauprodukte des Tetrahydro-irons haben wir folgende Substanzen synthetisch dargestellt:

A. Die beiden stereoisomeren 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexanone-(6) (IXa und IXb), von denen das eine mit dem cyclischen Keton $C_{10}H_{18}O$ identisch ist, das beim Abbau der optisch inaktiven Säure $C_{12}H_{22}O_2$ erhalten wurde. Mit der Aufklärung dieses wichtigen Abbauproduktes ist sowohl die Sechsring-Struktur des Irons als auch die Lage der Seitenkette bewiesen³).

B. Zwei stereoisomere 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexan-carbonsäuren-(6) (XII), von denen jedoch keine mit der optisch inaktiven Säure $C_{11}H_{20}O_2$ identisch ist. Da theoretisch vier Stereoisomere dieser Strukturformel möglich sind (XIIa—d), muss im Abbauprodukt eine der beiden ändern, bei der Synthese nicht erhaltenen Formen vorliegen.

C. (1,1,2-Trimethyl-cycloheptyl)-essigsäure ($C_{12}H_{22}O_2$) (XVIII). Diese Verbindung wurde zu einer Zeit dargestellt, da die Siebenringformel für Iron noch nicht ausgeschlossen war.

D. 1,1,2-Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(7) ($C_{11}H_{20}O_2$) (XX). Für diese Substanz gilt das gleiche wie für C. Die Darstellung der Verbindungen C und D wird des allgemeinen Interesses halber, das sie bieten können, mitgeteilt.

A. Darstellung der beiden stereoisomeren 1, 1, 2, 5-Tetramethyl-cyclohexanone-(6) (IXa und IXb).

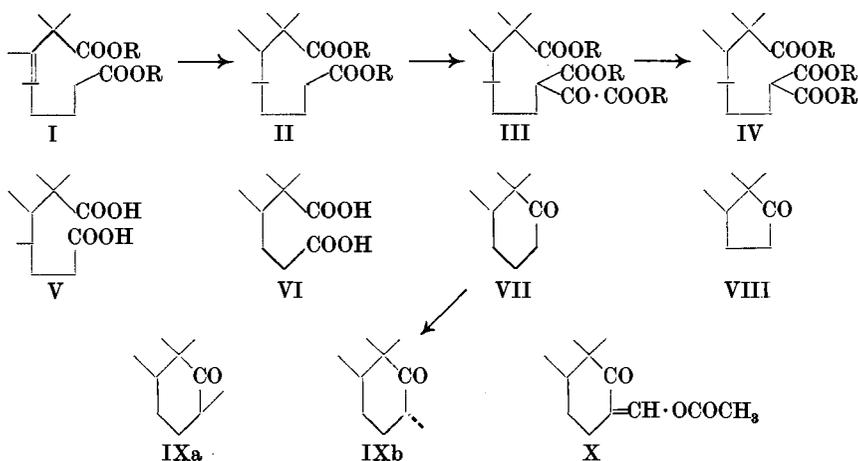
Als Ausgangsmaterial diente uns 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (VII), das durch Cyclisation der α, α, β -Trimethyl-pimelinsäure (V) erhalten werden kann. Letztere Säure beschafften wir uns ausgehend von Δ^3 -2,3-Dimethyl-hepten-2,7-dicarbonsäure-ester (I), von dem uns eine grössere Menge zur Verfügung stand⁴), auf folgendem Weg:

¹) 17. Mitteilung, *Helv.* **30**, 2168 (1947).

²) Vgl. auch die demnächst im Druck erscheinende Diss. v. *G. Schäppi*.

³) In der 17. Mitteilung werden noch einige andere Beweise für die Sechsringstruktur mitgeteilt.

⁴) Vgl. die Darstellung der Säure in einer späteren Mitteilung; vgl. weiter unter C, Anmerkung 1, S. 2202.



Der Ester (I) wurde zunächst zum α, α, β -Trimethyl-korcsäure-ester (II) hydriert. Diese Verbindung musste nun in das nächst niedrigere Homologe übergeführt werden. Durch Kondensation mit Oxalsäure-ester wurde der α' -Äthoxalyl- α, α, β -trimethyl-korcsäure-ester (III) hergestellt, welcher durch Abspaltung von Kohlenmonoxyd fast quantitativ in den substituierten Malonester (IV) überging. Nach Verseifung desselben erhielt man bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in guter Ausbeute die α, α, β -Trimethyl-pimelinsäure (V), welche nur mit wenig α, α, β -Trimethyl-adipinsäure (VI) verunreinigt war. Bei der Destillation der Säure V über wenig Bariumhydroxyd wurde das 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (VII) gewonnen, welches mit etwas aus Trimethyl-adipinsäure (VI) entstandenem 1,1,2-Trimethyl-cyclopentanon-(5) (VIII) vermischt war. Die beiden Ketone konnten durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Das Trimethyl-cyclopentanon (VIII) erwies sich auf Grund von Schmelzpunkt und Mischprobe des Semicarbazons als identisch mit dem Keton, welches früher¹⁾ durch Cyclisation der Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ vom Smp. 79—81° vom direkten Abbau des Irons mit Ozon und Chromsäure erhalten worden war. Damit liegt ein weiterer, eindeutiger Beweis vor für die Konstitution dieser Säure²⁾.

Die Methylierung des 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanons-(6) (VII) mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumamid³⁾ lieferte 65% an tetramethyliertem Keton. Zur Abtrennung von unverändertem Trimethyl-Produkt wurde das Ketongemisch mit Isoamylformiat umgesetzt, wobei das Trimethylprodukt in die Oxymethylenverbindung überging und mit Natronlauge abgetrennt werden konnte.

¹⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. 25, 192 (1942).

²⁾ Zwischen α, α, β - und β, β, γ -Trimethyl-adipinsäure wurde hier auf Grund des weiten Abbaus und der schweren Verseifbarkeit zu Gunsten der ersten entschieden.

³⁾ Haller, C. r. 157, 180, 738 (1913).

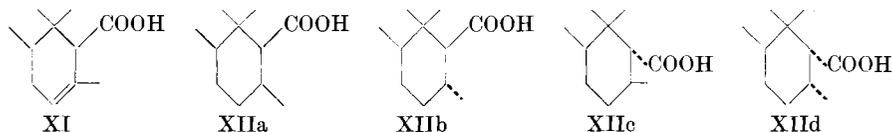
Das so erhaltene 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexanon-(6) (IXa oder b) ist sterisch einheitlich. Das Semicarbazon schmilzt bei 177°.

Durch katalytische Hydrierung des Acetats der Oxymethylenverbindung (X) wurde dagegen ausschliesslich das andere der beiden möglichen Stereoisomeren (IXa oder b) erhalten, das ein Semicarbazon vom Smp. 213° lieferte. Dieses erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit dem bei 214—215° schmelzenden Semicarbazon des beim Abbau der optisch inaktiven Säure C₁₂H₂₂O₂ (Smp. 122—123°) erhaltenen Ketons C₁₀H₁₈O.

B. Darstellung von zwei stereoisomeren 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexan-carbonsäuren-(6) (XII).

Das 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexanon-(6) (IX) ist infolge sterischer Hinderung durch die drei benachbarten Methylgruppen weder der Kondensation zum Glycidester noch derjenigen nach *Reformatszky* fähig. Diese Reaktionen liessen sich deshalb zum Aufbau der gewünschten Säure nicht gebrauchen.

Wir haben die Substanz indessen durch Hydrieren der 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(6) (XI) bereitet, deren Darstellung früher beschrieben wurde¹⁾. Man gewinnt die ungesättigte Säure in einheitlicher Form vom Smp. 74—74,5°²⁾ durch energische Verseifung der bereits bei der Wasserabspaltung aus ϵ -Methyl-oxidihydro-geraniumsäure-ester entstandenen cyclischen Esteranteile. Bei der Cyclisation der ϵ -Methyl-geraniumsäure mit Ameisensäure erhält man die gleiche Säure in etwas unreinerer Form³⁾; aus den in diesem Falle gewonnenen, flüssige Anteile enthaltenden Mutterlaugen konnte auch durch Überführen in Derivate kein reines Präparat mehr erzielt werden (das andere Stereoisomere oder eventl. die β -Form). Die Säure vom Smp. 74—74,5° zeigt im U.V. zwischen den Wellenlängen 220 und 240 m μ starke Absorption (log ϵ = 2,0—2,8) ohne Maximum. Die Kurve stimmt mit derjenigen der α -Cyclogeraniumsäure überein. Es liegt also auch in der Säure vom Smp. 74—74,5 die reine α -Form vor (XI).



¹⁾ L. Ruzicka und H. Schinz, Helv. **23**, 959 (1940). Bei der neuen Herstellung dieser Säure wurde die Methode durch einige im exp. Teil beschriebene Abänderungen verbessert.

²⁾ In der erwähnten Publikation wurde der Smp. 65—70° angegeben.

³⁾ Aus dem nach der Behandlung mit Ameisensäure erhaltenen Gemisch wurde die hier besprochene Cyclosäure auf Grund ihrer schweren Veresterbarkeit abgetrennt. Die leicht zu veresternden Anteile enthalten einen andern, bisher unbekanntes Cyclotyp, der im Falle der analogen Behandlung von einfacher Geraniumsäure genauer studiert wurde und über welchen in einer späteren Abhandlung berichtet wird.

Von der Dihydrosäure (XII) sind theoretisch 4 stereoisomere Racemate möglich. Durch Hydrierung der sterisch einheitlichen Säure (XI) vom Smp. 74—74,5° ist die Bildung von zweien davon möglich. Tatsächlich konnten beide erhalten werden. Sie besitzen die Smp. 106 bzw. 84°. Bei der Mischprobe der tiefer schmelzenden der beiden Verbindungen mit der beim Abbau des Tetrahydro-irons aus der inaktiven Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 122—123° erhaltenen, ebenfalls inaktiven Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 88—89° trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 25° ein. Aus den flüssigen Anteilen von (XI), die eventl. die andere stereoisomere ungesättigte α -Cyclo-säure enthalten konnten, wurde bei der Hydrierung wiederum die Säure vom Smp. 106° gewonnen; aus den flüssigen Anteilen der Hydrosäure konnte kein anderes einheitliches Isomeres mehr isoliert werden.

C. Darstellung von 1,1,2-Trimethyl-cycloheptan-essigsäure-(7) (XVIII).

Diese Säure sollte sich am einfachsten über das Kondensationsprodukt von 1,1,2-Trimethyl-cycloheptanon-(7) (XIII)¹⁾ mit Bromessigester herstellen lassen. Aber auch hier ist die sterische Hinderung noch so stark, dass die Reaktion nach *Reformatsky* praktisch nicht durchführbar ist.

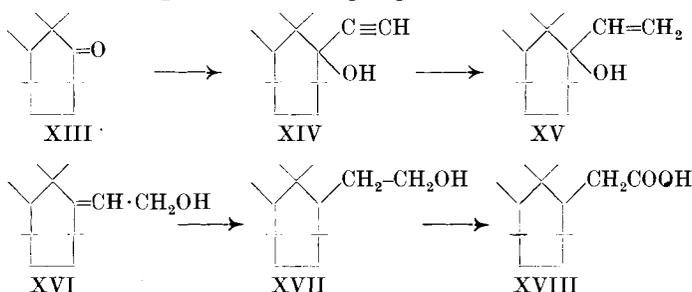
Hingegen lässt sich das Keton mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid zum Alkynylcarbinol (XIV) kondensieren²⁾, woraus sich eine andere Möglichkeit zur Darstellung der gewünschten Säure ergibt. Das durch partielle katalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat aus (XIV) erhältliche Vinylcarbinol (XV) gibt bei der Allylumlagerung, die in diesem Falle mit gutem Erfolg mit Acetanhydrid und Trichloressigsäure ausgeführt wurde, den primären Alkohol (XVI). Die Hydrierung der semicyclischen Doppelbindung gelingt am besten in Gegenwart von Platinoxid in Essigester. Aus dem gesättigten 1,1,2-Trimethyl-cycloheptyl-(7)-äthylalkohol (XVII) erhielt man bei der Oxydation mit Chromtrioxyd die bei 70° schmelzende 1,1,2-Trimethyl-cycloheptyl-(7)-essigsäure (XVIII). Die Mutterlaugen enthielten noch tiefer schmelzende Anteile, aus denen sich jedoch das andere Stereoisomere nicht in reiner Form isolieren liess.

Da die optisch inaktive Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Abbau des Tetrahydro-irons bei 122—123° schmilzt, kommt ein Vergleich mit der beschriebenen synthetischen Säure nicht in Frage. Die Mischprobe

¹⁾ Die Darstellung dieses Ketons wurde wie folgt ausgeführt: Durch Kondensation von α -Brom-isobuttersäure-ester mit δ -Acetyl-valeriansäure-ester und Wasserabspaltung aus dem entstandenen Oxyester erhält man Δ^3 -2,3-Dimethyl-hepten-2,7-dicarbonester (I). Dieser wird hydriert, der gesättigte Ester zur Säure verseift und diese über das Thorium-salz cyclisiert. Vgl. eine spätere Mitteilung.

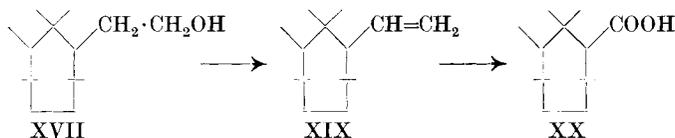
²⁾ Diese Reaktion ist in den folgenden Dissertationen (ETH.) beschrieben: *G. Firmenich* 1940; *H. v. Sprecher* 1942; *A. Bosshard* 1946.

mit der rechtsdrehenden Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 65—66° ergab eine starke Schmelzpunktserniedrigung.



D. Darstellung von 1,1,2-Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(7) (XX).

Das unter C beschriebene Cycloheptyl-äthanol (XVII) ergab bei der Wasserabspaltung über das Xanthogenat nach *Tschugaeff*, die hier sehr unbefriedigend verlief, den ungesättigten Kohlenwasserstoff



(XIX). Dieser lieferte bei der Ozonisation in schlechter Ausbeute die bei 89—90° schmelzende 1,1,2-Trimethyl-cycloheptyl-ameisensäure (XX). Die Mischprobe mit der beim Abbau des Tetrahydro-irons aus der inaktiven Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 122—123° erhaltenen inaktiven Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 88—90° zeigte eine Schmelzpunktserniedrigung.

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

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Synthese der beiden stereoisomeren 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexan-(6)-one.

*A*³-2,3-Dimethyl-hepten-2,7-dicarbonsäure-diäthylester (I)²⁾.

Das uns von der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf zur Verfügung gestellte Produkt wies nach zweimaliger Destillation folgende Daten auf:

Sdp. 113—114° (0,3 mm)

$d_4^{16} = 0,9878$; $n_D^{16} = 1,4531$; M_D Ber. für $C_{15}H_{26}O_4$ [F 74,30 Gef. 73,95.

Eine Probe des Esters wurde mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbad verseift, die erhaltene ungesättigte Dicarbonsäure schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther und schliesslich aus Wasser konstant bei 82—83°.

α , α , β -Trimethyl-korksäure-diäthylester (II).

245 g frisch destillierter ungesättigter Ester (I) wurden in der gleichen Menge Eisessig gelöst und unter Zugabe von 100 mg Platinoxid katalytisch hydriert. Nach 30 Stun-

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

²⁾ Vgl. die Darstellung dieser Substanz in einer späteren Mitteilung.

den kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand; es waren 19,8 Liter (0°/760 mm) Wasserstoff (ber. 20,3 Liter) aufgenommen worden. Das Produkt gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr¹⁾. Der hydrierte Ester (245 g) destillierte im Hochvakuum quantitativ bei 96—97° (0,1 mm), eine Mittelfraktion zeigte folgende Daten:

$$d_4^{14,7} = 0,9706; n_D^{14,7} = 1,4423; M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{28}O_4 \text{ 74,78 Gef. 74,30.}$$

3,802 mg Subst. gaben 9,163 mg CO₂ und 3,442 H₂O

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{28}O_4 \quad \text{Ber. C 66,14} \quad \text{H 10,36\%} \\ \text{Gef. ,, 65,77} \quad \text{,, 10,13\%} \end{array}$$

α' -Äthoxalyl- α, α, β -trimethyl-korksäure-diäthylester (III).

15,5 g unter Xylol pulverisiertes Natrium wurden mit absolutem Äther überschichtet und durch Zutropfen von 31,5 g absolutem Alkohol eine feine Suspension von kristallalkoholfreiem Natriumäthylat hergestellt. Unter Umschütteln liess man nun innert 10 Minuten 98,5 g (entspr. 1 Mol) frisch destillierten Oxalsäurediäthylester zufließen; das Natriumäthylat löste sich fast vollständig auf. Nach dem Nachlassen der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurden 183 g Trimethyl-korksäure-ester (II) zugegeben und nach einigem Stehen weitere 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Zur Aufarbeitung goss man auf Eis und schüttelte zur Entfernung der Neutralteile mehrmals mit Äther aus. Der wässrige Anteil wurde mit Schwefelsäure angesäuert (kongosauer) und der ausgefällte Äthoxalyl-trimethyl-korksäure-ester ausgeäthert (185 g). Aus der ursprünglichen ätherischen Lösung erhielt man beim Ausschütteln mit Pottaschelösung weitere 25,5 g Enol, sodass die Totalausbeute 207 g (84%) betrug, zurück blieben 49,9 g Neutrales. Die vereinigten Neutralteile verschiedener Ansätze wurden nach längerem Stehen erneut in Äther aufgenommen und mit Pottaschelösung ausgeschüttelt; es konnte so nochmals ca. $\frac{1}{7}$ davon als Enol gewonnen werden; der Rest erwies sich bei der Destillation als unveränderter Dicarbonester (II) (Sdp. 110—112° (0,2 mm)).

Mit Eisen(III)-chlorid gab das Oxalester-Kondensationsprodukt ($n_D^{15,5} = 1,4538$) eine blutrote Färbung.

2, 3-Dimethylheptan-2, 7, 7-tricarbonsäure-triäthylester (IV).

207 g Oxalester-Kondensationsprodukt (III) wurden in einem *Claisen*-Kolben im Wasserstrahlvakuum (11 mm) auf 160° Ölbadtemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur begann der Kolbeninhalt lebhaft aufzusieden, ohne dass aber ein Destillat überging, der Druck stieg auf 40 mm. Die Hauptmenge des Kohlenmonoxydes spaltete sich bei 165—167° ab, gegen Ende der Reaktion (erkennbar am Wiedererreichen des vollen Wasserstrahlvakuum) wurde kurze Zeit auf 190° erhitzt. Der entstandene substituierte Malonester wurde hierauf im Hochvakuum abdestilliert, bei Sdp. 132 (0,1 mm)—142° (0,2 mm) gingen 179 g über. Zur Zerstörung von noch vorhandenem Oxalester (III) wurde das Destillat erneut der Hochvakuumdestillation unterworfen; das Produkt (178,1 g = 93% Ausbeute) destillierte nun scharf bei 129—131° (0,08 mm) und hinterliess keinen Rückstand.

$$d_4^{14,6} = 1,021; n_D^{14,6} = 1,4462; M_D \text{ Ber. } C_{18}H_{32}O_6 \text{ 90,28 Gef. 90,03.}$$

3,614 mg Subst. gaben 8,238 mg CO₂ und 2,975 mg H₂O

$$\begin{array}{l} C_{18}H_{32}O_6 \quad \text{Ber. C 62,76} \quad \text{H 9,36\%} \\ \text{Gef. ,, 62,22} \quad \text{,, 9,21\%} \end{array}$$

2, 3-Dimethylheptan-2, 7, 7-tricarbonsäure.

3,3 g Tricarbonsäure-triäthylester (IV) wurden mit 13 cm³ 20-proz. äthanolischer Kalilauge während 2 Stunden verseift; es wurden 2,45 g eines dickflüssigen Öls erhalten,

¹⁾ Das Ausgangsmaterial enthielt vermutlich noch etwas Oxydihydrocarbonester entsprechend der Synthese durch Kondensation von δ -Acetylvalerianester mit α -Bromisobuttersäure-ester nach *Reformatsky* mit anschliessender Wasserabspaltung.

das erst nach längerem Stehen und Anreiben mit Cyclohexan-Benzol krystallisierte. Nach Streichen auf Ton wurde ein unscharf bei 98–108° schmelzendes Produkt gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, das mit einer Spur HCl versetzt war, wurde schliesslich die reine Tricarbonensäure erhalten, die unter CO₂-Abspaltung bei 125° schmolz.

3,829 mg Subst. gaben 7,747 mg CO₂ und 2,700 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₆ Ber. C 55,37 H 7,75%

Gef. ,, 55,21 ,, 7,89%

Oxydation von (IV) mit Kaliumpermanganat zur α, α, β -Trimethylpimelinsäure (V).

100 g Tricarbonsäure-ester (IV) wurden mit 75 g Kaliumhydroxyd (50% Überschuss) in 300 cm³ Äthanol zur Verseifung während 2 Stunden am Rückfluss gekocht; dann wurde in die alkalische Lösung Wasserdampf eingeleitet und so der Alkohol völlig abdestilliert. Die erhaltene wässrige Lösung neutralisierte man mit Schwefelsäure (Phenolphthalein) und gab dann noch weitere 7,9 cm³ (1 Äqu.) konz. Schwefelsäure zu. Unter Turbinieren und Kühlen auf +10° wurden nun 92,5 g Kaliumpermanganat (= 3 Atome Sauerstoff), gelöst in 1 ½ Liter Wasser, zugetropft. Um die schwach lackmussaure Reaktion¹⁾ der zu oxydierenden Lösung aufrecht zu erhalten, wurden im Verlauf der Oxydation, entsprechend der Kaliumpermanganatmenge, noch weitere 15,8 cm³ Schwefelsäure zugegeben. Bis zum Erreichen einer ½ Stunde bestehen bleibenden Rotfärbung der Oxydationslösung mussten weitere 7,5 g (8% Überschuss) Kaliumpermanganat und die entsprechende Schwefelsäuremenge zugegeben werden.

Zur Aufarbeitung wurde mit 200 cm³ gesättigter Natriumhydrogensulfidlösung und Äther versetzt, dann wurde unter Turbinieren Schwefelsäure bis zur kongosäuren Reaktion zulaufen gelassen. Der Braunstein ging völlig in Lösung. Die farblose ätherische Schicht gab beim Eindampfen 56,5 g (96%) eines dickflüssigen Öls. Die so erhaltene Dicarbonensäure (V) war noch mit durch weitem Abbau entstandenen Produkten wie Trimethyladipinsäure (VI) verunreinigt. Sie liess sich trotz vielen Versuchen nicht krystallin erhalten; eine Probe wurde deshalb in den Dimethylester übergeführt.

Dimethylester. 3 g rohe Dicarbonensäure wurden unter Eiskühlung bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach einstündigem Stehenlassen wurde die Lösung durch Zugabe von etwas Eisessig entfärbt, mit Sodalösung und Eiswasser neutral gewaschen, abgedampft und der Rückstand zweimal im *Vigreux*-Kolben fraktioniert destilliert. Die Mittelfraktion vom Sdp. 75–77° (0,03 mm) wurde analysiert:

3,766 mg Subst. gaben 8,603 mg CO₂ und 3,131 mg H₂O

2,073 mg verbrauchten 5,293 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₁₂H₂₂O₄ Ber. C 62,58 H 9,63 OCH₃ 26,96%

Gef. ,, 62,34 ,, 9,30 ,, 26,40%

Reine α, α, β -Trimethyl-pimelinsäure (V). Der Dimethylester wurde mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge verseift und der Alkohol mit Wasserdampf völlig abgeblasen. Die so erhaltene, reine Dicarbonensäure (V) schmolz nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 64–64,5° und gab mit der Säure, die durch Hydrierung des verseiften Kondensationsproduktes aus γ -Acetylbuttersäure-ester und α -Bromisobuttersäure²⁾ erhalten worden war, keine Schmelzpunktserniedrigung.

1, 1, 2-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (VII).

Ein Gemisch von 45 g roher Dicarbonensäure (V) und 2,25 g fein pulverisiertem, krystallisiertem Bariumhydroxyd wurde im Stickstoffstrom erhitzt. Die ersten Anteile des Zersetzungsproduktes destillierten bei 310° über; im Laufe der Operation wurde die

¹⁾ In schwach alkalischem Medium erfolgte die Entfärbung des Permanganats nur ausserst langsam.

²⁾ L. Ruzicka, Helv. 2, 156 (1919).

Temperatur auf 340—350° und zum Schluss bis gegen 400° gesteigert. Nach Entfernen der sauren Anteile wurde das neutrale Produkt zweimal im *Vigreux*-Kolben bei 10 mm fraktioniert destilliert:

1. Sdp. 49—51°	2,7 g
2. Sdp. 51—65°	1,4 g
3. Sdp. 66—67°	17,0 g

Fraktion 3 gab nahezu quantitativ das 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanon-(6)-semicarbazon (Smp. 200°)¹⁾; durch Spalten mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom wurde daraus das freie Keton (VII) regeneriert: Sdp. 68—69° (11 mm).

$$d_4^{15} = 0,9234; n_D^{15} = 1,4569; M_D \text{ Ber. für } C_9H_{16}O = 41,57 \text{ Gef. } 41,32.$$

3,788 mg Subst. gaben 10,688 mg CO₂ und 3,941 mg H₂O

C ₉ H ₁₆ O	Ber. C 77,09	H 11,50%
	Gef. „ 77,00	„ 11,64%

1, 1, 2-Trimethyl-cyclopentanon-(5) (VIII).

Die Fraktion 1 obiger Destillation wurde auf übliche Weise ins Semicarbazon übergeführt, das nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Methanol konstant bei 212° schmolz.

3,710 mg Subst. gaben 7,975 mg CO₂ und 3,111 mg H₂O

C ₉ H ₁₇ ON ₃ (aus C ₈ H ₁₄ O)	Ber. C 58,98	H 9,35%
	Gef. „ 58,66	„ 9,38%

Mit dem Semicarbazon des optisch aktiven Ketons C₈H₁₄O vom Smp. 214—215°, das bei der Cyclisation der Dicarbonsäure C₉H₁₆O₄ vom oxydativen Abbau des Irons²⁾ erhalten worden war, trat bei der Mischprobe keine Schmelzpunkterniedrigung ein.

Methylierung von 1, 1, 2-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (VII) mit Methyljodid und Natriumamid.

Zu 2,95 g (5% Überschuss) fein pulverisiertem Natriumamid, suspendiert in 50 cm³ absolutem Benzol, wurden unter öfterem Umschwenken 10,0 g reines Trimethyl-cyclohexanon (VII) zutropfen gelassen. Das Natriumamid löste sich unter lebhafter Ammoniakentwicklung auf und es entstand eine fast völlig klare, orangegelbe Lösung. Nach dem Nachlassen der Reaktion wurde noch 2½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht, dann liess man abkühlen und tropfte inert 20 Minuten 13,0 g (25% Überschuss) Methyljodid zu; unter starkem Aufsieden trat Abscheidung von festem Natriumjodid ein. Man erhitzte nun noch weitere 3 Stunden auf dem Wasserbad, liess über Nacht stehen, goss auf Eis und nahm in Äther auf. Die Destillation im Wasserstrahlvakuum gab 9,9 g eines unscharf bei 70—76° (11 mm) siedenden Ketongemisches, das sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen liess.

Trennung des Ketongemisches durch Umsetzung mit Isoamylformiat. Aus 1,63 g Natrium und 3,40 g absolutem Alkohol wurde wie üblich eine Suspension von krystallalkoholfreiem Natriumäthylat in 100 cm³ absolutem Äther dargestellt. Dazu gab man in einem Guss eine Lösung von 9,9 g des obigen Ketongemisches und 8,2 g Isoamylformiat in 20 cm³ absolutem Äther. Nach kurzem Umschwenken schied sich ein voluminöser, weisser Niederschlag ab; der Äther kam schwach ins Sieden. Man liess über Nacht stehen, goss auf Eis und schüttelte die alkalische wässrige Lösung mit Äther aus. Bei der fraktionierten Destillation des neutralen Anteils im *Widmer*-Kolben erhielt

¹⁾ Die oben beschriebene α, α, β -Trimethyl-primelinsäure (V) wurde andererseits auch aus 1,1,2-Trimethyl-6-oxymethylen-cycloheptanon-(7) durch oxydativen Abbau mit Ozon oder Kaliumpermanganat dargestellt. Die Zersetzung ihres Thoriumsalses lieferte das gleiche 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanon-(6), dessen Semicarbazon bei 202° schmolz. Vgl. auch eine spätere Abhandlung.

²⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, *Helv.* **25**, 202 (1942). Für dieses Semicarbazon ist dort ein zu hoher Smp. angegeben (221—222°). Der richtige Smp. ist 214—215°.

man neben einem beträchtlichen Vorlauf von Isoamylformiat 6,0 g (60% des bei der Methylierung erhaltenen Ketongemisches) scharf bei 77–78° (11 mm) siedendes Tetramethyl-cyclohexanon.

Semicarbazon. Zur Überführung ins Semicarbazon wurde mit 20-proz. methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung versetzt und verschlossen 5 Tage stehen gelassen; hierauf wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Um beide möglichen Isomeren fassen zu können, wurde sorgfältig nach dem Dreieckschema aus schwach verdünntem Methanol¹⁾ fraktioniert umkrystallisiert, das Produkt bestand aber praktisch ausschliesslich aus dem konstant bei 177° schmelzenden Isomeren; es konnten nur etwa 1% eines höher schmelzenden (Smp. 187–193°) Anteils erhalten werden.

3,680 mg Subst. gaben 8,442 mg CO₂ und 3,300 mg H₂O
 2,002 mg Subst. gaben 0,365 cm³ N₂ (20°, 712 mm)
 C₁₁H₂₁ON₃ (aus C₁₀H₁₈O) Ber. C 62,52 H 10,02 N 19,89%
 Gef. „ 62,61 „ 10,03 „ 19,89%

Spaltung. Das Semicarbazon musste vorerst mit der Oxalsäurelösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt werden bis Zersetzung eintrat, dann trieb man das freie Keton mit Wasserdampf über und nahm in Äther auf. Das Produkt destillierte quantitativ bei 78° (12 mm).

$d_4^{17,5} = 0,9100$; $n_D^{17,5} = 1,4557$; M_D Ber. C₁₀H₁₈O = 46,19 Gef. 46,01.
 3,594 mg Subst. gaben 10,217 mg CO₂ und 3,751 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76%
 Gef. „ 77,58 „ 11,68%

Katalytische Hydrierung des Oxymethylenacetats (X).

Oxymethylenverbindung. Die nach der Trennung des Ketongemisches mit Isoamylformiat erhaltene wässrige Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert, die ausgeschiedene Oxymethylenverbindung in Äther aufgenommen und bei 11 mm destilliert; man erhielt 3,50 g (30% des bei der Methylierung erhaltenen Ketongemisches) eines farblosen Öls vom Sdp. 99–101° (11 mm), das beim Stehen bald gelb und dickflüssig wurde.

$d_D^{20} = 1,026$; $n_D^{20} = 1,5017$; M_D Ber. für C₁₀H₁₆O₂ $\bar{1}$ 47,25; Gef. 48,30; $EM_D + 1,05$.
 3,634 mg Subst. gaben 9,439 mg CO₂ und 3,175 mg H₂O
 C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,39 H 9,59%
 Gef. „ 70,88 „ 9,78%

Acetat der Oxymethylenverbindung (X). 2,61 g frisch destillierte Oxymethylenverbindung wurden in 3,2 g (100% Überschuss) Essigsäure-anhydrid gelöst. Sobald ein Tropfen Pyridin zugegeben wurde, trat starke Wärmeentwicklung ein. Man liess eine halbe Stunde stehen und destillierte dann im Wasserstrahlvakuum die entstandene Essigsäure und überschüssiges Anhydrid ab. Bei der anschliessenden Hochvakuumdestillation erhielt man 3,11 g (95%) Acetat vom Sdp. 110–112° (0,35 mm) als farbloses Öl; bei längerem Stehen trat ebenfalls Gelbfärbung ein.

$d_4^{18} = 1,052$; $n_D^{18} = 1,4920$; M_D Ber. für C₁₂H₁₈O₃ $\bar{1}$ 56,61 Gef. 57,92; $EM_D = + 1,31$
 3,618 mg Subst. gaben 9,065 mg CO₂ und 2,805 mg H₂O
 C₁₂H₁₈O₃ Ber. C 68,54 H 8,63%
 Gef. „ 68,38 „ 8,68%

Aus einer Probe wurde das Semicarbazon dargestellt, das sehr rasch entsteht; nach Umkrystallisieren aus Methanol schmolz es bei 224–225°.

Hydrierung mit Palladium-Kohle. 1,61 g frisch destilliertes Oxymethylenacetat wurden in 10 cm³ Feinsprit mit 40 mg einer 20-proz. Palladium-Kohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging nur sehr träge vor sich; innert 8 Tagen wurden 258 cm³ (0°, 760 mm) (ber. 343 cm³) verbraucht, dann kam die Hydrierung überhaupt zum Stillstand, das Lösungsmittel roch nach Essigester.

¹⁾ Tetramethyl-cyclohexanon-semicarbazon ist in Methanol bedeutend leichter löslich als Trimethyl-cyclohexanon-semicarbazon.

Nach der Aufarbeitung und Destillation bei 11 mm wurden erhalten:

1. 78—80° 0,57 g; 2. höher siedende Teile 0,57 g.

Fraktion 2 gab mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung, Bromlösung wurde momentan entfärbt; mit methanolischem Semicarbazidacetat wurde auch bei mehrwöchigem Stehen kein kryst. Semicarbazon erhalten.

Fraktion I gab dagegen nach mehreren Tagen 0,45 g (30% i. Bez. auf Oxymethylenacetat) Semicarbazon vom Smp. 193—195°. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Methanol wurde der konstante Smp. 213° erreicht. Aus den Mutterlaugen konnte trotz fraktionierter Krystallisation kein zweites Isomeres isoliert werden.

3,736 mg Subst. gaben 8,562 mg CO₂ und 3,321 mg H₂O

2,090 mg Subst. gaben 0,375 cm³ N₂ (19°, 725 mm)

C₁₁H₂₁ON₃ (aus C₁₀H₁₈O) Ber. C 62,52 H 10,02 N 19,89%

Gef. ,, 62,54 ,, 9,95 ,, 20,00%

Das Semicarbazon vom Smp. 213° war nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Semicarbazon des beim Abbau der inaktiven Säure C₁₂H₂₂O₂ aus Tetrahydro-iron erhaltenen Ketons C₁₀H₁₈O.

Hydrierung mit Platin. 1,40 g Oxymethylenacetat nahmen bei der Hydrierung mit 11 mg eines wenig aktiven Platinkatalysators in 10 cm³ Feinsprit in 12 Stunden 340 cm³ (ber. 291 cm³) Wasserstoff auf. Bei der Destillation wurden 0,49 g vom Sdp. 80—82° (14 mm) erhalten, die aber nur 0,16 g (15%) Semicarbazon lieferten.

B. Darstellung von zwei stereoisomeren 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexan-carbonsäuren-(6) (XII).

Bei der Herstellung der 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(6) benützten wir im wesentlichen die Arbeitsweise von *Ruzicka* und *Schinz*¹⁾. Die Wasserabspaltung aus Pinakon wurde jedoch statt mit Naphtalin-β-sulfosäure mit 4 Mol Acetanhydrid unter Anwendung von Bromwasserstoff²⁾ als Katalysator bewirkt. Zur Darstellung des Dimethyl-butadien-monohydrobromids arbeitete man statt mit Eisessig-Bromwasserstoff mit trockenem, gasförmigem Bromwasserstoff, wobei sich die Ausbeute auf 70% erhöhte.

Der Oxydihydro-methyl-geraniumsäure-ester zeigte

Sdp. 87—90° (0,05 mm); $d_4^{14,5} = 0,9678$; $n_D^{14,5} = 1,4620$; M_D Ber. für C₁₃H₂₄O₃ $\bar{1}$ 64,93

Gef. 64,82.

Aus den bei der Wasserabspaltung mit Phosphortribromid und Pyridin aus dem Oxydihydroester erhaltenen schwer verseifbaren (= bereits cyclisierten) Esteranteilen erhielt man eine Säure (XI), die sich durch Umkrystallisieren aus 70-proz. Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt 74—74,5° bringen liess³⁾.

3,730 mg Subst. gaben 9,888 mg CO₂ und 3,339 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₂ Ber. C 72,49 H 9,96%

Gef. ,, 72,34 ,, 10,02%

Phenyl-phenacylester nach 2mal Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol Smp. 96°.

3,608 mg Subst. gaben 10,543 mg CO₂ und 2,438 mg H₂O

C₂₅H₂₈O₃ Ber. C 79,75 H 7,50%

Gef. ,, 79,74 ,, 7,56%

Benzyl-thiuronium-Salz Smp. 119°, Anilid Smp. 131°⁴⁾.

¹⁾ Helv. **23**, 959 (1940).

²⁾ Vgl. *L. P. Kyriakides*, Am. Soc. **36**, 991 (1914); *S. V. Lebedev* und *A. O. Yakubschik*, Soc. **1928**, 2191.

³⁾ Früher wurde nur der Smp. 65—70° erreicht, *Ruzicka* und *Schinz*, l. c.

⁴⁾ In Übereinstimmung mit dem Derivat von *Ruzicka* und *Schinz*.

Die bei der Wasserabspaltung mit Phosphortribromid und Pyridin entstandenen leicht verseifbaren Esteranteile ergaben eine Rohsäure, welche nach Behandlung mit Ameisensäure bei 100° 2 verschiedene Produkte lieferten:

1. Eine schwer veresterbare Cyclosäure, die nach mehrwöchigem Stehen zu etwa $\frac{1}{4}$ die schon oben erwähnte kristallisierte Säure vom Smp. 74—74,5° lieferte. Die restlichen $\frac{3}{4}$ blieben flüssig und zeigten

Sdp. 105° (0,2 mm); $d_4^{16} = 1,0045$; $n_D^{16} = 1,4843$; M_D Ber. für $C_{11}H_{18}O_2$ $\bar{1}$ 51,90 Gef. 51,87.

3,682 mg Subst. gaben 9,744 mg CO_2 und 3,245 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,49 H 9,96%

Gef. „ 72,22 „ 9,85%

Phenylacylester und Benzyl-thiuroniumsalz dieser Säure waren schmierig.

2. Eine leicht veresterbare Säure eines neuen Cyclisationstyps¹). Der cyclische Charakter ergibt sich aus der Molekular-Refraktion des Esters sowie aus dem Resultat der Hydrierung.

Methylester Sdp. 106—107° (10 mm); $d_4^{20} = 0,9600$; $n_D^{20} = 1,4653$; M_D Ber. für

$C_{12}H_{20}O_2$ $\bar{1}$ 56,61 Gef. 56,53.

0,45 g des Methylesters wurden in 3 cm³ Eisessig in Gegenwart von 20 mg vorhydriertem Platinoxid hydriert. Wasserstoffaufnahme nach 1 Stunde 1 Mol. Der gegen Tetranitromethan gesättigte Ester ergab bei der Verseifung eine ölige Säure.

Die freie ungesättigte Cyclosäure vom Sdp. 113° (0,3 mm) ergab bei der Hydrierung unter gleichen Bedingungen ein analoges Resultat. Die ölige hydrierte Säure wurde beim Kochen auf dem Wasserbad mit methylalkoholischer Schwefelsäure praktisch vollständig verestert.

a) Hydrierung der festen 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(6) Smp. 74—74,5° (XI).

1,03 g cyclische Säure (XI) wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 60 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator bis zur völligen Sättigung in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurden 130 cm³ Wasserstoff (ber. für 1 Mol H_2 125,5 cm³) aufgenommen. Das bei 104—107° (0,4 mm) siedende Reduktionsprodukt wies folgende Daten auf:

$d_4^{15} = 0,9916$; $n_D^{15} = 1,4727$; M_D Ber. für $C_{11}H_{20}O_2$ 52,34 Gef. 52,05

3,842 mg Subst. gaben 10,123 mg CO_2 und 3,756 mg H_2O

$C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,69 H 10,94%

Gef. „ 71,90 „ 10,94%

Nach mehrtägigem Stehen wurde das Produkt völlig fest; man löste es kalt in verdünntem Methanol und erhielt beim langsamen Auskristallisieren 0,33 g um 100° schmelzende Säure (XII). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Methanol wurde schliesslich der konstante Smp. 106° erreicht.

3,603 mg Subst. gaben 9,481 mg CO_2 und 3,558 mg H_2O

$C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,69 H 10,94%

Gef. „ 71,81 „ 11,05%

Aus den sehr leicht ölige Ausscheidungen gebenden Mutterlaugen kristallisierte bei mehrmonatigem Stehen ein Gemisch von grossen prismatischen Krystallen (0,37 g, Smp. 74—76°) und feinen Nadeln (0,14 g, Smp. 102—105°), das durch Auslesen getrennt wurde. Durch systematisches Umkristallisieren der beiden Produkte aus verdünntem Methanol wurde wieder die Säure vom Smp. 106° erhalten; daneben gelang es, eine

¹) Diese Anteile waren früher (*Ruzicka* und *Schinz* l. c.) nicht untersucht worden.

Dieser neue Cyclotyp wurde am nicht methylierten Produkt von *A. Vodoz* eingehend untersucht. Vgl. die bald erscheinende Diss. *A. Vodoz* sowie eine später folgende Abhandlung in den *Helv.*

isomere Säure (XII) vom konstanten Smp. 84° zu isolieren. Aus den Restmutterlaugen konnten keine weiteren kristallisierten Produkte gewonnen werden.

3,672 mg Subst. gaben 9,657 mg CO₂ und 3,539 mg H₂O

C₁₁H₂₀O₂ Ber. C 71,69 H 10,94%
Gef. „ 71,77 „ 10,78%

Die Mischprobe mit der beim Abbau des Tetrahydro-irons erhaltenen optisch inaktiven Säure C₁₁H₂₀O₂ vom Smp. 86° schmolz bei 58–62°.

b) Hydrierung der flüssigen Säure (XI).

0,85 g ölige Säure (durch Cyclisation mit Ameisensäure erhalten) wurden in 5 cm³ Eisessig mit 40 mg Platinoxid während 6 Stunden katalytisch hydriert; die Wasserstoffaufnahme betrug 1,02 Mol. Die hydrierte Säure sott scharf bei 95–96° (0,15 mm). Das Destillat ($d_4^{20} = 0,9834$, $n_D^{25} = 1,4705$) kristallisierte auch nach langem Stehen nur teilweise; die abgetrennten Krystalle schmolzen nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 106° und waren mit der unter a) isolierten Säure vom gleichen Schmelzpunkt identisch.

C. Synthese von 2,2,3-Trimethylcycloheptyl-essigsäure (XVIII)

Kondensation nach *Reformatsky* mit 1,1,2-Trimethyl-cycloheptanon-(7) (XIII).

3,8 g (3 Mol) Zinkfitter wurden durch Erhitzen mit wenig Jod aktiviert; dann gab man 3,0 g frisch destilliertes Trimethyl-suberon (I), gelöst in 40 cm³ absolutem Benzol und 9,8 g (3 Mol) Bromessigester in 10 cm³ absolutem Dioxan zu. Das Reaktionsgemisch wurde kurz zum Sieden erhitzt, so dass ein Teil des Lösungsmittels abdestillierte. Nach dem Übergehen von 3 cm³ Benzol lief die Reaktion während 1/4 Stunde von selbst weiter. Man erwärmte noch weitere 2 Stunden am Rückfluss und arbeitete dann mit Eis, Schwefelsäure und Sodalösung auf. Durch zweimalige fraktionierte Destillation wurden 2,25 g bei 81–84° (10 mm) siedendes Trimethyl-suberon zurückgewonnen. Man erhielt nur 0,55 g (12%) noch bromhaltiges Kondensationsprodukt vom Siedepunkt 66–68° (0,3 mm).

Anlagerung von Acetylen an 1,1,2-Trimethyl-cycloheptanon-(7) (XIII).

20 g Trimethyl-suberon XIII, gelöst in 100 cm³ absolutem Äther, wurden in Stickstoffatmosphäre 2 Tage mit 11 g fein pulverisiertem Natriumamid auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Dann schüttelte man das Gemisch während 48 Stunden bei –15° in der schon mehrfach beschriebenen Weise¹⁾ mit Acetylen von 3/4 bis 1 Atm. Überdruck. Zur Zersetzung wurde auf Eis gegossen, mit Eisessig angesäuert und in Äther aufgenommen; die Ausbeute an rohem Öl betrug 21,9 g. Durch zweimalige fraktionierte Destillation liess sich die Hauptmenge des nicht umgesetzten Trimethyl-suberons (Sdp. 82–83°, 10 mm) zurückgewinnen, aus dem höher siedenden Anteil wurden die letzten Ketonreste durch Umsetzen mit methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung entfernt. Man erhielt so 12,9 g (55%) ketonfreies Acetylenearbinol (XIV) vom Sdp. 78–79° (0,3 mm).

Partielle Hydrierung des Acetylenearbinols (XIV).

2,0 g eines Palladium-Calciumcarbonat-Trägerkatalysators (1,7% Pd) wurden in Feinsprit vorhydriert, dann gab man 11,7 g des Acetylenearbinols (XIV), gelöst in 100 cm³ Feinsprit, zu und hydrierte, bis 1,05 Mol Wasserstoff aufgenommen worden waren. Es wurden 11,3 g (96%) rohes Vinylcarbinol (XV) erhalten, das bei 108–110° (10 mm) siedete.

Allylumlagerung des Vinylcarbinols (XV) zum ungesättigten primären Alkohol (XVI).

6,2 g Vinylcarbinol (XV) wurden mit 15 cm³ frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann liess man abkühlen, gab eine Lösung von

¹⁾ Vgl. Dissertationen Zürich E.T.H. G. *Firmenich* 1940; *H. v. Sprecher* 1942; *A. Bossard* 1946.

halten, aus den Mutterlaugen wurden noch tiefer schmelzende (um 57–58°) Anteile gewonnen.

3,614 mg Subst. gaben 9,609 mg CO₂ und 3,628 mg H₂O
 C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,68 H 11,18%
 Gef. „ 72,56 „ 11,23%

Die Mischprobe mit der beim Abbau des Tetrahydro-irons erhaltenen Säure C₁₂H₂₂O₂ (feine, seidenglänzende Nadeln) vom Smp. 65–66° schmolz bei 38–45°.

D. 2, 2, 3-Trimethyl-cycloheptyl-ameisensäure (XX).

Wasserabspaltung aus dem primären Alkohol XVII nach der Xanthogenatmethode.

0,27 g (1,5 Mol) Kalium wurden mit 0,84 g (2 Mol) absolutem Amylenhydrat, gelöst in 10 cm³ absolutem Toluol, 1 ½ Stunden am Rückfluss gekocht, bis alles gelöst war. Dann gab man 0,87 g gesättigten primären Alkohol, gelöst in 5 cm³ Toluol, zu und erhitzte während 1 ½ Stunden auf 100°. Nach Abkühlen auf 10° wurde unter Umschwenken 1 g (2,8 Mol) absoluter Schwefelkohlenstoff, gelöst in 10 cm³ Äther, zutropft, dabei fiel ein orangegelber Niederschlag aus. Nach kurzem Stehen tropfte man noch 1,7 g (2,5 Mol) Methyljodid, gelöst in wenig Äther, zu, kochte 2 Stunden auf dem Wasserbad und liess über Nacht stehen. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und abgedampft; das Toluol wurde durch Absaugen völlig entfernt.

Zur Zersetzung des Xanthogenates wurde der Rückstand über 0,15 g Naturkupfer im *Vigreux*-Kolben bei 600 mm destilliert. Die Zersetzung des Xanthogenates begann bei einer Metallbadtemperatur von 255°, gegen Ende wurde auf über 300° erhitzt. Bei 90–120° (600 mm) gingen 0,78 g rohes Zersetzungsprodukt über, im Kolben blieben 0,18 g organische Substanz zurück. Bei der Destillation des Rohproduktes wurden 0,50 g (64%) bei 79–81° (10 mm) siedender ungesättigter Kohlenwasserstoff (XIX) und 0,21 g Rückstand erhalten. Zur Entfernung der noch anhaftenden übelriechenden Verunreinigungen wurde der Kohlenwasserstoff mit 20 mg Kalium während 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und anschliessend im Stickstoffstrom bei 11 mm abdestilliert, wobei man 0,33 g Destillat erhielt.

Ozonisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs (XIX).

0,33 g ungesättigter Kohlenwasserstoff (XIX) wurden in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff bei 0° ozonisiert, bis Bromlösung nicht mehr entfärbt wurde. Der durch den Gasstrom weggeführte Formaldehyd wurde in Wasser aufgefangen und als Dimedonverbindung charakterisiert (Smp. 187–188°). Zur Zersetzung des Ozonides wurde mit 2 cm³ Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, aus dem wässrigen Anteil wurden nochmals geringe Mengen Formaldehyd als Dimedonverbindung abgetrennt. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen und zur Gewinnung der Säure mit Sodalösung ausgeschüttelt. Im Äther blieben 0,20 g Neutrales zurück, aus dem durch Nachoxydation mit Permanganat keine definierten Produkte gefasst werden konnten. Der Sodaauszug wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, beim Abdampfen des Äthers wurden 51 mg feste Säure (XX) erhalten. Das Produkt war in Methanol und in tiefsiedendem Petroläther überaus leicht löslich, bei Anwendung von wässrigem Methanol trat leicht ölige Abscheidung ein. Durch Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Methanol wurde schliesslich der Smp. 89–90° erreicht, das Produkt krystallisierte in blättchenförmigen Krystallen. Die Mischprobe mit der bedeutend schwerer löslichen, optisch inaktiven Säure C₁₁H₂₀O₂ vom Smp. 88°, die beim Abbau des Tetrahydro-irons erhalten worden war, schmolz bei 70–75°.

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

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