

Zusammenfassung.

A. Durch Reduktion von 6-Methyl-dihydro-cyclogeraniumsäure nach *Rosenmund* wurde 6-Methyl-dihydro-cyclocitral und daraus ein im Ring gesättigtes Dihydro-iron hergestellt. Beide Verbindungen besitzen wahrscheinlich trans-(2,3)-Form. Aus dem Dihydro-iron wurde eine bisher unbekannte stereoisomere Form von Tetrahydro-iron gewonnen.

B. Durch partielle Hydrierung von β -Iron-propylenketal wurde in schlechter Ausbeute ein anderes im Ring gesättigtes Dihydro-iron erhalten, dem wahrscheinlich cis-(2,3)-Form zukommt.

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

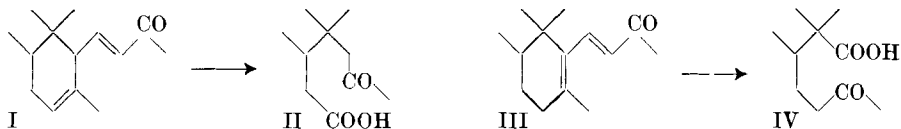
142. Oxydativer Abbau von (\pm)- α - und (\pm)- β -Iron zu β -Methyl-isogeronsäure und β -Methyl-geronsäure

von P. Bächli¹⁾ und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

Bei der Konstitutionsaufklärung des α - und β -Jonons durch *F. Tiemann*²⁾ spielen die Isogeronsäure bzw. die Geronsäure, welche beim Abbau mit Permanganat in geringer Ausbeute erhalten wurden, eine hervorragende Rolle.

Aus α - und β -Iron (I und III) sind als entsprechende Oxydationsprodukte β -Methyl-isogeronsäure (II) bzw. β -Methyl-geronsäure (IV) zu erwarten.



Wir haben synthetisches α - und β -Iron ozonisiert und die Ozonide mit Wasserstoffperoxyd zersetzt³⁾. Nach Entfernen der mit Wasserdampf flüchtigen Anteile wurden die Rückstände destilliert, die Ketsäuren als Semicarbazone abgetrennt und diese durch Umkristallisieren gereinigt. Aus α -Iron (I) gewann man das rohe Semicarbazon von II mit 3,7%, aus β -Iron (III) dasjenige von IV mit 24% Ausbeute.

¹⁾ Vgl. Diss. P. Bächli, ETH. 1950.

²⁾ B. **31**, 872, 878 (1898); **33**, 3717, 3722 (1900).

³⁾ H. H. Strain, J. Biol. Chem. **102**, 137 (1933).

Die reinen Präparate zeigten folgende Smp.: Semicarbazon von II: 202–203°, von IV: 141–142°. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IV schmolz bei 130,5–131,5°.

Dass *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel*, *H. Schinz* und *M. Pfeiffer*¹⁾ beim Abbau des natürlichen Irons keine β -Methyl-isogeronsäure fanden, ist leicht zu erklären. Die Ausbeute an diesem Produkt (II) ist gering, wenn man von reinem α -Iron ausgeht. Da das Naturiron nur ca. 25% α -Iron enthält, konnte die geringe Menge der Ketosäure II neben den Hauptprodukten des Abbaus nicht isoliert werden.

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

Experimenteller Teil²⁾.

β -Methyl-isogeronsäure (II). 4 g synthetisches α -Iron ($d_4^{20} = 0,9310$; $n_D^{20} = 1,4983$) wurden in 25 cm³ CCl₄ bei 0° während 3 Stunden mit Ozon behandelt. Dabei wurde die Lösung dickflüssig und klebrig. Nach Verdünnen mit 10 cm³ Eisessig setzte man die Ozonisation 5 weitere Stunden fort. Zur Spaltung des Ozonides fügte man 4 cm³ 30-proz. H₂O₂ zu und liess das Gemisch 12 Stunden stehen. Darauf wurden CCl₄ und Essigsäure mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wurde mit starker NaOH alkalisch gemacht und die Neutralteile durch Ausziehen mit Äther entfernt. Aus der wässerigen Schicht gewann man nach Versetzen mit konz. HCl die sauren Anteile durch Ausziehen mit Äther. Die Destillation ergab neben wenigen Tropfen Vorlauf 1,18 g hellgelbes, zähflüssiges Öl vom Sdp._{0,3} = 123–135°.

Semicarbazon. Die 1,18 g Destillat wurden mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid-acetat 1 Stunde auf 45° erwärmt. Dann gab man etwas Wasser zu und liess im Kühltisch auskristallisieren. So wurden 175 mg Rohprodukt (3,7%, bezogen auf Iron) gewonnen, das teilweise amorph war. Nach 4maligem Umkristallisieren aus wässrigem CH₃OH schmolz das Semicarbazon bei 202–203°.

3,754 mg Subst. gaben 7,475 mg CO₂ und 2,902 mg H₂O

2,490 mg Subst. gaben 0,384 cm³ N₂ (18°, 724 mm)

C₁₁H₂₁O₃N₃ Ber. C 54,30 H 8,70 N 17,27%

Gef. „ 54,35 „ 8,65 „ 17,23%

β -Methyl-geronsäure (IV). Man ozonisierte 4 g β -Iron (III) wie bei I angegeben. Man erhielt 1,44 g Destillat vom Sdp._{0,1} = 120–129°.

Semicarbazon. 0,60 g dieses Destillats gaben 0,47 g Rohsemicarbazon (24%, bezogen auf β -Iron). Dieses wurde aus verdünntem CH₃OH bis zum konstanten Smp. 141–142° umkristallisiert.

3,748 mg Subst. gaben 7,487 mg CO₂ und 2,887 mg H₂O

2,902 mg Subst. gaben 0,449 cm³ N₂ (22°, 729 mm)

C₁₁H₂₁O₃N₃ Ber. C 54,30 H 8,70 N 17,27%

Gef. „ 54,51 „ 8,62 „ 17,17%

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das grünlich-gelbe Pulver schmolz nach 3maligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther konstant bei 130,5–131,5°.

3,719 mg Subst. gaben 7,160 mg CO₂ und 2,048 mg H₂O

3,202 mg Subst. gaben 0,441 cm³ N₂ (22°, 724 mm)

C₁₆H₂₂O₆N₄ Ber. C 52,45 H 6,05 N 15,29%

Gef. „ 52,54 „ 6,16 „ 15,18%

Die Analysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt.

¹⁾ Helv. **25**, 188 (1941).

²⁾ Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

Zusammenfassung.

Durch Abbau mit Ozon und Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wurde aus (\pm)- α -Iron β -Methyl-isogeronensäure, aus (\pm)- β -Iron β -Methyl-geronsäure erhalten. Die Ketosäuren wurden durch die Semicarbazone charakterisiert.

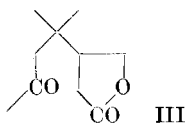
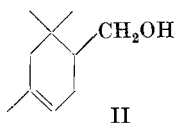
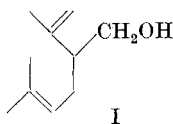
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

143. Synthese von 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4)

von U. Steiner¹⁾ und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

In einer frühern Mitteilung²⁾ wurde für Cyclolavandulol, das man bei Behandlung von Lavandulol (I) mit Ameisensäure erhält, die hypothetische Formel des 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexens-(4) (II) in Betracht gezogen. Sie stützte sich auf die Bildung eines Abbauproduktes der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ (1 CO-Gruppe), für welches die Struktur III angenommen wurde. Wir haben nun den Alkohol II synthetisch hergestellt. Er war jedoch nicht identisch mit Cyclolavandulol.



Als Ausgangsmaterial diente uns der 1,1,5-Trimethyl-cyclohexen-(5)-aldehyd-(2) (VI), der aus 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) (IV) und Acrolein durch Dienkondensation nach *O. Diels & K. Alder*³⁾ erhalten werden kann. Die Verbindung war schon vor mehr als 20 Jahren in unserm Laboratorium hergestellt worden⁴⁾ und wurde später auch von *O. N. Jitkov & M. T. Bogert*⁵⁾ gewonnen, welche überdies die Konstitution bewiesen: der Aldehyd wurde zur entsprechenden Carbonsäure X oxydiert und diese mit Selen zu 2,4-Dimethyl-benzoesäure dehydriert⁶⁾.

¹⁾ Vgl. Diss. *U. Steiner*, ETH., erscheint demnächst im Druck.

²⁾ *H. L. Simon & H. Schinz*, *Helv.* **32**, 1568 (1949).

³⁾ *A.* **470**, 62 (1929).

⁴⁾ *M. Naef & Cie*, Genf, F.P. 672025; *C.* **1930** I, 2796.

⁵⁾ *Am. Soc.* **63**, 1979 (1941); die Arbeit war uns wegen des Krieges erst nach 1945 zugänglich.

⁶⁾ Wäre die Dienkondensation im Sinne der Bildung von 1,1,5-Trimethyl-cyclohexen-(4)-aldehyd-(3) verlaufen, so hätte die Dehydrierung 3,5-Dimethyl-benzoesäure liefern müssen.