

231. Synthese und Cyclisation von 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1), eines Isomeren der Geraniumsäure mit m-Cymol-Skelett

von H. Kappeler¹⁾, A. Eschenmoser und H. Schinz.

(13. X. 53.)

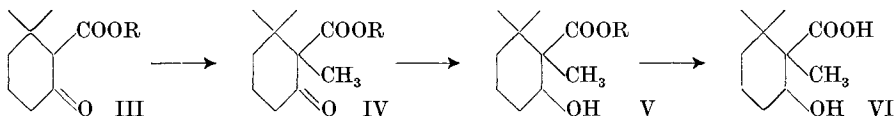
H. Schinz & H. L. Simon²⁾ haben vor einigen Jahren mittels einer wenig ergiebigen Synthese den Monoterpenalkohol I gewonnen, welcher sich vom Geraniol nur durch die Stellung der einen Methylgruppe unterscheidet und dessen Skelett sich vom m-Cymol ableiten



lässt. Wir haben nun die entsprechende Säure, die „Geraniumsäure vom m-Cymoltyp“ (II) dargestellt und ihr Verhalten bei der Cyclisation untersucht.

A. Darstellung der 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1).

Zur Synthese der 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) (Geraniumsäure vom m-Cymoltyp) bedienten wir uns einer neuartigen Methode, die auf einer Wasserabspaltung aus 1,1,2-Tri-methyl-2-carbäthoxy-cyclohexanol-(3) (V) unter Ringsprengung beruht. Ein cis,trans-Gemisch dieses cyclischen Oxyesters wurde aus dem von U. Steiner & B. Willhalm³⁾ beschriebenen 1,1-Dimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3) (III) durch Methylierung zum Homologen IV und katalytische Reduktion des letztern hergestellt.



Behandlung des Oxyesters V mit Phosphorpentachlorid und Verseifung des erhaltenen Gemisches liess vorab das normale Reaktionsprodukt VII erwarten. Die Bildung von weitem Isomeren infolge von Retropinakolinumlagerung⁴⁾ ist von der gegenseitigen

¹⁾ Vgl. Diss. H. Kappeler, ETH., Zürich 1953.

²⁾ Helv. **28**, 774 (1945).

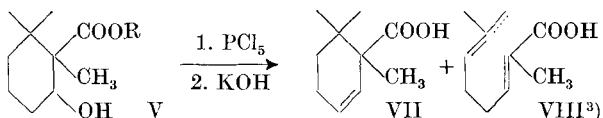
³⁾ Helv. **35**, 1752 (1952).

⁴⁾ H. Meerwein & W. Unkel studierten die Retropinakolinumlagerung am 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2), wobei sie 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1) und Isopropyl-cyclopenten-(1) erhielten, A. **376**, 152 (1910).

sterischen Lage von Oxy- und Carbäthoxygruppe abhängig. So ist Wanderung der Methylgruppe nur bei *cis*-, Wanderung des Carbäthoxyrestes nur bei *trans*-Lage anzunehmen¹⁾. Die erstere der beiden genannten Umlagerungen, sowie eine Ringverengung ist jedoch nicht wahrscheinlich, weil Übergänge vom Typ A \rightarrow B bisher nicht angetroffen wurden,



was wohl damit zusammenhängen mag, dass B unstabiler ist als A²⁾. Dagegen schien an deren Stelle eine weitere Reaktion, nämlich eine Ringsprengung analog der Umwandlung von Pinen in Terpeneol möglich zu sein.



Die Reduktion des Ketoesters IV wurde mit *Raney*-Nickel in neutraler und schwach alkalischer alkoholischer Lösung sowie mit Platinosyd in Eisessig ausgeführt. Der erhaltene Oxyester V besass aber jedesmal ungefähr die gleiche sterische Zusammensetzung, denn bei der Verseifung entstand immer zur Hauptsache eine Oxysäure VI vom Smp. 214⁰, während in der Mutterlauge ca. 15% schmierige Anteile blieben⁴⁾. Zur Wasserabspaltung wurde das Gemisch der Stereoisomeren verwendet.

Der Oxyester wurde mit PCl₅ in Benzol bei Zimmertemperatur behandelt. Das Reaktionsprodukt war erst nach Erwärmen mit methanolischer Lauge am Wasserbad halogenfrei. Dabei war aber gleichzeitig teilweise Verseifung eingetreten. Die neutral gebliebenen, schwer verseifbaren Anteile wurden bei 160⁰ im Einschlussrohr verseift und die vereinigten Säuren (aus dem leicht und aus dem schwer verseifbaren Ester) mit Diazomethan in die Methyl ester übergeführt und diese der Destillation durch eine *Podbielniak*-Kolonnen unterworfen. Das Destillat bestand aus 28 Fraktionen. Die Untersuchung derselben mittels Brechungsindices, UV.- und IR.-Spektren ergab je Identität der Fraktionen 2–9, 11–22 und 26–28. Die Zwischenfraktionen waren Gemische.

Die Fraktionen 2–9 bestanden aus schwer verseifbarem Ester folgender Daten: Sdp.₁₁ = 90⁰; d₄¹⁹ = 0,9866; n_D¹⁹ = 1,4696. Das UV.-

¹⁾ P. B. Bartlett & J. Pockel, Am. Soc. **59**, 820 (1937); D. H. R. Barton, Soc. **1953**, 1027; C. W. Shoppee, Chem. & Ind. **1952**, 86.

²⁾ Vgl. Verlauf der Retropinakolinumlagerung beim 1,1,4,4-Tetramethyl-2-oxycyclohexanon-(6), A. Eschenmoser, H. Schinz, R. Fischer & J. Colonge, Helv. **34**, 2329 (1951); ferner beim α,α -Dimethyl- β -phenyl- β -oxy-propionsäureester, E. E. Blaise & A. Courtot, Bl. [3] **35**, 580, 591 (1906).

³⁾ VIII ist eine andere Schreibweise von II.

⁴⁾ Aus dem Ketoester III wurde dagegen, je nachdem die Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Alkohol oder mit PtO₂ in Eisessig vorgenommen wurde, der eine oder der andere der beiden entsprechenden stereoisomeren Oxyester als Hauptprodukt erhalten, R. Helg & H. Schinz, Helv. **35**, 2406 (1952).

Spektrum zeigt schwache kontinuierliche Absorption mit einer Endabsorption bei $220\text{ m}\mu$ von $\log \varepsilon = 2,8$, was α, β -Lage der Doppelbindung ausschliesst¹). Im IR.-Spektrum (Fig. 1) ist eine für die cis-($-\text{CH}=\text{CH}-$)-Gruppierung typische starke Bande bei 727 und eine schwache bei 953 cm^{-1} sichtbar. Dagegen kann man auf Abwesenheit einer dreifach substituierten Doppelbindung schliessen, denn die bei ca. 805 cm^{-1} auftretende Bande ist nicht einer ($>\text{C}=\text{CH}-$)-Gruppierung zuzuschreiben, da diese in der Regel eine oberhalb 810 cm^{-1} liegende Bande besitzt. Dem Produkt ist deshalb die Struktur des Methylesters von Säure VII zuzuschreiben.

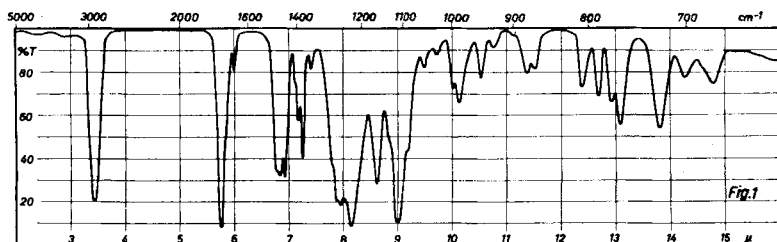


Fig. 1.

1,1,2-Trimethyl-2-carbomethoxy-cyclohexen-(3) (Methyl ester von Säure VII): $\nu(\text{CC})$ 1661; $\delta(\text{CH})$ 727 (stark), 953 (schwach); $\nu(\text{CO})-\text{COOR}$ 1724; $(\text{CH}_3)_2$ Triplett 1380 cm^{-1} .

Durch Verseifung bei 160° erhielt man die Säure VII vom Smp. 150° . Diese Substanz ist ein Isomeres der α -Cyclogeraniumsäure, bei dem die isolierte Methylgruppe sich in 2- statt in 3-Stellung befindet. Bei der Reduktion des Esters mit LiAlH_4 erhielt man den entsprechenden Alkohol (Isomeres von α -Cyclogeraniol) vom Smp. 115° .

Die Fraktionen 11–22 waren aliphatischer Ester. Die Substanz zeigte $\text{Sdp.}_{11} = 114^\circ$; $d_4^{20} = 0,9375$; $n_D^{20} = 1,4706$. Bei der Hydrierung wurden 2 Mol Wasserstoff verbraucht. Da das UV.-Spektrum bei $220\text{ m}\mu$ $\log \varepsilon = 4,08$ aufweist, ist die Substanz α, β -unge-sättigt. Sie besteht ferner aus einem Gemisch der Limonen- und der Terpinolenform, da das IR.-Spektrum (Fig. 2) Banden bei 808 und 837 ($>\text{C}=\text{CH}-$) sowie bei 890 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$) besitzt.

Bei der Ozonisation des Esters wurden Formaldehyd und Aceton (entsprechend Limonen- und Terpinolenform) nachgewiesen. Ferner erhielt man Brenztraubensäure-methylester, der als p-Nitrophenylhydrazon identifiziert wurde. Es liegt also der Methyl ester der Säure VIII vor.

Der Ester ist leicht verseifbar. Die entsprechende flüssige Säure VIII (Geraniumsäure vom m-Cymoltyp) zeigte: $\text{Sdp.}_{0,02} = 91^\circ$; $d_4^{20} = 0,9651$; $n_D^{20} = 1,4825$. Das UV.-Spektrum der Säure wies bei

¹) β -Cyclogeraniumsäure, welche ein gehindertes Resonanzsystem besitzt, zeigt bei $220\text{ m}\mu$ immerhin $\log \varepsilon = 3,3$; H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz, Helv. **36**, 1862 (1953).

220 $m\mu$ $\log \epsilon = 4,05$ auf. Das Benzylthiuroniumsalz schmolz bei 126–126,5°. Bei der Reduktion des Esters mit LiAlH_4 erhielt man das „Geraniol vom m-Cymoltyp“ (I), dessen Allophanat den Smp. 122° aufwies¹⁾.

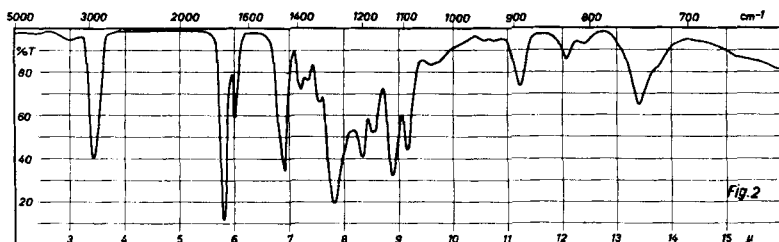


Fig. 2.

2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1)-methylester (Ester von Säure VIII): $\nu(\text{CC})-(>\text{C}=\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{CC})-(>\text{C}=\text{CH}\text{-konj.})$ fallen zusammen 1653; $\delta(\text{CH})-(>\text{C}=\text{CH}_2)$ 890; $\delta(\text{CH})-(>\text{C}=\text{CH}\text{-})$ 808 und 837; $\nu(\text{CO})-\text{COOR}$ 1715 cm^{-1} .

Die Fraktionen 26–28 bestanden aus einem Gemisch, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

B. Cyclisation der 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) zur 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2).

Die 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) (VIII) ergab beim Stehenlassen über Nacht mit einem Gemisch von Ameisensäure und wenig konz. Schwefelsäure²⁾ 20% einer kristallinen Cyclosäure vom Smp. 214°. Unveränderte aliphatische Ausgangssäure wurde durch partielle Veresterung mit methanolischer Schwefelsäure abgetrennt³⁾. Wurde die Cyclisation während $\frac{1}{4}$ Stunde bei 75° ausgeführt, bildeten sich 60% des gleichen Produktes. Dieses war nach Smp. und Mischprobe identisch mit der 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) (VI), welche bei der Verseifung des Esters V erhalten worden war.

Dass bei dieser Cyclisation nicht die ungesättigte Cyclosäure VII, sondern deren Hydrat VI entstand, ist darauf zurückzuführen, dass dem zur COOH-Gruppe β -ständigen C-Atom die für echte Terpenverbindungen typische Methylgruppe fehlt. *R. Helg & H. Schinz*⁴⁾

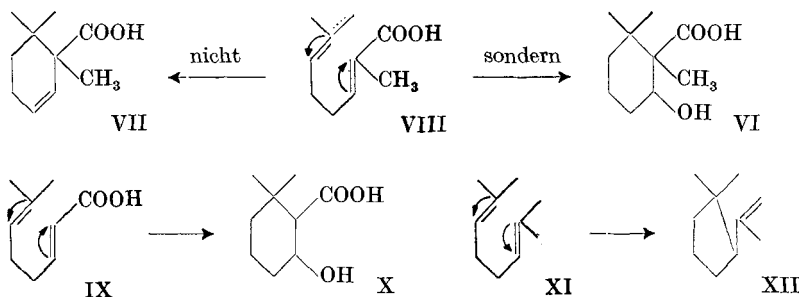
¹⁾ Zur Erreichung des konst. Smp. war beim Benzylthiuroniumsalz der Säure und beim Allophanat des Alkohols mehrmaliges Umkristallisieren nötig (Limonen- und Terpinolenform!); *Schinz & Simon*, l. c., geben für das Allophanat ihres Alkohols Smp. 122–123° an.

²⁾ Nach der von *K. Bernhauer & R. Forster* zur Cyclisation der Geraniumsäure gegebenen Vorschrift, *J. pr.* **147**, 199 (1936); vgl. *H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz*, l. c.

³⁾ Bildung einer Allo-cyclosäure ist hier nicht möglich, da das β -C-Atom keine Methylgruppe trägt.

⁴⁾ *Helv.* **35**, 2406 (1952)

hatten bereits einen ähnlichen Fall beobachtet: aus 7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) (IX), d. h. einer „Apogeraniumsäure“, an deren β -C-Atom sich ebenfalls kein Methylrest befindet, entstand eine der beiden stereoisomeren Oxysäuren X¹⁾.



Es ist bemerkenswert, dass die Häufung der Substituenten an beiden Enden der aliphatischen Säure VIII die Cyclisation nicht verunmöglicht. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch die Cyclisation des 2,7-Dimethyl-octadiens-(2,6) (XI) zum Cyclopentanderivat XII²⁾. Der verschiedene Verlauf dieser beiden Cyclisationen steht mit der aus der Theorie gefolgerten gegenseitigen Lage von Donor- und Acceptorzentrum in den entsprechenden aliphatischen Dienen in Übereinstimmung.

Die Herstellung der aliphatischen Säure VIII durch Ringsprengung ist formell nichts anderes als die Umkehrung der Cyclisation dieser Säure zur Oxysäure VI. Über die sich aus dieser Arbeit ergebenden stereochemischen Probleme soll später berichtet werden.

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

Experimenteller Teil^{3) 4)}.

1,1,2-Trimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3) (IV). Zu 4,6 g Na-Pulver in 100 cm³ absol. Benzol liess man 39,6 g 1,1-Dimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3) (III) zutropfen, zuerst bei 0° und hernach, da die Reaktion zu träge war, bei Zimmertemperatur, wobei die Reaktion stürmisch einsetzte. Sobald aller Ester zugegeben war, erhitze man 2 Std. auf 100°, bis alles Natrium verschwunden war. In die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung tropfte man langsam 40 g CH₃J zu und kochte 12 Std. am Rückfluss. Dabei schied sich NaJ aus. Da das Reaktionsgemisch noch stark alkalisch reagierte, fügte man weitere 20 g CH₃J zu und erhitze noch 2 Std. Das Gemisch zeigte nun pH 7–8. Man versetzte es mit viel Wasser und extrahierte die wässrige Schicht dreimal mit Äther. Der neutral gewaschene und getrocknete Benzol- und Ätherauszug lieferte den Ester IV. Nach zweimaliger Destillation aus einem *Vigreux*-Kolben erhielt man 36,4 g

¹⁾ Vgl. z.B. auch die säurekatalysierte Cyclisation des Caryophyllens, *D. H. R. Barton, T. Bruun & A. S. Lindsey, Soc. 1952, 2210.*

²⁾ *Ph. G. Stevens & S. C. Spalding, Am. Soc. 71, 1687 (1949).*

³⁾ Smp.-Angaben ohne Fadenkorrektur.

⁴⁾ Teilweise mitbearbeitet von Frl. *M. Speck* (Diplomarbeit 1951).

vom Sdp. _{0,05} 64–66°. Mittelfraktion: $d_4^{18} = 1,0293$; $n_D^{18} = 1,4654$; M_D ber. für $C_{12}H_{20}O_3$ 57,07; gef. 57,05.

3,560 mg Subst. gaben 8,849 mg CO_2 und 3,040 mg H_2O
 $C_{12}H_{20}O_3$ Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 67,83 H 9,56%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 116–117° (dreimal aus CH_3OH).

3,770 mg Subst. gaben 7,608 mg CO_2 und 2,094 mg H_2O
 $C_{18}H_{24}O_6N_4$ Ber. C 55,09 H 6,17% Gef. C 55,07 H 6,21%

1,1,2-Trimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanol-(3) (V). a) *Reduktion von IV in neutralem Medium*. 81,2 g Ketoester IV wurden mit 90 g Raney-Nickel in 200 cm³ CH_3OH katalytisch reduziert. Nach 17 Std. stand die Reaktion still; es waren 0,95 Mol. Wasserstoff absorbiert. Die Aufarbeitung ergab 76,4 g Oxyester V vom Sdp.₁₁ 127–133°. Mittelfraktion: Sdp.₁₁ 130°; $d_4^{20} = 1,0323$; $n_D^{20} = 1,4722$; M_D ber. für $C_{12}H_{22}O_3$ 58,59; gef. 58,15.

3,605 mg Subst. gaben 8,907 mg CO_2 und 3,269 mg H_2O
 $C_{12}H_{22}O_3$ Ber. C 67,25 H 10,35% Gef. C 67,43 H 10,16%

b) *Reduktion in alkalischem Medium*. 10 g Ketoester IV wurden wie bei a) mit Raney-Nickel hydriert, mit dem Unterschied, dass durch Zusatz von methanolischer NaOH das pH auf 8–9 gebracht wurde. Der Oxyester zeigte Sdp. _{0,1} = 74°; Mittelfraktion: $d_4^{18} = 1,0375$; $n_D^{18} = 1,4728$; M_D ber. für $C_{12}H_{22}O_3$ 58,59; gef. 57,92.

3,600 mg Subst. gaben 8,893 mg CO_2 und 3,290 mg H_2O
 $C_{12}H_{22}O_3$ Ber. C 67,25 H 10,35% Gef. C 67,41 H 10,22%

Säure VI: 3 g Oxyester V wurden mit überschüssiger 10-proz. methanolischer KOH während 6 Std. bei 160° im Einschlussrohr verseift. Man erhielt 2,6 g Säure VI vom Smp. 205°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Cyclohexan und Sublimation im Hochvakuum bei 214° schmolz.

4,078 mg Subst. gaben 9,600 mg CO_2 und 3,607 mg H_2O
 $C_{10}H_{18}O_3$ Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,24 H 9,90%

In den Mutterlaugen blieb ein zähes klebriges Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

c) *Reduktion in saurem Medium*. 7,05 g Ketoester IV wurden in 20 cm³ Eisessig in Gegenwart von 500 mg PtO_2 hydriert. Erst nach 3 Tagen war die berechnete Menge H_2 aufgenommen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes destillierte bei 70–72° (0,06 mm). Analysenfraktion: Sdp. _{0,06} 72°; $d_4^{18} = 1,0348$; $n_D^{18} = 1,4718$; M_D ber. für $C_{12}H_{22}O_3$ 58,59; gef. 57,95.

3,895 mg Subst. gaben 9,627 mg CO_2 und 3,630 mg H_2O
 $C_{12}H_{22}O_3$ Ber. C 67,25 H 10,35% Gef. C 67,45 H 10,43%

Säure VI: Die Verseifung von 3 g Oxyester wie bei b) lieferte 2,5 g kristalline Säure, die noch mit etwas öligen Bestandteilen durchsetzt war. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther-Cyclohexan und zweimaliger Sublimation schmolz sie bei 215° und war identisch mit der Säure bei b). Auch hier konnte das zähflüssige Öl aus der Mutterlauge nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Wasserabspaltung aus dem Oxyester V mit PCl_5 . 89 g PCl_5 wurden mit 300 cm³ absol. Benzol übergossen und unter kräftigem Umschütteln und Kühlen mit Wasser portionenweise mit 76,4 g Oxyester V versetzt. Während der Zugabe entwickelte sich HCl, und das Gemisch erwärmte sich beträchtlich. Man liess das Ganze unter öfterem Umschütteln 2 Std. bei Zimmertemperatur stehen und schüttelte es hierauf über Nacht.

Den Kolbeninhalt goss man auf Eis und extrahierte dreimal mit frischem Benzol. Die Benzollösungen wurden neutral gewaschen, mit Sikkon getrocknet und das Lösungsmittel am partiellen Vakuum entfernt. Den Rückstand unterwarf man einer fraktionierten Destillation bei 11 mm: 1) (87) 115–125° 15,5 g; 2) 122–135° 14,2 g; 3) 135–140° 14,9 g; 4) 135–143° 24,3 g.

Da alle Fraktionen noch halogenhaltig waren, wurden sie vereinigt und mit überschüssiger 20-proz. methanolischer KOH 1 Std. am Rückfluss erhitzt, wobei gleichzeitig ein Teil des Estergemisches verseift wurde. Die so erhaltenen sauren sowie die unverseiften Anteile enthielten immer noch etwas Chlor und wurden deshalb einer zweiten Behandlung mit KOH unterzogen, worauf kein Halogen mehr nachzuweisen war. Zum Schluss wurden die noch unverseift gebliebenen halogenfreien Esterfraktionen bei 160° im Einschlussrohr mit 10-proz. methanolischer KOH verseift.

Das auf diese Weise erhaltene gesamte Säuregemisch (44 g) wurde mit Diazomethan verestert und die gewonnenen Methyl ester (Sdp.₁₁ 95–125°) durch Destillation in einer kleinen *Podbielniak*-Kolonne (Geschwindigkeit 15 Tropfen pro Minute, Rücklaufverhältnis 1:75) in 28 ungefähr gleich grosse Fraktionen aufgeteilt.

1,1,2-Trimethyl-2-carbomethoxy-cyclohexen-(3) (Methylester von Säure VII). Nach zweimaliger Destillation der Fraktionen 2–9 bei 11 mm zeigte die Hauptmenge Sdp.₁₁ 90–91°. Analysenfraktion: Sdp.₁₁ = 90°; $d_4^{19} = 0,9866$; $n_D^{19} = 1,4696$; M_D ber. für $C_{11}H_{18}O_2$ $\bar{1}$ 51,98; gef. 51,50.

3,790 mg Subst. gaben 10,104 mg CO₂ und 3,386 mg H₂O

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,75 H 10,00%

UV.- und IR.-Spektrum siehe Theoret. Teil.

Verseifung zur Säure VII. 2,1 g Methyl ester wurden mit 7,5 cm³ 20-proz. methanolischer KOH über Nacht bei 160° im Einschlussrohr erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 2,0 g rohe kristalline Säure XV vom Smp. 150°. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal im Hochvakuum sublimiert, wobei der Smp. nicht mehr stieg.

4,042 mg Subst. gaben 10,565 mg CO₂ und 3,502 mg H₂O

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,33 H 9,70%

Reduktion zum Alkohol. 0,62 g LiAlH₄ wurden mit 20 cm³ Äther bedeckt und unter Rühren langsam eine Lösung von 3,62 g Ester in 10 cm³ Äther eingetragen. Man rührte das Gemisch noch ½ Std. bei Zimmertemperatur weiter, zersetzte dann das überschüssige LiAlH₄ mit wenig Essigester, versetzte mit Wasser und löste das Al(OH)₃ mit verd. H₂SO₄. Die wässrige Schicht wurde nochmals mit frischem Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit verd. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Alkohol direkt in kristalliner Form gewonnen. Zur Analyse wurde eine Probe bei 50° (0,05 mm) zweimal sublimiert; Smp. 115°.

3,733 mg Subst. gaben 10,654 mg CO₂ und 3,982 mg H₂O

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,88 H 11,94%

Methylester von 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) (VIII). Die vereinigten Fraktionen 11–22 wurden nochmals aus einem *Vigreux*-Kolben bei 11 mm destilliert, wobei praktisch alles zwischen 114–116° übergang. Mittelfraktion: $d_4^{20} = 0,9375$; $n_D^{20} = 1,4706$; M_D ber. für $C_{11}H_{18}O_2$ $\bar{2}$ 53,72; gef. 54,28.

3,768 mg Subst. gaben 9,967 mg CO₂ und 3,440 mg H₂O

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,19 H 10,22%

UV.- und IR.-Spektrum vgl. Theoret. Teil.

Hydrierung. 190 mg Ester wurden in Gegenwart von 8 mg PtO₂ in Eisessig hydriert. In kurzer Zeit waren 50,8 cm³ H₂ aufgenommen (ber. für 2 Doppelbindungen 52 cm³ 1)).

Ozonisation. 0,5 g Ester wurden in 3 cm³ absol. CCl₄ gelöst und ein O₃-Strom bis zur Brombeständigkeit durchgeleitet. Um den schon während der Ozonisation entweichenden Formaldehyd aufzufangen, leitete man den Gasstrom nach dem Verlassen der Apparatur in eine Vorlage mit Wasser.

Das Wasser aus der Vorlage erwärmte man auf ca. 50° und versetzte es mit einer heissen alkoholischen Dimedonlösung. Sofort fiel ein weisser flockiger Niederschlag aus, der heiss abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

1) Berechnet mit 1 Mol = 25 Liter (20°/720 mm).

Das Derivat schmolz bei 187—188°; Misch-Smp. mit authentischem Formaldehyd-Dimeton ohne Depression. Ausbeute 103 mg, entspr. 36,5% Methylenform¹⁾.

Das CCl_4 wurde am Vakuum abgesogen, der klebrige Rückstand mit 3 cm³ Wasser versetzt und langsam im Ölbad am absteigenden Kühler auf 120° erwärmt. 2 cm³ Wasser wurden abdestilliert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Den Rückstand versetzte man darauf mit 2 cm³ frischem Wasser und destillierte ein zweites Mal. Im Kolbenhals und in der Vorlage kristallisierte Acetonperoxyd aus, welches unter Verpuffung bei 130° schmolz. Beim Versetzen des Wassers in der Vorlage mit einer wässrigen salzsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin kristallisierte eine geringe Menge des p-Nitrophenylhydrazons von Aceton vom Smp. 142° aus; Misch-Smp. mit einem bei 143° schmelzenden Vergleichspräparat ohne Erniedrigung. Die wässrige Lösung im Kolbenrückstand wurde ebenfalls mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid versetzt. Sofort fiel ein kristalliner Niederschlag in reichlicher Menge aus. Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus CH_3OH 203—204°; Misch-Smp. mit authentischem p-Nitrophenylhydrazon von Brenztraubensäure-methylester von gleichem Smp. ebenso.

3,800 mg Subst. gaben 7,057 mg CO_2 und 1,590 mg H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ Ber. C 50,63 H 4,67% Gef. C 50,68 H 4,68%

Verseifung zur Säure VIII. 5 g Ester wurden durch Erhitzen am Rückfluss mit 18,5 cm³ 10-proz. methanolischer KOH während 2 Std. verseift. Die Aufarbeitung ergab 4,25 g Säure vom Sdp. _{0.04} ca. 100°. Analysenfraktion: Sdp. _{0.02} = 91°; $d_4^{20} = 0,9651$; $n_D^{20} = 1,4825$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $\sqrt{2}$ 48,98; gef. 49,74.

3,588 mg Subst. gaben 9,362 mg CO_2 und 3,020 mg H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,21 H 9,42%

UV.-Spektrum vgl. Theoret. Teil.

Benzylthiuroniumsalz: Smp. 126—126,5° (viermal aus Aceton).

4,123 mg Subst. gaben 9,770 mg CO_2 und 2,917 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ Ber. C 64,63 H 7,84% Gef. C 64,67 H 7,92%

Reduktion zum Alkohol. 1 g Ester wurde mit 0,17 g LiAlH_4 in Äther zum Alkohol reduziert. Sdp.₁₁ = 110°; $d_4^{20} = 0,8845$; $n_D^{20} = 1,4752$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ $\sqrt{2}$ 48,97; gef. 49,11.

3,670 mg Subst. gaben 10,436 mg CO_2 und 3,891 mg H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,60 H 11,86%

Allophanat: Smp. 122° (mehrmals aus CH_3OH).

3,821 mg Subst. gaben 8,427 mg CO_2 und 2,807 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 59,98 H 8,37% Gef. C 60,19 H 8,22%

Cyclisation der 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) (VIII) zur 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) (VI). 1. *Versuch.* 1,0 g Säure VIII fügte man bei 5° langsam zu einem Gemisch von 1,5 g HCOOH (100-proz.) und 0,166 g konz. H_2SO_4 und liess das Ganze über Nacht stehen. Hierauf versetzte man das Produkt mit Eis und Wasser und nahm das ausgefallene Öl in Äther auf. Dann trennte man mit NaOH in saure (praktisch die Gesamtmenge) und neutrale Teile (Spuren). Der saure Teil wurde zur partiellen Veresterung mit 3 cm³ 10-proz. methanolischer H_2SO_4 1 Std. am Wasserbad erhitzt. Abermalige Trennung in saure und neutrale Teile ergab: a) 0,2 g kristalline Säure, Smp. 209—211°, nach zweimaliger Sublimation 213°; b) 0,7 g Ester der nicht cyclisierten Ausgangssäure.

2. *Versuch.* 1,0 g Säure VIII wurde mit 1,95 g HCOOH und 0,2 g konz. H_2SO_4 30 Min. am Wasserbad auf 75° erwärmt. Das Produkt verfärbte sich langsam dunkelrot. Die Aufarbeitung (wie bei Versuch 1) ergab wiederum 1 g zähflüssige Rohsäure, woraus das Cycloprodukt z. T. auskristallisierte. Die partielle Veresterung lieferte 0,59 g Säure vom Smp. 209° und 0,3 g Neutralteile (aliphatischer Ester).

¹⁾ Bei Berücksichtigung des Korrekturfaktors 100/35, nach C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. 32, 1739 (1949).

Die Cyclosäure schmolz nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum bei 214° und war identisch mit der Säure von Versuch 1, sowie mit der Oxysäure VI, die durch Verseifung des Oxyesters V erhalten worden war.

3,802 mg Subst. gaben 9,001 mg CO₂ und 3,336 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O₃ Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,61 H 9,82%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der UV.-Spektren besorgte Herr A. Halbeis, diejenige der IR.-Spektren Herr A. Hübscher, die Interpretation der letztern Herr Prof. H. H. Günthard.

Zusammenfassung.

Bei Behandlung des Gemisches der stereoisomeren 1,1,2-Trimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanole-(3) mit PCl₅ und nachfolgender Verseifung wurden 1,1,2-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2) und 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) erhalten, deren Methylester durch Destillation mit einer *Podbielniak*-Kolonne getrennt wurden.

Die 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) (Geraniumsäure vom m-Cymoltyp) lieferte bei der Cyclisation nicht das einfach ungesättigte cyclische Isomere, sondern dessen Hydrat, die 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2).

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

232. Zur basenkatalysierten Spaltung von 1,5-Dicarbonylverbindungen

von S. A. Julia, A. Eschenmoser, H. Heusser und N. Tarköy.

(13. X. 53.)

Wie die Arbeiten über die Totalsynthese von Steroiden gezeigt haben, kommt der Kondensation nach *Michael* als Aufbaureaktion eine grosse Bedeutung zu. Auf Grund der Reversibilität dieser Reaktion ist zu erwarten, dass ihre Umkehrung, d. h. im besonderen die nach dem allgemeinen Schema I → II + III erfolgende Spaltung von

