

10% et extrait par l'éther. On obtient 0,74 g de produits neutres qui sont soumis à une distillation fractionnée. La cétone est impure à l'analyse, mais donne facilement une petite quantité de semicarbazone F. 187—188°, ne donnant pas de dépression avec la semicarbazone F. 188° préparée à partir de la cétone obtenue par pyrolyse de l'acide triméthyl-pimélique optiquement actif.

Cétone à partir de l'acide triméthyl-pimélique. 0,5 g de semicarbazone F. 188° (décrite dans le pli cacheté) sont dissous dans 20 cm³ d'HCl 2-n. et la solution claire est abandonnée 2 h. à 40°. La cétone distille à 77° sous 11 mm; elle est analytiquement pure (C₉H₁₆O: calc. C 77,09, H 11,50%; tr. 77,02, H 11,51%).

Cétone synthétique. Fraction d'analyse de la préparation décrite dans le pli: Eb.₁₁ 76—77°; $d_4^{21} = 0,9111$; $n_D^{21} = 1,4562$; M_D calculée pour C₉H₁₆O 41,57; trouvée 41,85.

3,735 mg de subst. ont donné 10,542 mg CO₂ et 3,863 mg H₂O

C₉H₁₆O Calculé C 77,09 H 11,50% Trouvé C 77,03 H 11,57%

Les spectres IR. ont été déterminés par M. *Hs. H. Günthard* au moyen d'un spectrophotomètre *Baird*, au laboratoire de chimie organique de l'E.P.F.

Laboratoire de chimie organique
de l'École Polytechnique Fédérale, Zurich.

297. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

104 Mitteilung¹⁾.

Die Sesquilavandulylsäure und ihre Umwandlungsprodukte

von **W. Kuhn**²⁾ und **H. Schinz**.

(11. X. 52.)

In einer früheren Abhandlung³⁾ haben wir eine einfache Methode zur Herstellung der Lavandulylsäure (I), einer mit der Geraniumsäure (II) verwandten Verbindung beschrieben. Die Lavandulylsäure wurde einerseits zu Lavandulol reduziert, andererseits zur Cyclolavandulylsäure isomerisiert. Wir haben nun die dort angewandten Reaktionen auf die Sesquiterpenreihe übertragen.

Der dem Lavandulol entsprechende Alkohol der C₁₅-Reihe, kurz „Sesquilavandulol“ genannt, wurde zum ersten Male von **H. Schinz & P. H. Müller**⁴⁾ hergestellt. Später gewannen **L. Colombi & H. Schinz**⁵⁾ den gleichen Stoff nach einem bessern Verfahren und in reinerer Form. Sie führten ihn ferner in ein bicyclisches Isomeres

¹⁾ 103. Mitteilung, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

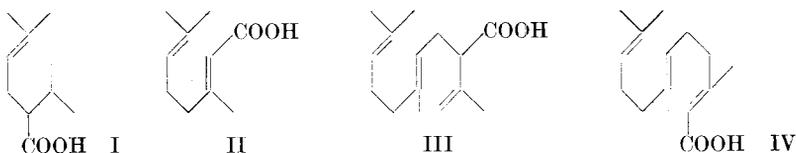
²⁾ Vgl. Diss. **W. Kuhn**, ETH., Zürich, erscheint demnächst.

³⁾ **W. Kuhn & H. Schinz**, *Helv.* **35**, 2008 (1952); S. 2010 dieser Publikation, drittletzte Zeile lies: Smp. 95°; anstatt: Smp. 93°; S. 2015, Zusammenfassung drittes Alinea, lies: aus Lavandulylsäure durch Reduktion, anstatt: aus Reduktion durch Lavandulylsäure.

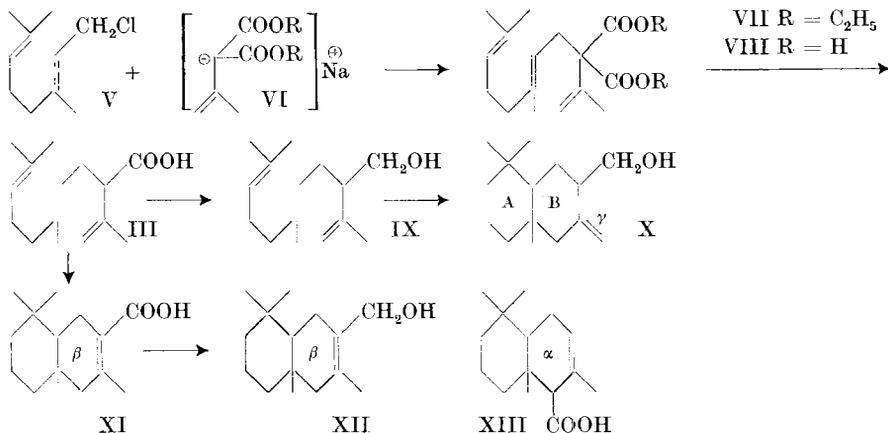
⁴⁾ *Helv.* **27**, 57 (1944).

⁵⁾ *Helv.* **35**, 1066 (1952); S. 1067, Anm. 2, lies: Konstitution des Cyclolavandulols, anstatt: des Lavandulols.

über. Die dem Sesquilavandulol entsprechende Säure, die „Sesquilavandulylsäure“ (III), eine der Farnesylsäure (IV)¹⁾ ähnliche Verbindung, war bisher unbekannt.



Das Natriumenolat des Isopropyliden-malonsäure-diäthylesters (VI) wurde mit Geranylchlorid (V) kondensiert²⁾. Diese Reaktion verlief weniger gut als die früher beschriebene analoge Operation mit Isoprenhydrobromid³⁾; die Ausbeute an Isopropenyl-geranyl-malonester (VII) betrug nur 36%. Verseifung zur Dicarbonsäure VIII und Decarboxylierung derselben unter 100 mm Druck bei 175° lieferte die Sesquilavandulylsäure. Diese ist wie die Lavandulylsäure β, γ -ungesättigt, entsprechend Formel III. Das UV.-Spektrum der neuen Verbindung zeigt schwache Absorption bei 250–220 $m\mu$ (Endabsorption $\log \epsilon = 3,3$). Das IR.-Spektrum (Fig. 1) zeigt typische Banden bei 900 und 1653 cm^{-1} ($> \text{C} = \text{CH}_2$) sowie bei 830 cm^{-1} ($> \text{C} = \text{CH}-$); die Kurve ist in ihrem ganzen Verlauf derjenigen der Lavandulylsäure sehr ähnlich.



Die Sesquilavandulylsäure (III) ist wie die isomere Farnesylsäure (IV) eine dicke Flüssigkeit. Sdp._{0,08} 121–123°; $d_4^{20} = 0,9336$; $n_D^{20} = 1,4838$.

Die Reduktion der Sesquilavandulylsäure mit LiAlH_4 lieferte das bekannte Sesquilavandulol (IX). Dieses zeigte $d_4^{20} = 0,8835$;

¹⁾ Y. R. Naves, Helv. **32**, 1801 (1949); A. Caliezi & H. Schinz, Helv. **32**, 2556 (1949).

²⁾ Nach der von A. C. Cope & E. M. Hancock, Am. Soc. **60**, 2644 (1938), angegebenen allgemeinen Arbeitsweise.

³⁾ W. Kuhn & H. Schinz, l. c.

$n_D^{20} = 1,4842$. Das IR.-Spektrum (Fig. 2) ist demjenigen des Lavandulols sehr ähnlich.

Mit Ameisensäure-Schwefelsäure liess sich die Säure III mit guter Ausbeute cyclisieren. Das schön kristallisierte, bei 199–200° schmelzende Cycloprodukt nahm bei der Hydrierung 1 Mol Wasserstoff auf, es ist also bicyclisch. Nach dem UV.-Spektrum (λ_{\max} 228 m μ , $\log \epsilon = 3,92$) befindet sich die Doppelbindung in Konjugation zur Carboxylgruppe wie bei der Cyclolavandulylsäure. Auf Grund dieser Befunde und in Analogie mit den Resultaten der früher ausgeführten Cyclisationen in der Sesquiterpenreihe¹⁾ nehmen wir für das neue Isomere die Konstitution der β -Bicyclo-sesquilavandulylsäure (XI) an. Das IR.-Spektrum (Fig. 3) zeigt die für die β -Form typische $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 1629 cm^{-1} ; die $\delta(\text{CH})$ -Banden der α - und γ -Form bei 800–840 cm^{-1} bzw. 890–900 cm^{-1} fehlen.

Da die erhaltene Bicyclosäure praktisch einheitlich war, darf man annehmen, dass bei der Cyclisation eine der beiden Arten der Ringverknüpfung stark bevorzugt ist. Wahrscheinlich ist es die trans-Form²⁾. Die Bicyclo-sesquilavandulylsäure (XI) unterscheidet sich von der auf gleiche Art gewonnenen, isomeren Bicyclo-farnesylsäure (XIII) durch die Stellung der Carboxylgruppe, ferner durch die Lage der Doppelbindung in bezug auf die funktionelle Gruppe: die Bicyclosäure XI ist eine β -Säure, XIII besitzt dagegen vorwiegend α -Form³⁾.

Bei der Reduktion der Säure XI wurde β -Bicyclo-sesquilavandulol (XII) erhalten. Die bicyclische Struktur dieser Verbindung wird durch die Molekularrefraktion bestätigt. Das einheitliche Allophanat schmolz bei 195°. Das IR.-Spektrum des Alkohols XII (Fig. 4) zeigt praktisch die gleichen Merkmale wie das des β -Cyclo-lavandulols⁴⁾.

Zum Vergleich wurde das Sesquilavandulol (IX) nach den Angaben von *L. Colombi & H. Schinz* ebenfalls cyclisiert. Das IR.-Spektrum des über das saure Phtalat gereinigten Cyclisationsproduktes (Fig. 5) zeigt starke Banden bei 888 und 1650 cm^{-1} ($> \text{C} = \text{CH}_2$). Wie bei der Cyclisation des Lavandulols⁵⁾, hat sich also auch bei der entsprechenden Reaktion in der C₁₅-Reihe die γ -Cycloform (X) gebildet. Das α - und das β -Isomere sind, nach dem Spektrum zu schliessen, nicht vorhanden.

¹⁾ *F. Zobrist & H. Schinz*, Helv. **32**, 1192 (1949); *A. Caliezi & H. Schinz*, Helv. **32**, 2556 (1949); **33**, 1129 (1950); **35**, 1637 (1952); *L. Colombi & H. Schinz*, Helv. **35**, 1066 (1952).

²⁾ Vgl. *P. Dietrich & E. Lederer*, Helv. **35**, 1148 (1952).

³⁾ *A. Caliezi & H. Schinz*, l. c.

⁴⁾ *A. Brenner & H. Schinz*, Helv. **35**, 1615 (1952); *W. Kuhn & H. Schinz*, l. c.

⁵⁾ Cyclisation des Lavandulols, vgl. *J. P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schächli, U. Steiner & H. Schinz*, Helv. **32**, 1564 (1949); Konstitution des Cycloproduktes, *U. Steiner & H. Schinz*, Helv. **34**, 1508 (1951).

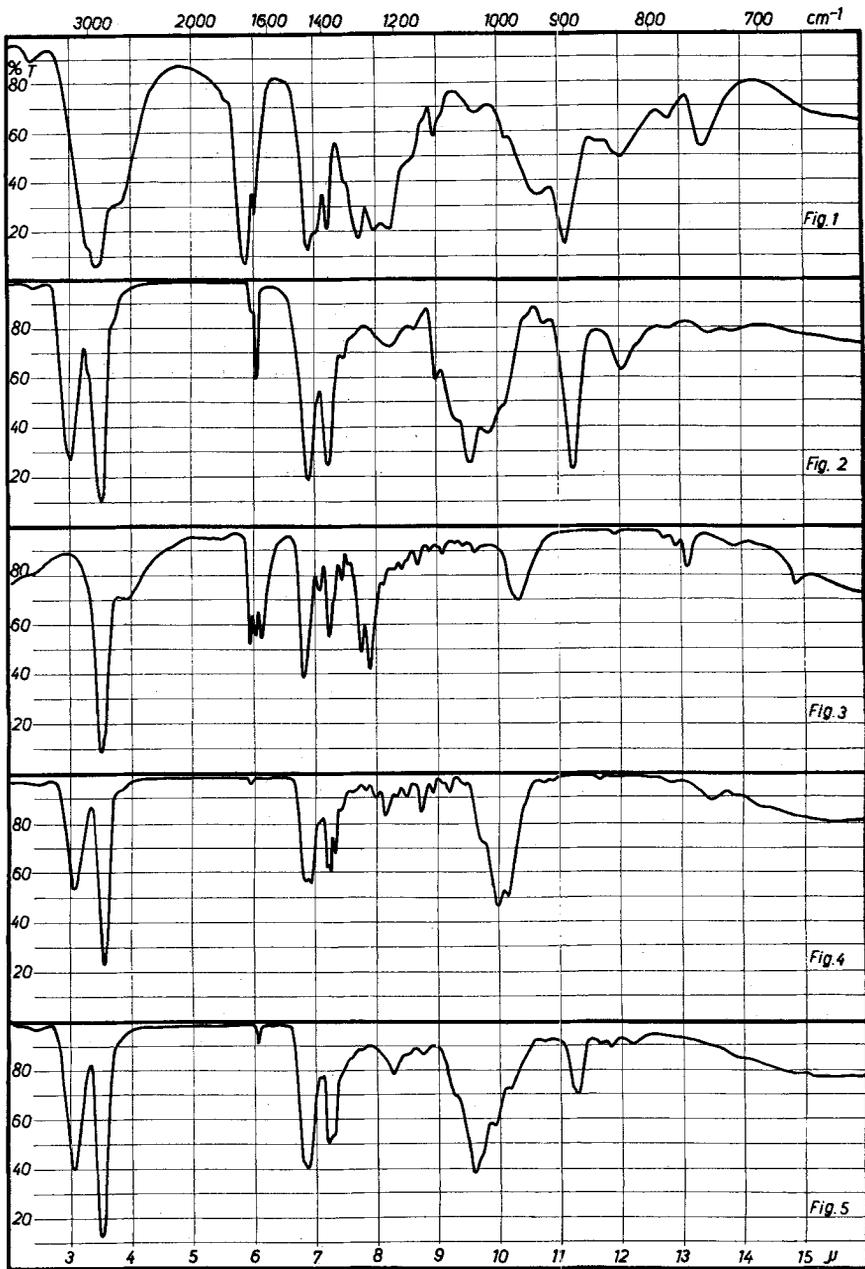


Fig. 1. Sesquilandulylsäure (III): $\delta(\text{CH})$ 900, $\nu(\text{CC})$ 1653; $\delta(\text{CH})$ 830¹⁾; $\nu(\text{OH})$ — COOH ca. 2650; (CO) — COOH 1704 cm^{-1} .

¹⁾ Die entsprechende $\nu(\text{CC})$ -Bande bei ca. 1675 cm^{-1} ist nicht beobachtbar, weil sie durch die (CO) — COOH -Bande verdeckt wird.

Fig. 2. Sesquilavandulol (IX): $\delta(\text{CH})$ 890, $\nu(\text{CC})$ 1656; (δCH) 832, $\nu(\text{CC})$ 1675; $\delta(\text{OH})$ 1045, $\nu(\text{OH})$ 3330 cm^{-1} .

Fig. 3. β -Bicyclo-sesquilavandulylsäure Smp. 199–200° (XI): $\nu(\text{CC})$ β 1629; $\delta(\text{CH})$ α 800–840 und $\delta(\text{CH})$ γ 890–900 fehlen; $\nu(\text{OH})$ —COOH 2550, $\delta(\text{OH})$ —COOH 965; $\nu(\text{CO})$ —COOH 1683, 1656; gem. Dimethyl Dublett 1382, 1370 cm^{-1} .

Fig. 4. β -Bicyclo-sesquilavandulol (XII): $\nu(\text{CC})$ β 1681¹⁾; $\delta(\text{CH})$ α 800–840 und $\delta(\text{CH})$ γ 890–900 fehlen; $\delta(\text{OH})$ 1000, $\nu(\text{OH})$ 3300; gem. Dimethyl Triplett 1393, 1385, 1372 cm^{-1} .

Fig. 5. γ -Bicyclo-sesquilavandulol (X): $\delta(\text{CH})$ γ 888, $\nu(\text{CC})$ γ 1650; $\delta(\text{CH})$ α 800–840 fehlt; $\nu(\text{CC})$ β 1681 fehlt; $\delta(\text{OH})$ 1040, $\nu(\text{OH})$ 3300; gem. Dimethyl Dublett 1389, 1370 cm^{-1} .

Da bei der Cyclisation der Sesquilavandulylsäure zur β -Bicyclo-sesquilavandulylsäure Verknüpfung der Ringe anscheinend vorwiegend nach der einen der beiden möglichen Arten stattfindet, darf man wohl das gleiche auch für die Cyclisation des Sesquilavandulols annehmen. Die Uneinheitlichkeit²⁾ des γ -Bicyclo-sesquilavandulols müsste demnach hauptsächlich durch verschiedene Lage der CH_2OH -Gruppe am Ring B bedingt sein.

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

Experimenteller Teil³⁾.

Sesquilavandulylsäure (III). *Isopropenyl-geranyl-malonester* (VII). Aus 20 g Isopropyliden-malonsäurediäthylester in Äther wurde, wie früher beschrieben⁴⁾, das N-Enolat bereitet und dieses in einer Portion mit 20 g Geranylchlorid⁵⁾ versetzt. Das Gemisch wurde 36 Std. am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie beim Isopropenyl-isopentenyl-malonester⁴⁾. Die Destillation ergab: 1. 65–90° (11 mm) 18 g, Kohlenwasserstoff (Terpinen); 2. 70–120° (0,04 mm) 0,4 g; 3. 120–128° (0,04 mm) 12 g (36%), Kondensationsprodukt VII. Analysenfraktion von 3: Sdp._{0,04} 125–127°; $d_4^{20} = 0,9667$; $n_D^{20} = 1,4705$; M_D ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ $\sqrt[3]{96,46}$; gef. 97,19.

3,537 mg Subst. gaben 9,254 mg CO_2 und 3,042 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,41 H 9,63%

Verseifung zur Dicarbonsäure VIII und Decarboxylierung zur Monocarbonsäure III. 10 g Dicarbonsäureester VII kochte man zur Verseifung mit 40 cm^3 methanolischer KOH 3 Std. am Rückfluss. Das ausgefallene K-Salz wurde in wenig Wasser gelöst und hierauf das CH_3OH abdestilliert. Nach einmaligem Ausziehen mit Äther (zur Entfernung etwa vorhandener Neutralteile) wurde die alkalische Lösung mit HCl 1:1 bei 0° angesäuert. Erhalten 4,9 g (70%) Sesquilavandulylsäure (III) vom Sdp._{0,08} 120–125°; Mittelfraktion: Sdp._{0,08} 121–123°; $d_4^{20} = 0,9336$; $n_D^{20} = 1,4838$; M_D ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $\sqrt[3]{71,60}$; gef. 72,39.

3,310 mg Subst. gaben 9,247 mg CO_2 und 3,030 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,25 H 10,23%

UV.-Spektrum: 250 $m\mu$: $\log \epsilon = 1,85$; 240: 2,6; 220: 3,3 (in Alkohol).

IR.-Spektrum: Fig. 1.

¹⁾ Wegen geringer Schichtdicke war keine zweite Bande (bei ca. 1667 cm^{-1}) feststellbar.

²⁾ *L. Colombi & H. Schinz*, l. c.; die Uneinheitlichkeit zeigt sich eindrucklich beim Allophanat.

³⁾ Bei den Smp.-Angaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

⁴⁾ *W. Kuhn & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 2008 (1952).

⁵⁾ *L. Colombi & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 1068 (1952).

Sesquilavandulol (IX). 6 g Säure III wurden auf die übliche Weise in Äther mit 2 g LiAlH_4 reduziert. Erhalten 5,0 g (87%) Sesquilavandulol (IX). $\text{Sdp}_{0,01}$ 85—86°; $d_4^{20} = 0,8835$; $n_D^{20} = 1,4842$; M_D ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ $\sqrt[3]{71,59}$; gef. 72,05.

3,546 mg Subst. gaben 10,514 mg CO_2 und 3,760 mg H_2O
 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,92 H 11,87%

IR.-Spektrum: Fig. 2.

Allophanat: Dieses ist wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig zu reinigen. Smp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus stark wässrigem CH_3OH 77—78°¹⁾.

4,060 mg Subst. gaben 9,848 mg CO_2 und 3,394 mg H_2O
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,20 H 9,35%

β -Bicyclo-sesquilavandulylsäure (XI). 4,0 g Sesquilavandulylsäure (III) wurden unter Kühlung mit Wasser in ein Gemisch von 15 cm^3 HCOOH (100-proz.) und 1 cm^3 konz. H_2SO_4 tropfenweise eingetragen. Schon nach $\frac{1}{2}$ Std. begannen Kristalle auszufallen. Nach 24 stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurden die Kristalle abgenutscht. Ausbeute 2,2 g (55%) Bicyclosäure XI. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem CH_3OH Smp. konst. 199—200°.

3,688 mg Subst. gaben 10,294 mg CO_2 und 3,405 mg H_2O
 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,18 H 10,33%

Mikrohydrierung: 5,220 mg Subst. nahmen in Eisessiglösung in Gegenwart von PtO_2 0,575 cm^3 H_2 (27°/728 mm) auf. DZ gef. 1,01.

UV.-Spektrum: 280 $m\mu$: $\log \epsilon = 2,15$; 260: 2,7; 240: 3,7; 225: 3,92 (Maximum); 220: 3,85 (in Alkohol).

IR.-Spektrum: Fig. 3.

Das Filtrat vom Absaugen der Kristalle wurde im Vakuum von der Hauptmenge HCOOH befreit, der Rückstand in Wasser gegossen und das Öl mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wusch man gut mit Wasser. Der Rückstand der ätherischen Lösung lieferte bei Behandlung mit CH_3OH keine weiteren Kristalle mehr; auch war er im Hochvakuum nicht destillierbar und blieb als Harz im Rückstand.

β -Bicyclo-sesquilavandulol (XII). 2,0 g Bicyclosäure XI lieferten bei der Reduktion mit 1,5 g LiAlH_4 1,3 g (70%) β -Bicyclo-sesquilavandulol (XII). Nach Reinigung über die Phtalestersäure $\text{Sdp}_{0,04}$ 100—102°; $d_4^{22} = 0,9804$; $n_D^{22} = 1,5121$; M_D ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ $\sqrt[3]{68,17}$; gef. 68,08.

3,674 mg Subst. gaben 10,931 mg CO_2 und 3,934 mg H_2O
 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,19 H 11,98%

IR.-Spektrum: Fig. 4.

Allophanat: Smp. konst. 195° (aus CH_3OH).

3,820 mg Subst. gaben 9,277 mg CO_2 und 3,140 mg H_2O
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,27 H 9,20%

γ -Bicyclo-sesquilavandulol (X). 5,0 g Sesquilavandulol (IX) wurden zur Cyclisation nach *L. Colombi & H. Schinz* mit 10 cm^3 HCOOH (100-proz.) $\frac{1}{2}$ Std. am siedenden Wasserbad erwärmt. Der nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Bicycloalkohol war noch nicht analysenrein und wurde deshalb über das saure Phtalat gereinigt. $\text{Sdp}_{0,04}$ 99—102°.

3,532 mg Subst. gaben 10,448 mg CO_2 und 3,798 mg H_2O
 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,73 H 12,03%

IR.-Spektrum: Fig. 5.

Das Allophanat war entsprechend den Angaben von *Colombi & Schinz* ein Gemisch von Isomeren.

¹⁾ *Colombi & H. Schinz*, l. c. machten die gleiche Beobachtung. Diese Autoren fanden Smp. 80°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden unter Leitung von Herrn Dr. *E. Heilbronner* aufgenommen. Die Interpretation der von Herrn *A. Hübscher* mit dem *Baird*-Spektrophographen bestimmten IR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *Hs. H. Günthard*.

Zusammenfassung.

Die Sesquilandulylsäure wurde aus Geranylchlorid und Isopropyliden-malonester nach dem bei der früher beschriebenen Synthese der Lavandulylsäure angegebenen Prinzip gewonnen. Die Reduktion der neuen Verbindung mit LiAlH_4 lieferte das bekannte Sesquilandulol. Bei der Cyclisation der Sesquilandulylsäure wurde ein Isomeres mit zwei Ringen, die β -Bicyclo-sesquilandulylsäure erhalten, aus der auch der entsprechende Alkohol, das β -Bicyclo-sesquilandulol hergestellt wurde. Die Cyclisation des Sesquilandulols nach *L. Colombi & H. Schinz* lieferte das γ -Bicyclo-sesquilandulol.

Die IR.-Spektren dieser Verbindungen zeigen sehr grosse Ähnlichkeit mit denen der Analoga der Monoterpenreihe.

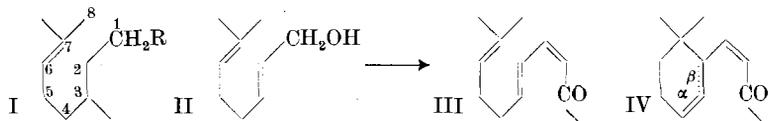
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

298. Über 7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1), ein „Apogeraniol“

von *L. Willimann*¹⁾ und *H. Schinz*.

(11. X. 52.)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die säurekatalysierte Cyclisation bei den Terpenen wollten wir prüfen, ob der Methylgruppe am C-Atom 3 des Schemas I bei dieser Reaktion eine Bedeutung zukomme.



Zu diesem Zwecke stellten wir das 7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (II) her, das sich vom Geraniol nur durch das Fehlen dieser Methylgruppe unterscheidet und deshalb als ein „Apogeraniol“ bezeichnet werden kann²⁾. Da sich Pseudojonon leichter und in besserer

¹⁾ Vgl. Diss. *L. Willimann*, ETH. Zürich, 1950 im Druck erschienen.

²⁾ Nomenklatur analog der „Apocampfersäure“, wo die Vorsilbe „apo-, ebenfalls das Fehlen einer Methylgruppe ausdrückt; vgl. *A. Brenner & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 1619 (1952); *R. Vonderwahl & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 2368 (1952).