

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.

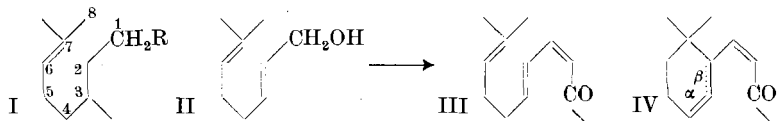
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

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.



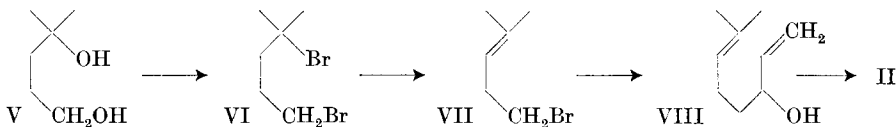
Zu diesem Zwecke stellten wir das 7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (II) her, das sich vom Geraniol nur durch das Fehlen dieser Methylgruppe unterscheidet und deshalb als ein „Apogeraniol“ bezeichnet werden kann²⁾. Da sich Pseudojonon leichter und in besserer

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).

Ausbeute cyclisieren lässt als Geraniol bzw. Geranylacetat, wurde der Ringschlussversuch statt mit dem Alkohol II am entsprechenden „Apo-pseudojonon“ III vorgenommen¹⁾2).

Die Darstellung des 7-Methyl-octadien-(2,6)-ols-(1) (II) erfolgte nach folgendem Schema:



Das 4-Methyl-pentandiol-(1,4) (V) wurde aus Acetessigester über die Stufen α -Acetyl-butylolacton und Pentanol-(1)-on-(4) nach *J. L. Knunjanz, G. W. Tschelinzew & E. D. Ossetrowa*³⁾4) und Umsetzung des letztern der beiden genannten Produkte mit CH_3MgJ ⁵⁾ hergestellt⁶⁾. V wurde mit Phosphortribromid in Gegenwart von Pyridin⁷⁾ ins Dibromid VI übergeführt und aus diesem durch Erhitzen mit Pyridin das ungesättigte Monobromid VII⁸⁾ gewonnen. Die Magnesiumverbindung von VII wurde in stark verdünnter Ätherlösung mit Acrolein zu 7-Methyl-octadien-(1,6)-ol-(3) (VIII) kondensiert⁹⁾. Die Allylumlagerung dieses sekundären Carbinols zum primären 7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (II) ist schwieriger als beim tertiären Linalool und gelang z. B. nicht mit Acetanhydrid¹⁰⁾

¹⁾ Aus dem gleichen Grunde hatten *F. Zobrist & H. Schinz*, *Helv.* **32**, 1192 (1949), in der Sesquiterpenreihe die Cyclisation statt am Farnesol am Farnesyliden-aceton studiert.

²⁾ Das erwartete Cycloprodukt, das „Apojonon“ IV, wurde inzwischen in der β -Form von *J. Heilbron, E. R. Jones, J. B. Toogood & B. C. L. Weedon*, *Soc.* **1949**, 2028, durch partielle Hydrierung des entsprechenden Acetylenketons erhalten; das letztere war durch Einwirkung von Acetanhydrid auf die *Grignard*'sche Verbindung von 1,1-Dimethyl-2-äthynyl-cyclohexen-(2) gewonnen worden. Das Apojonon wird als angenehm riechend bezeichnet. *G. Merling & L. Welde*, *A.* **366**, 123 (1909), hatten ausgehend von Dihydroisophoron ein in 5-Stellung methyliertes Homologes von IV, ebenfalls in der β -Form, hergestellt, welches schwachen Veilchengeruch zeigte.

³⁾ C. 1934, II, 2381.

⁴⁾ Das Diol V ist aus dem neuerdings auf dem Markt erschienenen Butylolacton auf noch einfachere Art zugänglich geworden. Über Umsetzung von Lactonen mit *Grignard*-Reagens zu Diolen vgl. *J. Houben*, *B.* **37**, 489 (1904).

⁵⁾ *A. Franke, M. Kohn & J. Kovacevic*, *M.* **28**, 1006 (1907).

⁶⁾ Über die Dehydratation des Diols V zu 4-Methyl-penten-(3)-ol-(1) siehe exp. Teil.

⁷⁾ *A. Juvala*, *B.* **63**, 1989 (1930).

⁸⁾ *L. Ruzicka & M. Liguori*, *Helv.* **15**, 3 (1932), stellten aus V mit gesättigter HBr-Lösung VI und daraus durch Erhitzen mit K-benzoat VII her. Diese Bromierungsmethode ist weniger quantitativ als diejenige mit PBr_3 , und das Monobromid enthält dann etwas 4-Methyl-penten-(3)-ol-(1), welches bei der nachfolgenden Reaktion nach *Grignard* die Ausbeute beeinträchtigen kann; vgl. *H. Schinz & H. L. Simon*, *Helv.* **28**, 774 (1945).

⁹⁾ Methode von *M. Bouis*, *Ann. Ch.* [10] **9**, 402 (1928); vgl. *L. Ruzicka & H. Schinz*, *Helv.* **17**, 1602 (1934).

¹⁰⁾ Umlagerung von Linalool zu Geraniol mittels Acetanhydrid vgl. z. B. *G. Boucharlat*, *C. r.* **116**, 1253 (1893); von Nerolidol zu Farnesol *L. Ruzicka*, *Helv.* **6**, 501 (1923).

oder mit Trichloressigsäure¹). Dagegen erhielt man die gesuchte Verbindung II aus VIII über das Bromid²)³) und Benzoat. Der Alkohol II besitzt auf Grund dieser Bildungsweise trans-Form⁴). Er wurde durch das Allophanat vom Smp. 131° charakterisiert.

Das 7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (II) wurde in siedender Aceton-Benzollösung mit Aluminium-isopropylat der Reaktion nach *Oppenauer* unterworfen, wobei man 10-Methyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) (III) erhielt, dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 130° schmolz. Nach Behandlung von Verbindung III mit 85-proz. Phosphorsäure, zuerst bei 0° und hierauf bei 28°, fand man bei der Aufarbeitung keine ketonischen Anteile mehr vor. Ein Teil der Substanz bestand aus einem uneinheitlich siedenden Gemisch von Kohlenwasserstoffen, und ein anderer Teil war verharzt.

Da sich bei der Cyclisation von Pseudojonon zu Jonon unter den gleichen Bedingungen Kohlenwasserstoffe und Harze nur als Nebenprodukte bilden, ist die Annahme berechtigt, dass die für die echten Terpenverbindungen typische Methylgruppe in Stellung 3 (Schema I) einen stabilisierenden Einfluss ausübt. Obwohl es nicht ausgeschlossen ist, dass die Cyclisation von III zum Isomeren IV unter mildern Bedingungen gelingen könnte, wurde der nächste Versuch statt mit Apo-pseudojonon mit der analog gebauten, aber weniger empfindlichen Apo-geraniumsäure ausgeführt. Darüber wird in der nächsten Abhandlung berichtet⁵).

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

Experimenteller Teil⁶)⁷).

4-Methyl-pentandiol-(1,4) (V)⁸). α -Acetyl-butylolacton. Eine NaOC₂H₅-Lösung aus 23 g Na (1 Mol) und 400 cm³ abs. C₂H₅OH wurde langsam mit 135 g Acetessigestere (1,04 Mol) versetzt. Nach 2 stündigem Stehen kühlte man die Enolatlösung auf 0° und leitete unter Rühren 50 g (1,1 Mol) Äthylenoxyd ein, das man vorher einen mit KOH gefüllten Trockenturm passieren liess (CaCl₂ reagiert mit Äthylenoxyd!). Dann wurde das Gemisch über Nacht stehengelassen, wobei es Zimmertemperatur annahm. Dabei kann Na-enolat des Ketolactons auskristallisieren. Nach Absaugen des Alkohols am Vakuum wurde der Rückstand mit der berechneten Menge 33-proz. Essigsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Die Aufarbeitung lieferte 71 g (55%) Aceto-butylolacton vom Sdp.₁₁ 120–123°; $d_4^{20} = 1,1844$; $n_D^{20} = 1,4575$; M_D ber. für C₆H₈O₃ 29,37; gef. 29,49.

¹) *R. G. Gould & A. F. Thompson*, Am. Soc. **57**, 340 (1935); vgl. auch *K. Dimroth*, B. **71**, 1340 (1938).

²) Verwendung dieser Methode bei andern Beispielen: *L. Ruzicka & G. Firmenich*, Helv. **22**, 392 (1939); *H. Schinz & J. P. Bourquin*, Helv. **25**, 1607 (1942).

³) Mit SOCl₂ bildet sich aus VIII dagegen quantitativ Schwefligsäure-ester.

⁴) *B. Grédy*, Bl. [5] **3**, 1101 (1936).

⁵) *R. Helg & H. Schinz*.

⁶) Die Smp. sind nicht korrigiert.

⁷) Mitbearbeitet von *K. Brack* und *F. Hostettler*, Diplomarbeiten 1948/49.

⁸) Da das russische Original schwer zugänglich ist, geben wir eine genaue Beschreibung des Aceto-butylolactons und des Pentanolons.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orange Nadeln, Smp. 146° (aus CH₃OH).

3,860 mg Subst. gaben 6,609 mg CO₂ und 1,394 mg H₂O

C₁₂H₁₂O₆N₄ Ber. C 46,75 H 3,95% Gef. C 46,73 H 4,04%

Pentanol-(1)-on-(4). 128 g Aceto-butylolacton (1 Mol) wurden mit 400 cm³ 5-proz. HCl 2 Std. am kochenden Wasserbad erwärmt. Es trat dabei starke CO₂-Entwicklung auf und die Lösung färbte sich dunkelbraun. Hierauf wurde mit KOH neutralisiert, wobei sich der Neutralpunkt durch einen gut sichtbaren Farbumschlag von dunkelbraun nach gelb-orange anzeigte. Beim Sättigen mit K₂CO₃ schied sich eine dunkelbraune ölige Schicht ab, die man in Äther aufnahm. Die wässrige Schicht wurde 3 Std. im Apparat von *Kutscher-Steudel* extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten 92 g Rohprodukt vom Sdp.₁₁ 60—98°. Durch nochmalige Destillation erhielt man 80 g (78%) Ketoalkohol vom Sdp.₁₁ 97—99°; $d_4^{20} = 0,9997$; $n_D^{20} = 1,4415$; M_D ber. für C₅H₁₀O₂ 26,82; gef. 27,00.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 149° (viermal aus CH₃OH).

3,944 mg Subst. gaben 6,796 mg CO₂ und 1,730 mg H₂O

2,812 mg Subst. gaben 0,494 cm³ N₂ (20°; 736 mm)

C₁₁H₁₄O₅N₄ Ber. C 46,81 H 5,00 N 19,85%

Gef. ; 47,02 ; 4,91 ; 19,82%

Allophanat: Smp. 163° (viermal aus CH₃OH).

3,720 mg Subst. gaben 6,102 mg CO₂ und 2,124 mg H₂O

C₇H₁₂O₄N₂ Ber. C 44,67 H 6,43% Gef. C 44,76 H 6,39

Diol V. Eine *Grignard'sche* Lösung aus 250 g CH₃J (1,75 Mol) und 42,2 g Mg (1,75 Mol) in 600 cm³ abs. Äther wurde bei -15° während 2 Std. allmählich mit 72 g (0,70 Mol) *Pentanol-(1)-on-(4)* in 200 cm³ Äther versetzt. Nach 8 stündigem Stehenlassen — wobei Zimmertemperatur erreicht wurde — goss man das Gemisch vorsichtig in eine eisgekühlte Lösung von 300 g NH₄Cl in 1200 cm³ Wasser. Durch Zusatz weiterer Mengen NH₄Cl bis zur Sättigung kann der grösste Teil des 4-Methyl-pentandiols-(1,4) (V) ausgesalzen werden. Die wässrige Schicht wurde im *Kutscher-Steudel* erschöpfend extrahiert. Die Aufarbeitung der ätherischen Auszüge ergab neben einem kleinen Vorlauf 58 g (69%) *Diol* vom Sdp._{2,4} 99—101°. Das noch nicht reine Produkt wurde in der dreifachen Menge Wasser aufgenommen; zur Entfernung von Spuren Jod wurden einige Kristalle Na₂S₂O₃ zugesetzt, dann wurde die Lösung zweimal mit je 100 cm³ Äther ausgeschüttelt, wobei die Verunreinigungen in den Äther gingen. Die wässrige Lösung wurde wieder im *Kutscher-Steudel* extrahiert und das Produkt destilliert. Analysenfraktion: Sdp._{0,6} 91°; $d_4^{17} = 0,9651$; $n_D^{17} = 1,4489$; M_D ber. für C₆H₁₄O₂ 32,96; gef. 32,84.

3,872 mg Subst. gaben 8,660 mg CO₂ und 4,098 mg H₂O

C₆H₁₄O₂ Ber. C 60,98 H 11,94% Gef. C 61,04 H 11,84%

Wasserabspaltung aus V zum 4-Methyl-penten-(3)-ol-(1). Durch katalytische Dehydratation von 6,5 g *Diol V* mit einigen Körnchen Jod (Destillation bei 720 mm) wurden 2,2 g (40%) 4-Methyl-penten-(3)-ol-(1) erhalten. Daneben bildeten sich 3,1 g 2,2-Dimethyl-tetrahydro-furan, welche als Vorlauf bei 85—98° (720 mm) übergangen. Nachlauf wenig unverändertes *Diol* und 0,5 g Rückstand. Mittelfraktion des Methylpentenols: Sdp.₁₃₀ 98—100°; $d_4^{21} = 0,8561$; $n_D^{21} = 1,4432$; M_D ber. für C₆H₁₂O $\overline{1}$ 30,97; gef. 31,03.

Allophanat: Smp. 141° (aus CH₃OH).

3,828 mg Subst. gaben 7,244 mg CO₂ und 2,589 mg H₂O

C₈H₁₄O₃N₂ Ber. C 51,60 H 7,58% Gef. C 51,64 H 7,57%

Versuche zur Pyrolyse des Diacetats von V gaben noch geringere Ausbeuten.

7-Methyl-octadien-(1,6)-ol-(3) (VIII). *Dibromid VI*. 40 g PBr₃ (0,148 Mol) wurden bei 0° während 1 Std. unter Rühren tropfenweise mit einem Gemisch von 21,8 g *Diol V* (0,185 Mol) in 6,5 g Pyridin (0,082 Mol) versetzt. Dann brachte man das Ganze auf Zimmertemperatur und destillierte das Produkt direkt aus dem Reaktionskolben. Die Redestillation lieferte 34 g (75,5%) *Dibromid VI* vom Sdp.₈₅ 105—111°.

Monobromid VII. In einem Claisen-Kolben wurden 33,8 g Dibromid VI (0,14 Mol) und 12,0 g Pyridin (0,15 Mol) vermischt und hierauf bei schwachem Vakuum langsam erwärmt. Bei 90° Ölbadtemperatur trat schlagartig Reaktion ein und Pyridin-hydrobromid fiel als weisse Masse aus. Zur Vervollständigung der Reaktion hielt man das Ölbad 15 Min. bei 100°. Dann wurde das Monobromid direkt abdestilliert. Man erhielt neben wenig Vorlauf 21,1 g rohes Produkt, Sdp.₉₀ 70—86°. Dieses wurde in Äther aufgenommen und mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Die zweite Destillation lieferte 17,9 g (80%) Monobromid VII vom Sdp.₈₄ 84—85°. Mittelfraktion: $d_4^{16} = 1,2282$; $n_D^{16} = 1,4758$; M_D ber. für C₆H₁₁Br $|\bar{1}$ 37,20; gef. 37,43.

Umsetzung von VII zum sekundären Carbinol VIII. Zu 2,5 g mit Jod aktivierten Mg-Spänen (10% Überschuss) liess man 15,3 g Bromid VII zuerst in 30- und darauf in 20-proz. abs. ätherischer Lösung zulaufen. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmte man das Gemisch noch 2 Std. am Wasserbad. Hierauf liess man bei -15° eine ca. 10-proz. ätherische Lösung von 4,7 g Acrolein (10% weniger als der Theorie entspricht) sehr langsam zutropfen. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Reaktionsprodukt in eine gesättigte Lösung von 30 g NH₄Cl gegossen. Die Aufarbeitung ergab 7,5 g (64%, auf Acrolein bezogen) 7-Methyl-octadien-(1,6)-ol-(3) (VIII); Sdp.₁₁ 78—85°. Ber. für C₉H₁₆O akt. „H“ 0,72%; gef. 0,71%. Analysenfraktion: Sdp.₁₀ 82°; $d_4^{17} = 0,8609$; $n_D^{17} = 1,4592$; M_D ber. für C₉H₁₆O $|\bar{2}$ 44,35; gef. 44,54.

3,910 mg Subst. gaben 11,046 mg CO₂ und 4,064 mg H₂O

C₉H₁₆O Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,09 H 11,63%

Allophanat: Smp. 110—111° (dreimal aus Benzol-Petroläther).

3,819 mg Subst. gaben 8,114 mg CO₂ und 2,721 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₃N₂ Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 57,98 H 7,97%

7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (II) (Allylumlagerung von VIII). *Bromierung von VIII.* 9,6 g Carbinol VIII und 0,8 g Pyridin wurden in 9 cm³ tiefsiedendem Petroläther gelöst und zu einem auf -15° gekühlten Gemisch von 6,9 g PBr₃ (50% Überschuss), 6 Tropfen Pyridin und 7,5 cm³ Petroläther getropft. Man rührte das Gemisch noch 1 Std. bei -15° und liess es dann über Nacht Zimmertemperatur annehmen. Die Petrolätherschicht wurde abdekantiert und der Destillation unterworfen. Man erhielt: 1. 76—86° (11 mm) 7,6 g, $n_D^{17} = 1,4794$, Monobromid; 2. 86—135° 2,6 g, $n_D^{17} = 1,4924$, stärker bromhaltig (enthält ein HBr-Anlagerungsprodukt).

Benzoat und Verseifung desselben zu II. Ein Gemisch von 6,1 g Rohbromid (von den vereinigten Fraktionen 1 und 2), 11,2 g trockenem Silberbenzoat und 60 cm³ abs. Äther kochte man 12 Std. am Rückfluss. Die Silbersalze wurden abfiltriert, das Filtrat vom Äther befreit und der Rückstand 30 Min. auf 130° erhitzt (zur Abspaltung von eventuell tertiär gebundener Benzoesäure). Dann wurde das Produkt wieder in Äther aufgenommen und mit Soda und Wasser gewaschen. Die Destillation lieferte neben 1,8 g Vorlauf (Kohlenwasserstoffe): 1. 86—120° (0,25 mm) 1,05 g; 2. 120—140° 2,4 g. Die vereinigten Fraktionen 1 und 2 (Rohbenzoat) erwärmte man zur Verseifung mit 7 cm³ 20-proz. methanolischer KOH 30 Min. am Rückfluss. Die Aufarbeitung lieferte 1,5 g rohes 7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (II), Sdp.₁₁ 88—99°. Zwecks Vermeidung von Verlusten wurde auf eine Reinigung über die Phtalestersäure verzichtet.

Allophanat: Smp. 131° (zweimal aus Benzol-Petroläther).

3,770 mg Subst. gaben 8,045 mg CO₂ und 2,758 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₃N₂ Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 58,24 H 8,19%

10-Methyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) (III). Ein Gemisch von 6 g Alkohol II, 160 cm³ abs. Benzol, 70 cm³ abs. Aceton und 7 g Al-isopropylat wurde 48 Std. am Rückfluss erhitzt, dann mit 5 g frischem Al-isopropylat versetzt und 20 Std. weitergekocht. Nach Abdestillieren des grössten Teiles der Lösungsmittel (Kolonnen) wurde das Reaktionsprodukt mit verd. H₂SO₄ angesäuert und stehengelassen, bis sich alles gelöst hatte. Hierauf wurde es mit Äther ausgezogen. Die Aufarbeitung ergab: 1. 80—105° (12 mm), 1,34 g Ausgangsmaterial; 2. 128—130°, 2,95 g Keton III.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 130⁰ (zweimal aus CH₃OH).

3,802 mg Subst. gaben 8,395 mg CO₂ und 2,112 mg H₂O

C₁₈H₂₂O₄N₄ Ber. C 60,32 H 6,19% Gef. C 60,26 H 6,22%

Cyclisationsversuch mit Keton III. 2,9 g frisch destilliertes Keton III wurden langsam unter Rühren zu 22 g 85-proz. H₃PO₄ bei 0° zutropft. Darauf rührte man das Gemisch 30 Min. bei 28° weiter. Zur Aufarbeitung versetzte man den Kolbeninhalt bei 0° langsam mit 25 cm³ Wasser. Das ausgefällte Produkt wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und Na₂CO₃ gewaschen. Die Destillation bei 12 mm ergab: 1. 82—100° 0,44 g; 2. 100—124° 0,74 g; 3. Rückstand (Harz) 1,5 g. Die Fraktionen 1 und 2 lieferten bei Behandlung mit *Girard*-Reagens P keine ketonischen Anteile mehr. Der Rückstand wurde mit 20-proz. KOH—CH₃OH gekocht, um eventuell vorhandene Phosphorsäureester (Anlagerung von H₃PO₄ an eine der Doppelbindungen) zu verseifen. Man erhielt aber keine destillierbaren Produkte.

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

Zusammenfassung.

7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) wurde hergestellt und in 10-Methyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) übergeführt. Aus diesem „Apopseudojonon“ liess sich durch Behandlung mit Phosphorsäure unter den üblichen Bedingungen kein cyclisches Isomeres gewinnen, da Zersetzung in Kohlenwasserstoffe und Harze eintrat.

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

299. Cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide «apogéranique») en acide diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2

par **R. Helg**¹⁾ et **H. Schinz**.

(11 X 52)

L. Willimann & *H. Schinz*²⁾ ont démontré que la méthyl-10-undécatriène-3,5,9-one-2 («apo-pseudoionone»), composé assez instable, se prête mal à l'étude de la cyclisation. Pour cette raison, nous avons préparé l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide «apogéranique») qui a permis de déterminer de quelle façon les composés de structure «apogéranique» se cyclisent.

A. Synthèse et cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque.

Le produit de départ le plus indiqué pour la synthèse de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (IV) serait le méthyl-5-hexène-4-al-1.

¹⁾ Voir Thèse *R. Helg*, E.P.F., Zurich 1950.

²⁾ *Helv.* **35**, 2401 (1952).