

Thermostat in Betrieb gehalten. Dann wurde der Thermostat abgestellt, um jegliche Erschütterung zu vermeiden, und mit der Aufnahme des Polarogramms begonnen.

Der verwendete „*Du-Bellay*“-Polarograph wurde mit Mitteln aus der *Jubiläumsspende für die Universität Zürich* und solchen der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* angeschafft. Beiden Stiftungen sei auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

#### SUMMARY.

The polarograms of the metal complexes of Ethylenediamine-tetraacetic Acid and of 1,2-Diaminocyclohexane-tetraacetic Acid are described. In a mixture, containing the metal complex  $MY^{v-4}$  as well as the uncomplexed cation  $M^{+v}$ , it is usually possible to determine the concentration of the latter with high accuracy with the aid of a polarograph. Such measurements have been used for the determination of the ratios of the formation constants of the complexes of two metals  $M$  and  $M'$ , and from these ratios the individual formation constants of 49 complexes have been obtained. The best values of the formation constants ( $20^\circ$ ,  $\mu = 0,1$ ) of metal complexes are tabulated.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

### 118. Synthese und Cyclisation der 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) und über eine neue Herstellungsart der 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1)

von H. Kappeler<sup>1</sup>), D. Stauffacher<sup>2</sup>), A. Eschenmoser und H. Schinz.

(13. III. 54.)

Es war zu vermuten, dass aliphatische Terpenverbindungen mit Limonenform bei der säurekatalysierten Cyclisation die gleichen ringförmigen Isomeren bilden wie diejenigen mit Terpinolenform. Wie wir schon vor einiger Zeit zeigen konnten, ist dies beim Lavandulol wirklich der Fall<sup>3</sup>). Um die Frage auch in der wichtigeren Geranylreihe prüfen zu können, mussten wir uns vorerst einen Vertreter dieser Gruppe mit Limonenform beschaffen<sup>4</sup>). Zu diesem Zweck stellten wir die noch unbekannte 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) (Limonen-

<sup>1</sup>) Diss. ETH., Zürich 1953.

<sup>2</sup>) Diss. ETH., Zürich 1953.

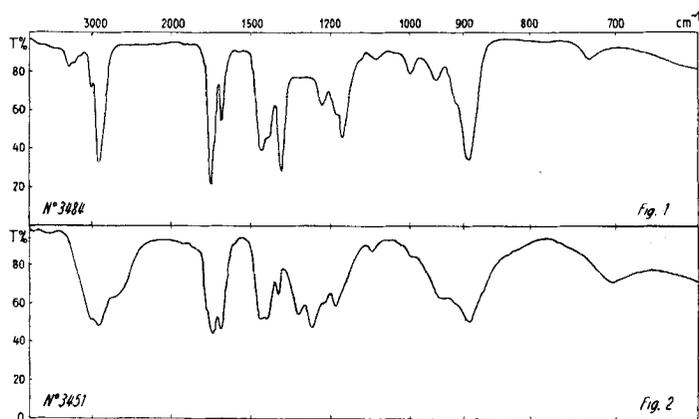
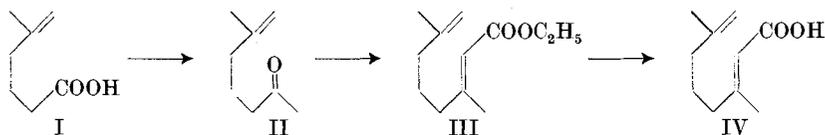
<sup>3</sup>) Cyclisation des gewöhnlichen Lavandulols (Terpinolenform), *J. P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schächli, U. Steiner & H. Schinz*, *Helv.* **32**, 1564 (1949); Cyclisation eines zum grössten Teil aus der Limonenform bestehenden Lavandulols, *H. Grütter & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 1656 (1952).

<sup>4</sup>) Alle bisher bekannten natürlichen und synthetischen Produkte der Geranylreihe bestehen fast vollständig aus der Terpinolenform.

form der Geraniumsäure) (IV) her, welche wir hernach der Cyclisation unterwarfen<sup>1)</sup>.

#### A. Synthese der 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) (IV).

Die nach *A. Eschenmoser & A. Frey*<sup>2)</sup> gewonnene 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) (I) wurde in ätherischer Lösung mit Lithiummethyl<sup>3)</sup> zum 6-Methyl-hepten-(6)-on-(2) (Limonenform des Methylheptenons) (II) umgesetzt. Im IR-Spektrum dieses Ketons sind die für die ( $>C=CH_2$ )-Gruppierung typischen Banden bei  $890$  und  $1653\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, während keine für eine dreifach substituierte Doppelbindung charakteristischen Absorptionen bei  $800-840\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  vorhanden sind (siehe Fig. 1). Die Verbindung wurde durch das bei  $94-96^\circ$  schmelzende 2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>4)</sup> charakterisiert.



Aus Keton II gewann man durch Einwirkung von Äthoxyacetylen und Behandlung des entstandenen Acetylenäther-carbinols mit alkoholischer Schwefelsäure 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1)-äthylester (III). Bei dessen Verseifung wurde die entsprechende Säure IV erhalten. Diese zeigte Sdp.<sub>0,5</sub>  $112^\circ$ ;  $d_4^{19} = 0,9561$ ;  $n_D^{19} = 1,4758$ . Die UV.-Spektren von III und IV weisen bei  $220\text{ m}\mu$  Endabsorptionen

<sup>1)</sup> Über die Cyclisation der Terpinolenform der Geraniumsäure vgl. *H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz*, *Helv.* **36**, 1862 (1953), wo auch die ältern Literaturangaben zu finden sind.

<sup>2)</sup> *Helv.* **35**, 1660 (1952).

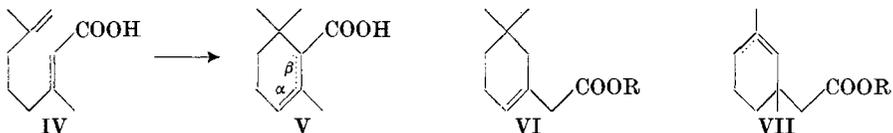
<sup>3)</sup> *C. Tegnér*, *Acta chem. Scand.* **6**, 782 (1952).

<sup>4)</sup> Das Derivat der Terpinolenform schmilzt bei  $86-87^\circ$ , *A. Lauchenauer & H. Schinz*, *Helv.* **34**, 1514 (1951); *Misch-Smp.* 69—73°.

von  $\log \epsilon = 3,83$  auf. Der Ester III gab bei der Ozonisation die für die Methylengruppe normale Menge Formaldehyd<sup>1)</sup>. Die IR.-Spektren zeigen wiederum die für endständiges Methylen charakteristischen  $\delta(\text{CH})$ -Banden bei ca.  $890 \text{ cm}^{-1}$ , während die entsprechenden  $\nu(\text{CC})$ -Banden bei ca.  $1650 \text{ cm}^{-1}$  sich mit denjenigen der dreifach substituierten Doppelbindung (mit Konjugation) überdecken. Auch hier ist die Terpinolenform abwesend, da bei ca.  $1670 \text{ cm}^{-1}$  keine Absorption vorhanden ist. IR.-Spektrum von IV siehe Fig. 2. Das durch Reduktion des Esters III mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltene 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-ol-(1) ergab ein Allophanat vom Smp.  $96-96,5^\circ$ .

### B. Cyclisation der 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1).

Bei der Cyclisation der Säure IV durch Stehenlassen mit einem Gemisch von Ameisensäure und wenig konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur<sup>2)</sup> erhielt man 50%  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure (V), die bei der Einwirkung von 10-proz. methanolischer Schwefelsäure unverändert blieb<sup>3)</sup>. Da die bei der Cyclisation gewonnene  $\alpha$ -Cyclosäure immer von geringen Mengen des  $\beta$ -Isomeren begleitet ist, die in unserem Versuch nicht besonders abgetrennt wurde, lag der Smp. etwas zu tief bei  $99^\circ$ . Die Mischprobe mit einem authentischen Präparat von  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure vom Smp.  $105^\circ$  schmolz bei  $103-104^\circ$ , während mit einem solchen von  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure (Smp.  $92^\circ$ ) eine starke Schmelzpunktserniedrigung auftrat (Misch-Smp.  $60^\circ$ ).



Der mit 10-proz. methanolischer Schwefelsäure veresterte Anteil wurde nicht näher untersucht. Es wurde durch katalytische Hydrierung lediglich festgestellt, dass er noch 20% aliphatisches Ausgangsmaterial enthielt. Die Hauptmenge (80%) bestand wahrscheinlich aus Allo-cyclogeraniumsäureester (VI). Er könnte aber auch eventuell noch ein anderes, bisher unbekanntes cyclisches Isomeres (VII) enthalten.

Die Cyclisation des Esters III<sup>4)</sup> lieferte 65% Cycloester, der durch Erwärmen mit 10-proz. methanolischer Kalilauge am Wasserbad nicht angegriffen wurde und dessen IR.-Spektrum mit demjeni-

<sup>1)</sup> L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & Ch. Tavel, *Helv.* **31**, 257 (1948).

<sup>2)</sup> Nach der von K. Bernhauer & R. Forster, *J. pr.* **147**, 199 (1936), zur Cyclisation der Geraniumsäure angegebenen Vorschrift; vgl. H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz, *Helv.* **36**, 1862 (1953).

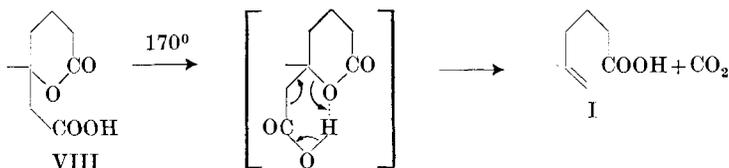
<sup>3)</sup> H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz, l. c.

<sup>4)</sup> Cyclisationen von Estern der Terpen- und Sesquiterpenreihe vgl. H. Favre & H. Schinz, *Helv.* **35**, 1627 (1952); A. Caliezi & H. Schinz, *Helv.* **35**, 1637 (1952); H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz, l. c.

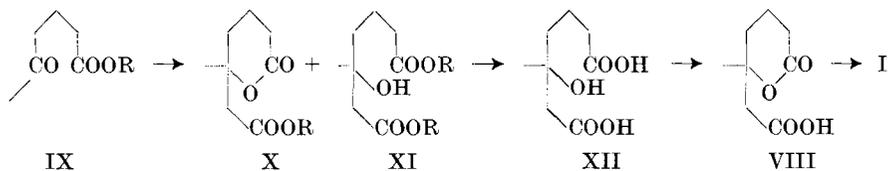
gen von authentischem  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-methylester identisch war<sup>1)</sup>. Die 35 % leicht verseifbaren Anteile, welche hauptsächlich aliphatisches Ausgangsmaterial enthielten, wurden nicht untersucht.

### C. Herstellung von 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) aus $\gamma$ -Acetyl-buttersäureester.

Wir haben eine neue Methode zur Gewinnung der 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) (I) ausgearbeitet, welche auf einer Pyrolyse der Lactonsäure VIII beruht und bedeutend einfacher ist als die unter A befolgte Herstellungsweise. Die Reaktion ist der *Wallach'schen* Pyrolyse von Cyclohexylden-essigsäure zu Methylene-cyclohexan<sup>2)</sup> vergleichbar.



Die Lactonsäure VIII erhielt man auf folgende Weise:  $\gamma$ -Acetyl-buttersäureester (IX)<sup>3)</sup> wurde mit Bromessigester und Zink nach *Reformatszky* umgesetzt. Das erhaltene Gemisch von Lactonsäureester X und Oxydicarbonsäureester XI verseifte man mit Kalilauge und lactonisierte hierauf die erhaltene Oxydicarbonsäure XII in Benzol-Lösung mit einer Spur Salzsäure, wobei man das gebildete Wasser fortlaufend azeotrop abdestillierte.



Die so entstandene Lactonsäure VIII ergab bei langsamer Destillation am Wasserstrahlvakuum (Ölbad 170<sup>0</sup>) mit 76 % Ausbeute die 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) ( $\delta$ -Methylen-capronsäure (I)). Diese war auf Grund der physikalischen Daten und des IR.-Spektrums identisch mit der von *A. Eschenmoser & A. Frey* beschriebenen Säure, deren Konstitution durch Hydrierung und oxydativen Abbau bewiesen worden war.

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

<sup>1)</sup> *Kappeler, Grütter & Schinz*, l. c., S. 1869, Fig. 2.

<sup>2)</sup> A. **360**, 27 (1908).

<sup>3)</sup> Durch Kondensation von Acetessigester und Acrylsäureester nach *Michael* und Decarboxylierung des entstandenen  $\alpha$ -Acetyl-glutarsäureesters mit HCl; vgl. *Vorländer* A. **294**, 317 (1897); *H. Henecke*, B. **81**, 197 (1948).

**Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.****A. Synthese der 3, 7-Dimethyl-octadien-(2, 7)-säure-(1) (IV)<sup>2)</sup>.**

6-Methyl-hepten-(6)-on-(2) (II). 7,4 g 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) (I) wurden in 100 cm<sup>3</sup> absol. Äther gelöst und in einen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben gegossen. Hierauf verdrängte man die Luft im Kolben durch trockenen, O<sub>2</sub>-freien Stickstoff. Aus dem Tropftrichter liess man eine ätherische Lösung von 3 g LiCH<sub>3</sub> (215 cm<sup>3</sup>) unter gutem Rühren schnell eintropfen. Dabei färbte sich die Lösung sofort gelb; nachdem die Hälfte des LiCH<sub>3</sub> zugetropft war, wurde die Lösung wieder farblos. Die Reaktion verlief unter schwacher Wärmeentwicklung. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Gemisch noch ½ Std. bei Zimmertemperatur weiter gerührt.

Die farblose Lösung goss man dann auf viel Eis und extrahierte das ausgefallene Öl mit Äther. Die Ätherauszüge wusch man mit Wasser neutral. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus einem *Vigreux*-Kolben destilliert. Man erhielt 5,6 g (76%) Keton II vom Sdp.<sub>11</sub> 53–57°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 53°; d<sub>4</sub><sup>19</sup> = 0,8465; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4344; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O  $\bar{M}$  38,68; gef. 38,85.

3,470 mg Subst. gaben 9,676 mg CO<sub>2</sub> und 3,534 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,10 H 11,40%

IR.-Spektrum siehe Fig. 1.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 94–96°

3,724 mg Subst. gaben 7,472 mg CO<sub>2</sub> und 1,935 mg H<sub>2</sub>O

2,874 mg Subst. gaben 0,487 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 723 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 54,89 H 5,92 N 18,29%

Gef. „ 54,76 „ 5,81 „ 18,47%

3, 7-Dimethyl-octadien-(2, 7)-säure-(1)-äthylester (III). Eine Lösung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr aus 13,1 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br und 2,6 g Mg in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde tropfenweise mit 7,7 g Äthoxyacetylen in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther versetzt und das Gemisch hierauf ½ Std. am Rückfluss erwärmt. Unter Rühren gab man dann 9,0 g Keton II in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther langsam zu, kochte unter öfterm Umschwenken 2 Std. am Wasserbad und liess das Ganze über Nacht stehen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 150 cm<sup>3</sup> konz. eisgekühlter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zersetzt und im Scheidetrichter gut mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge schüttelte man kräftig mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und wusch sie mit Wasser neutral. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man 13,8 g rohes Acetylenäther-carbinol.

7,0 g dieses Produktes löste man in 50 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, gab zu dieser Lösung 20 Tropfen 10-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, schüttelte dieses Gemisch wiederholt durch und liess es noch ½ Std. bei 0° stehen. Dann versetzte man mit viel Wasser und extrahierte den Ester III mit tiefsiedendem Petroläther. Neben wenig Vorlauf erhielt man 4,77 g Ester III vom Sdp.<sub>11</sub> 104–107°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 106–107°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9092; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4659; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{M}$  58,33; gef. 59,78; EM<sub>D</sub> = +1,45.

4,087 mg Subst. gaben 11,015 mg CO<sub>2</sub> und 3,719 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,55 H 10,18%

UV.-Spektrum: bei λ = 220 mμ log ε = 3,83.

Ozonisation: 0,563 g Ester gaben 342 mg Formaldehyd-Dimedon vom Smp. 187°, entsprechend 37% der Theorie<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Smp. sind im Kupferblock bestimmt. Die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Mitbearbeitet von V. Theus, cand. sc. nat. (Diplomarbeit 1952).

<sup>3)</sup> Entspricht unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors 100% Methylenform; vgl. L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & Ch. Tavel, Helv. 31, 257 (1948).

3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) (IV). 4,44 g Ester III lieferten bei der Verseifung mit überschüssiger 10-proz. methanolischer KOH (1 Std. Erwärmen am Rückfluss) 3,5 g Säure IV. Sdp.<sub>0,5</sub> 112°;  $d_4^{19} = 0,9561$ ;  $n_D^{19} = 1,4758$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{16}O_2$   $|\bar{v}$  48,98; gef. 49,61;  $EM_D = +0,63$ .

3,919 mg Subst. gaben 10,211 mg CO<sub>2</sub> und 3,373 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{16}O_2$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,10 H 9,63%

UV.-Spektrum: bei  $\lambda = 220$  m $\mu$   $\log \epsilon = 3,83$ . IR.-Spektrum siehe Fig. 2.

3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-ol-(1). Zu 0,93 fein pulverisiertem LiAlH<sub>4</sub>, das mit 25 cm<sup>3</sup> abs. Äther überschichtet war, liess man unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von 3,1 g Ester III in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther zutropfen und erhitze noch 20 Min. am Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlen vorsichtig mit Wasser zersetzt und vom Al(OH)<sub>3</sub> abdekantiert. Die wässrige Lösung und das Al(OH)<sub>3</sub> wusch man 6mal mit frischem Äther. Aus der ätherischen Lösung gewann man nach Auswaschen mit Wasser und Entfernung des Lösungsmittels 2,3 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-ol-(1) vom Sdp.<sub>11</sub> 104–106°. Analysenfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 104°;  $d_4^{18} = 0,8768$ ;  $n_D^{18} = 1,4708$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{16}O$   $|\bar{v}$  48,97; gef. 49,15.

3,686 mg Subst. gaben 10,520 mg CO<sub>2</sub> und 3,810 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{16}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,89 H 11,57%

Ozonisation: 605 mg des Alkohols gaben 356 mg Formaldehyd-Dimedon, d. h. 31% der Theorie (unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors entsprechend 100% Methylenform).

*Allophanat*: Smp. 96–96,5° (sechsmal aus CH<sub>3</sub>OH).

4,281 mg Subst. gaben 9,412 mg CO<sub>2</sub> und 3,279 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$  Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,00 H 8,57%

B. Cyclisation der 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) (IV) und des entsprechenden Esters (III)<sup>1)</sup>.

Cyclisation der Säure IV. 2,5 g Säure IV versetzte man unter guter Kühlung mit einem Gemisch von 3,85 g HCOOH (100-proz.) und 0,43 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und liess das Ganze über Nacht stehen. Bei der Aufarbeitung erhielt man 0,22 neutrale und 2,0 g saure Teile. Die letztern wurden 1 Std. mit 10-proz. methanolischer Schwefelsäure am Wasserbad erwärmt, wobei man 0,73 g Ester (neutral) erhielt, während 1,0 g Säure unangegriffen blieb. Letztere kristallisierte spontan und schmolz nach mehrmaliger Sublimation im Hochvakuum bei 99°.

3,767 mg Subst. gaben 9,859 mg CO<sub>2</sub> und 3,247 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{16}O$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,42 H 9,64%

Der Misch-Smp. mit einem authentischen Präparat von  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure (Smp. 105°) lag bei 103–104°; mit  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure (Smp. 92°) wurde ein solcher bei 60° beobachtet.

Der durch partielle Veresterung des rohen Cycloproduktes gewonnene Methylester siedete bei 100–105° (11 mm). Bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von PtO<sub>2</sub> (vorhydriert) wurden 1,17 Mol H<sub>2</sub> aufgenommen. Es war also neben dem Allo-cyclogeraniumsäureester noch uncyclisierter Ausgangsester vorhanden.

Cyclisation des Esters III. 4,0 g des Esters III wurden mit einem Gemisch von 6,8 g HCOOH und 0,4 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf gleiche Weise wie die Säure IV behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde von den sauren Teilen durch Ausschütteln mit verd. NaOH befreit und das Neutrale während 1 Std. mit 10-proz. methanolischer KOH am Rückfluss erhitzt. Man isolierte aus dem Reaktionsgemisch 2,6 g Neutralteile (unverseift) und 1,3 g saure Teile. Der unverseift gebliebene Esteranteil destillierte bei 88°/11 mm;  $d_4^{20} = 0,9530$ ;  $n_D^{20} = 1,4630$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{12}H_{20}O_2$   $|\bar{v}$  56,60; gef. 56,73.

4,008 mg Subst. gaben 10,809 mg CO<sub>2</sub> und 3,693 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_2$  Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,60 H 10,31%

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von V. Theus.

IR.-Spektrum identisch mit demjenigen von  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäureester<sup>1)</sup>.

Die Destillation der sauren Teile (von der partiellen Verseifung) ergab: Sdp.<sub>11</sub> 108 bis 109°;  $d_4^{20} = 0,9559$ ;  $n_D^{20} = 1,4794$ . Nach diesen Daten lag hauptsächlich uncyclisierte Säure IV vor.

C. Herstellung von 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) (I) aus  $\gamma$ -Acetylbuttersäureester.

$\gamma$ -Acetyl-buttersäureester.  $\alpha$ -Acetyl-glutarsäureester. Die Darstellung dieses Ketodicarbonsäureesters erfolgte nach H. Henecka<sup>2)</sup> mit der geringen Abänderung, dass NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt NaOH als Katalysator verwendet und am Schluss das Reaktionsgemisch noch  $\frac{1}{2}$  Std. auf 120° erwärmt wurde. Aus 65 g Acetessigester, 250 mg NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und 50 g Acrylsäureester erhielt man auf diese Weise 91,9 g (80%)  $\alpha$ -Acetyl-glutarsäureester vom Sdp.<sub>0,1</sub> 110–112°.

*Ketonspaltung.* 91 g  $\alpha$ -Acetyl-glutarsäure-diäthylester wurden mit 90 cm<sup>3</sup> HCl 1:1 am Rückfluss erhitzt (Ölbad 100°). Nach 3 Std. hörte die anfangs lebhaftige CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf. Zur Veresterung freier Säure wurden 20 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH zugegeben und die Lösung noch 1 Std. auf 100° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der neutralen, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschenen Ätherlösung konnten 30,8 g  $\gamma$ -Acetylbuttersäure-äthylester (IX) vom Sdp.<sub>11</sub> 107–108° gewonnen werden ( $n_D^{23} = 1,4280$ ). Aus den alkalischen wässrigen Lösungen wurden nach Ansäuern durch Extraktion im Apparat von Kutscher-Stuedel weitere 5,4 g Ester und 11,9 g  $\gamma$ -Acetyl-buttersäure vom Sdp.<sub>0,01</sub> 88–90° ( $n_D^{20} = 1,4445$ ) erhalten.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>3)</sup> der so gewonnenen  $\gamma$ -Acetylbuttersäure schmolz bei 143–144° und gab mit einem Kontrollpräparat keine Erniedrigung des Smp.

Umsetzung von  $\gamma$ -Acetyl-buttersäureester mit Bromessigester und Zink. Zu 16,5 g mit Jod aktivierten Zinkspänen (33% Überschuss) wurde eine Lösung von 42 g Bromessigsäure-äthylester (33% Überschuss) und 30,8 g  $\gamma$ -Acetyl-buttersäure-äthylester in 150 cm<sup>3</sup> abs. Benzol zugetropft. Nach  $\frac{1}{2}$  Std. hatte die heftige Reaktion abgeklungen; das Gemisch wurde darauf eine weitere halbe Std. am Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt zersetzte man mit 80 cm<sup>3</sup> eisgekühlter 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die neutral gewaschene und getrocknete Benzollösung ergab 24,5 g Produkt vom Sdp.<sub>0,05</sub> 100–105° (65% Ausbeute). Eine Mittelfraktion zeigte: Sdp.<sub>0,01</sub> 98–100°;  $d_4^{20} = 1,0722$ ;  $n_D^{20} = 1,4536$ .

4,014 mg Subst. gaben 8,665 mg CO<sub>2</sub> und 3,100 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (Lactonester X) Ber. C 59,98 H 8,05%

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (Oxydiester XI) Ber. „ 58,52 „ 9,00% Gef. C 58,97 H 8,65%

5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) (I). *Oxydisäure XII.* 24 g des oben beschriebenen Reaktionsproduktes (Gemisch von X und XI) wurden mit einer Lösung von 11 g NaOH in 80 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH 1 Std. am Wasserbad erwärmt; darauf wurde das CH<sub>3</sub>OH am Vakuum weitgehend abgesaugt. Es hinterblieb ein weißes Salz, das mit einer braun gefärbten Verunreinigung durchsetzt war. Diese liess sich mit Petroläther nicht herauswaschen. Nach Versetzen mit 60 cm<sup>3</sup> Äther wurden unter Kühlung mit Eis-NaCl und unter kräftigem Schütteln 19,5 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugetropft. Hierauf trennte man die Schichten im Scheidetrichter und trocknete die Ätherlösung (ohne vorheriges Neutralwaschen). Der schwach gelbe, noch HCl-haltige Rückstand der Ätherlösung (17,5 g) wurde, da er sich beim Destillieren zersetzte, direkt im Rohzustand weiterverarbeitet.

*Lactonisierung.* Das rohe Verseifungsprodukt XII wurde in 100 cm<sup>3</sup> Benzol unter Anwendung eines Wasserabscheiders 3 Std. am Rückfluss gekocht. Dabei schieden sich 1,9 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O ab (theoretische Menge 1,7 cm<sup>3</sup>). Nach Entfernung des Benzols hinterblieben 15,0 g gelbes, zähflüssiges Produkt VIII, das durch zweitägiges Absaugen am Hochvakuum von eventuell vorhandenen Spuren HCl befreit wurde.

<sup>1)</sup> H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz, Helv. **36**, 1869 (1953), Fig. 2.

<sup>2)</sup> B. **81**, 197 (1948).

<sup>3)</sup> In Eisessig hergestellt nach A. Frey & A. Eschenmoser, l. c.

*Pyrolyse.* 15 g der rohen Lactonsäure VIII wurden in einem *Vigreux*-Kolben am Wasserstrahlvakuum erwärmt. Bei 170° Ölbadtemperatur begann heftiges Sieden. Nach 5 Std. waren 8,46 g  $\delta$ -Methylen-capronsäure (I) überdestilliert. Das Produkt wurde noch zweimal destilliert und wies dann folgende Daten auf: Sdp.<sub>12</sub> 114–115°;  $d_4^{20} = 0,9544$ ;  $n_D^{20} = 1,4439$ ;  $M_D$  ber. für  $C_7H_{12}O_2$  | $\bar{1}$  35,59; gef. 35,67<sup>1)</sup>.

3,882 mg Subst. gaben 9,359 mg CO<sub>2</sub> und 3,307 mg H<sub>2</sub>O

$C_7H_{12}O_2$  Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,79 H 9,53

IR.-Spektrum identisch mit demjenigen der Säure von *Eschenmoser & Frey*.

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

### Zusammenfassung.

A. 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) (Limonenform der Geraniumsäure) wurde ausgehend von 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) über 6-Methyl-hepten-(6)-on-(2) nach der Acetylenäthermethode hergestellt.

B. Die 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) lieferte bei der Cyclisation mit Ameisensäure-Schwefelsäure – ebenso wie die gewöhnliche Geraniumsäure –  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure.

C. 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) ( $\delta$ -Methylen-capronsäure) wurde durch Pyrolyse einer Lactonsäure hergestellt, die ihrerseits aus  $\gamma$ -Acetyl-buttersäureester leicht zugänglich ist.

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

## 119. Über den sterischen Verlauf der säurekatalysierten Cyclisation in der Terpenreihe.

### Cyclisation der cis-7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1)

von G. Gamboni, H. Schinz und A. Eschenmoser.

(13. III. 54.)

*R. Helg & H. Schinz*<sup>2)</sup> hatten vor zwei Jahren beobachtet, dass eine synthetisch hergestellte 7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) („Apogeraniumsäure“) (I) bei der Cyclisation mit Ameisensäure-Schwefelsäure in einheitlich verlaufender Reaktion eine 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) (II) vom Smp. 161°<sup>3)</sup> liefert. Die Tat-

<sup>1)</sup> *A. Eschenmoser & A. Frey*, l. c., geben folgende Daten an:  $d_4^{21} = 0,9507$ ;  $n_D^{21} = 1,4422$ .

<sup>2)</sup> *Helv.* **35**, 2406 (1952).

<sup>3)</sup> Über ein weiteres ähnliches Beispiel vgl. *H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz*, *Helv.* **36**, 1877 (1953).