

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 δ -Methylen-capronsäure (I) überdestilliert. Das Produkt wurde noch zweimal destilliert und wies dann folgende Daten auf: Sdp.₁₂ 114–115°; $d_4^{20} = 0,9544$; $n_D^{20} = 1,4439$; M_D ber. für $C_7H_{12}O_2$ | $\bar{1}$ 35,59; gef. 35,67¹⁾.

3,882 mg Subst. gaben 9,359 mg CO₂ und 3,307 mg H₂O

$C_7H_{12}O_2$ 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 – α -Cyclogeraniumsäure.

C. 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1) (δ -Methylen-capronsäure) wurde durch Pyrolyse einer Lactonsäure hergestellt, die ihrerseits aus γ -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.)

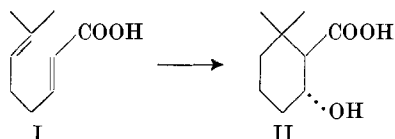
*R. Helg & H. Schinz*²⁾ hatten vor zwei Jahren beobachtet, dass eine synthetisch hergestellte 7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) („Apogeraniumsäure“) (I) bei der Cyclisation mit Ameisensäure-Schwefelsäure in einheitlich verlaufender Reaktion eine 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) (II) vom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

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

²⁾ *Helv.* **35**, 2406 (1952).

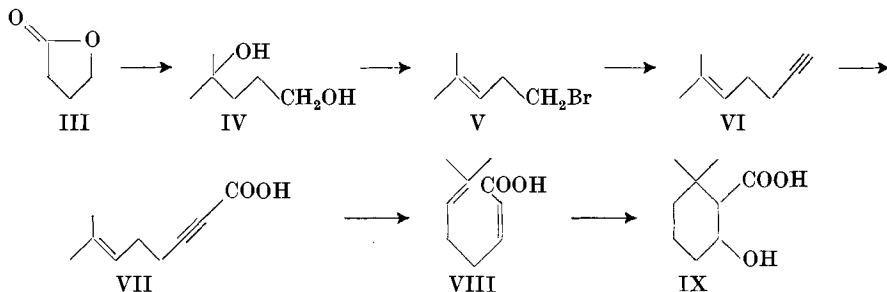
³⁾ Über ein weiteres ähnliches Beispiel vgl. *H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz*, *Helv.* **36**, 1877 (1953).

sache, dass in diesem Fall im Gegensatz zu dem unter gleichen Bedingungen durchgeführten Ringschluss der Geraniumsäure nicht eine ungesättigte Cyclosäure, sondern eine cyclische gesättigte Oxysäure entsteht¹⁾, macht die Apogeraniumsäuren zu geeigneten Modellsubstanzen für die Untersuchung des sterischen Verlaufs derartiger säurekatalysierter Cyclisationen.



Was die Lage der Substituenten an der zur Carboxylgruppe konjugierten Doppelbindung der aliphatischen Säure I betrifft, so lässt sich heute mit Bestimmtheit sagen, dass die reine *trans*-Form vorlag, da die Säure über den entsprechenden Aldehyd hergestellt worden war. Der *cis*-Aldehyd wäre nämlich, im Gegensatz zur Säure, so unbeständig, dass er nur unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen erhalten werden könnte²⁾.

Wir haben nun die *cis*-Form der Apogeraniumsäure (VIII) hergestellt und ebenfalls der Cyclisation unterworfen.



Als Ausgangsmaterial diente 4-Methyl-1-brom-penten-(3) (V), das wir schon früher für ähnliche Synthesen auf dem Terpenegebiet verwendet hatten³⁾. Das zu dessen Herstellung nötige 4-Methyl-pentandiol-(1,4) (IV) gewannen wir durch Umsetzung von Butyrolacton (III) mit Methylmagnesiumbromid⁴⁾. Das Bromid V wurde durch Reaktion mit Natriumacetylen in flüssigem Ammoniak in 6-Methylhepten-(5)-in-(1) (VI) übergeführt. Dieses setzte man mit Äthylmagnesiumbromid zur *Grignard*'schen Verbindung um, aus der durch Einwirkung von CO₂ die 7-Methyl-octen-(6)-in-(2)-säure-(1) (VII) gewonnen wurde. Partielle katalytische Hydrierung derselben in Gegen-

¹⁾ Vgl. Anmerkung 3, Seite 964.

²⁾ Vgl. eine spätere Abhandlung von G. Gamboni & H. Schinz.

³⁾ L. Willmann & H. Schinz, *Helv.* **35**, 2401 (1952).

⁴⁾ Vgl. Willmann & Schinz, l. c., S. 2402, Fussnote 4.

wart eines Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators¹⁾ führte zur cis-7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) (VIII). Diese zeigte die Daten: Sdp._{0,1} 85–87°; $d_4^{20} = 0,9571$; $n_D^{20} = 1,4775$. Das UV.-Spektrum weist bei 220 m μ eine Endabsorption von $\log \epsilon = 3,86$ auf²⁾. IR.-Spektrum siehe Fig. 1. Zum Vergleich wurde auch das IR.-Spektrum der trans-Säure aufgenommen, siehe Fig. 2. Das Allophanat des durch Reduktion mit LiAlH₄ gewonnenen Alkohols („Aponerol“) schmilzt bei 141°.

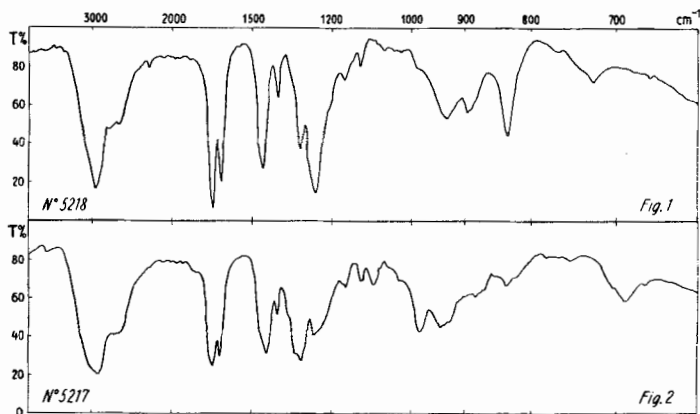


Fig. 1. cis-Apogeaniumsäure (VIII), flüssig.

Fig. 2. trans-Apogeaniumsäure (I), flüssig (Helg & Schinz).

Die neue Säure behandelte man auf die gleiche Art wie seinerzeit das trans-Isomere mit einem Gemisch von Ameisensäure und wenig konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Dabei trat auch hier praktisch quantitativ Cyclisation zu einer kristallisierten Oxysäure C₉H₁₆O₃ (IX) ein³⁾, die nach Umkristallisieren einheitlich bei 118° schmolz. IR.-Spektrum siehe Fig. 3.

Zur Identifizierung ihres Cyclisationsproduktes hatten Helg & Schinz 1,1-Dimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3) katalytisch zum Oxyester reduziert und diesen verseift. Wurde die Hydrierung in methanolischer Lösung in Gegenwart von Raney-Nickel ausgeführt, erhielten sie in der Hauptsache eine Oxysäure vom Smp. 161°, die nach Mischprobe und IR.-Spektrum mit dem Cyclisationsprodukt übereinstimmte. Bei der Hydrierung in Eisessig und in Gegenwart von Platinoxid (vorhydriert) entstand dagegen hauptsächlich eine Säure vom Smp. 103°. Auf Grund der Regel von Auwers-Skita nahmen die Autoren mit Vorbehalt für das erste der beiden Isomeren trans-, für das zweite cis-Form an.

¹⁾ M. Bourguet, Bl. [4] 45; 1067 (1929); vgl. ferner R. A. Raphael & F. Sondheimer, Soc. 1951, 2693.

²⁾ Die trans-Säure zeigte: $d_4^{20} = 0,9631$; $n_D^{20} = 1,4783$; UV.-Spektrum: 218 m μ $\log \epsilon = 3,90$.

³⁾ Betr. Mechanismus vgl. Helg & Schinz, l. c., S. 2408, Fussnote 1.

Wir haben nun die katalytische Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinoxyd wiederholt. Durch sehr langsames Auskristallisierenlassen der erhaltenen Oxysäure aus einem Gemisch von Äther und Petroläther erhielten wir zweierlei Kristalle, die mechanisch voneinander getrennt werden konnten: kugelige Gebilde vom Smp. 118° ($2/3$) und quadratische Tafeln vom Smp. $149-150^{\circ}$ ($1/3$). Die erstern waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe sowie auf Grund des IR.-Spektrums (siehe Fig. 4) identisch mit der bei der Cyclisation der cis-Apogeraniumsäure erhaltenen Oxysäure. Zum Vergleich reproduzieren wir nochmals das IR.-Spektrum der durch Cyclisation der trans-Apogeraniumsäure erhaltenen Oxysäure vom Smp. 161° (Fig. 5) sowie dasjenige des entsprechenden Kontrollpräparats (Fig. 6).

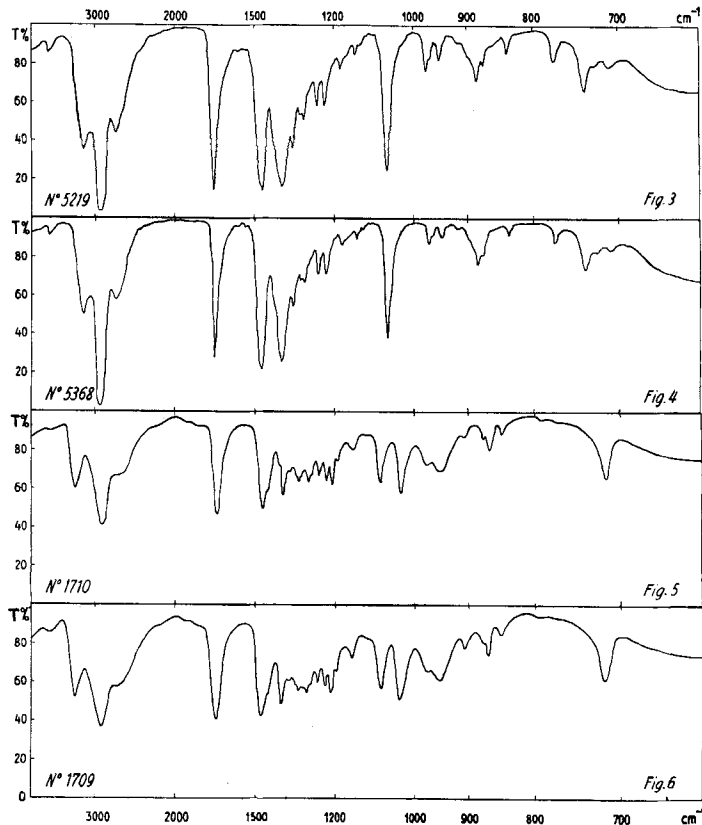


Fig. 3. 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2), Smp. 118° (IX), durch Cyclisation von cis-Apogeraniumsäure erhalten.

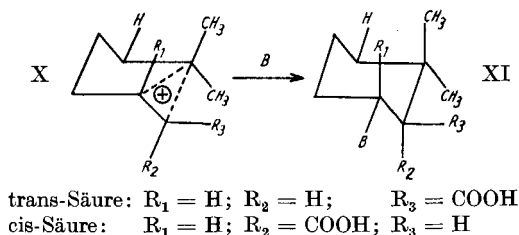
Fig. 4. 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2), Smp. 118° , Kontrollpräparat.

Fig. 5. 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2), Smp. 161° (II), durch Cyclisation von trans-Apogeraniumsäure erhalten (Schinz & Helg).

Fig. 6. 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2), Smp. 161° , Kontrollpräparat (Schinz & Helg).

Die früher von *H. & Sch.* gefundene Säure vom Smp. 103° ist offenbar ein Gemisch¹⁾, welches – wie auch das IR.-Spektrum zeigt²⁾ – viel „trans“-Form enthält. Die stereoisomeren Oxy Säuren der Schmelzpunkte 161° und 118° zeigen in Mischung 1:1 einen Smp. von 106°. Über die experimentelle Konfigurationszuteilung dieser beiden Säuren soll in einer spätern Arbeit berichtet werden³⁾.

Was indessen feststeht, ist die Tatsache, dass die Cyclisation der isomeren Apogeraniumsäuren unter den angewandten Reaktionsbedingungen in bezug auf die zur Carboxylgruppe konjugierte Doppelbindung streng stereospezifisch erfolgt. Für die Ableitung des sterischen Verlaufs könnte man annehmen, dass einerseits die Molekel in der sog. „Sesselfaltung“ cyclisiert, und dass andererseits die Cyclisation über ein Ion des Typus X verläuft⁴⁾, wobei die Addition einer Base B an X gemäss dem Prinzip der coplanaren Anordnung der vier an der Reaktion beteiligten Zentren (B, C-3, C-2, C-7)⁵⁾ zu äquatorialer Lage des Substituenten B im Reaktionsprodukt XI führt.



Die formale Übertragung dieser Betrachtungsweise auf analoge Cyclisationen von aliphatischen Isoprenologen (z. B. $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$) mit trans-Konfiguration der Doppelbindungen führt bemerkenswerterweise zum Schluss, dass in den polycyclischen Reaktionsprodukten das Ringsystem anti-trans-Anordnung aufweisen müsste.

¹⁾ In der Publikation von *Helg & Schinz*, S. 2409, Zeile 7, lies: „le premier des deux produits“ anstatt: „le second des deux produits“.

²⁾ Kurve Nr. 1711 auf S. 2408 der Publikation von *H. & Sch.*

³⁾ Die Säure vom Smp. 149–150° besitzt ebenfalls die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Sie wurde übrigens schon von *Helg & Schinz* erwähnt. Man erhält sie in quantitativer Ausbeute bei der Verseifung des Allophanats vom Smp. 170°, das aus dem Oxyester entsteht. Diese Verbindung wird z. Z. noch näher untersucht.

⁴⁾ Vgl. die Formulierung von Zwischenprodukten (bzw. -zuständen) elektrophiler Additionsreaktionen und molekularer Umlagerungen, z. B. *S. Winstein*, Bl. 1951, C 55; weitere Literatur ebenda. Vgl. ferner eine Diskussion über dem Mechanismus von säurekatalysierten Cyclisationen in der aromatischen Reihe von *R. A. Barnes*, Am. Soc. 75, 3004 (1953).

⁵⁾ Vgl. einerseits den sterischen Verlauf analoger elektrophiler Additionsreaktionen in alicyclischen Systemen, wo die primäre Bildung von Addukten mit diaxialer Anordnung der Addenden die Regel zu sein scheint, und andererseits die Interpretation des Verlaufs der säurekatalysierten Aufspaltung von Epoxyden, *R. C. Cookson*, Chem. Ind. 1954, 223.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie., Scrs*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (*A. E.*) dankt dem *Battelle Memorial Institute*, Genf, für die Gewährung eines Stipendiums, das ihm die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichte.

Experimenteller Teil¹⁾.

4-Methyl-pentan-diol-(1, 4) (IV). 65 g Mg (2,68 Mol) wurden mit 700 cm³ abs. Äther überschichtet und bei 0° unter Rühren ein rascher Strom von CH₃Br eingeleitet. Dieses entwickelte man nach *A. Bygdén*²⁾ aus 560 cm³ CH₃OH, 750 g konz. H₂SO₄, 290 cm³ H₂O und 375 g KBr. Nach 5 Std. bildete sich nur noch wenig CH₃Br. Das Einleiten wurde unterbrochen. Darauf wurden 80 g (0,93 Mol) Butyrolacton (III) in 100 cm³ abs. Äther während 1 Std. bei Zimmertemperatur unter Rühren zugetropft. Dann rührte man das Gemisch noch 1 Std. weiter und liess es hierauf über Nacht stehen. Die festgewordene Reaktionsmasse wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lösung zersetzt. Nach 3tägiger Extraktion im Apparat von *Kutscher-Steudel* erhielt man neben einem Vorlauf (4,6 g) 83,1 g (75,5%) Diol IV vom Sdp.₁₁ 122–123°.

Aus dem Diol IV wurde über das entsprechende Dibromid das Monobromid V nach *L. Willmann & H. Schinz*³⁾ hergestellt.

6-Methyl-hepten-(5)-in-(1) (VI)⁴⁾. In einem mit Rührwerk und Gaseinleitungsrohr versehenen Dreihalskolben wurden 350 cm³ Ammoniak kondensiert. Dieses leitete man vor der Kondensation durch eine als Tropfenzähler dienende Waschflasche (Paraffinöl), dann durch zwei mit Na-Draht gefüllte Trockentürme und schliesslich durch eine Sicherheitsflasche. Der Kolben war mit Aceton–CO₂ auf –60° gekühlt. Dann wurde der Rührer in Bewegung gesetzt und durch das Gaseinleitungsrohr in raschem Strom Acetylen eingeleitet, welches vorher eine Kühlspirale (–60°), eine Waschflasche mit konz. H₂SO₄ und eine Sicherheitsflasche passiert hatte. Nach 10 Min. war das NH₃ fast ganz mit C₂H₂ gesättigt. Darauf wurde Na in kleinen Stücken eingetragen, wobei man darauf achtete, dass ein Überschuss an C₂H₂ vorhanden war. Farbumschlag nach Dunkelblau zeigte einen Überschuss an Na an. Die Zugabe von 10,5 g Na dauerte ½ h. Nun wurde das Gaseinleitungsrohr durch einen Tropftrichter ersetzt, durch welchen 60 g 4-Methyl-1-brom-penten-(3) (V) während 30 Min. zugetropft wurden. Nach dreistündigem Weiter-rühren bei –60° liess man das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann versetzte man mit 50 cm³ konz. NH₄OH-Lösung und hernach mit 150 cm³ Wasser. Das Öl nahm man in Äther auf und wusch die ätherische Lösung nacheinander mit H₂O, verdünnter HCl, H₂O, Na₂CO₃, H₂O. Bei der Destillation erhielt man 7,5 g (19%) 6-Methyl-hepten-(5)-in-(1) (VI) vom Sdp.₇₂₀ 128–129°; d₄¹⁹ = 0,7816; n_D¹⁹ = 1,4418; M_D ber. für C₈H₁₂ $\overline{\overline{1}}$ 36,67; gef. 36,60.

7-Methyl-octen-(6)-in-(2)-säure-(1) (VII)⁵⁾. Eine *Grignard*'sche Lösung aus 13,1 g (0,120 Mol) C₂H₅Br und 2,43 g (0,100 Mol) Mg in 50 cm³ abs. Äther wurde unter Rühren während ½ Std. allmählich mit 7,0 g (0,065 Mol) 6-Methyl-hepten-(5)-in-(1) (VI) in 20 cm³ abs. Äther versetzt. Nach dreistündigem Erhitzen am Rückfluss leitete man während 3 Std. bei Zimmertemperatur einen raschen Strom von getrocknetem CO₂ in das Reaktionsgemisch ein. Schliesslich versetzte man das Ganze mit ca. 30 g Trockeneis und liess es über Nacht stehen. Dann zersetzte man das Reaktionsprodukt mit verd. HCl. Die sauren Teile wurden durch Ausschütteln mit verd. NaOH vom Neutralteil getrennt. Die Destillation der erstern ergab neben einem Vorlauf von 0,6 g vom Sdp.₁₁ 50–80° (Propionsäure) 6,26 g 7-Methyl-octen-(6)-in-(2)-säure-(1) (VII) vom Sdp.₁₁ 115–116°; d₄¹⁸ = 0,9832; n_D¹⁸ = 1,4851; M_D ber. für C₉H₁₂O₂ $\overline{\overline{1}}$ 42,82; gef. 44,37; EM_D = +1,55.

3,358 mg Subst. gaben 8,745 mg CO₂ und 2,391 mg H₂O
C₉H₁₂O₂ Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 71,07 H 7,98%

¹⁾ Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt. Die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

²⁾ *J. pr.* **83**, 421 (1911).

³⁾ *Helv.* **35**, 2401 (1952).

⁴⁾ Ausführung analog der Vorschrift von *K. N. Campbell*, *Org. Synth.* **30**, 15 (1950).

⁵⁾ Allgemeine Methodik vgl. *L. Crombie*, *Soc.* **1952**, 2997.

Cis-7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) (cis-Apogeraniumsäure) (VIII). 3,5 g 7-Methyl-octen-(6)-in-(2)-säure-(1) (VII) wurden mit 600 mg vorhydriertem $\text{Pd}(\text{OH})_2 - \text{CaCO}_3$ in 35 cm^3 Essigester partiell hydriert. Nach Aufnahme von 575 cm^3 H_2 (Dauer 25 Min.) wurde die Operation abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab neben einem Vorlauf vom Sdp._{0,1} 80–85° (0,16 g) und einem Nachlauf vom Sdp._{0,1} 87–93° (0,28 g) 2,7 g Apogeraniumsäure (VIII) vom Sdp._{0,1} 85–87°; $d_4^{20} = 0,9571$; $n_D^{20} = 1,4775$; M_D ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ $\left| \frac{2}{2} \right. 44,36$; gef. 45,56; $EM_D = +1,20$.

3,638 mg Subst. gaben 9,347 mg CO_2 und 3,000 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,12 H 9,23%

UV.-Spektrum: bei $\lambda = 220 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 3,86$. IR.-Spektrum siehe Fig. 1.

Cis-7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) (Aponerol). 1,35 g cis-Apogeraniumsäure (VIII) wurden mit LiAlH_4 reduziert. Der erhaltene Alkohol zeigte Sdp.₁₁ 96–98°. Die Analyse (Gef. C 76,7 H 12,3%) stimmte auf ein Gemisch von Aponerol $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ (ber. C 77,1 H 11,5%) und Apocitronellol $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (ber. C 76,0 H 12,8%)¹⁾.

Allophanat: dreimaliges Umkristallisieren aus CH_3OH lieferte das schwerer lösliche Derivat des Aponerols vom Smp. 141°.

3,572 mg Subst. gaben 7,639 mg CO_2 und 2,591 mg H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 58,36 H 8,12%

Cyclisation der cis-Apogeraniumsäure (VIII) zur Oxyensäure IX. 1,10 g cis-Apogeraniumsäure (VIII) versetzte man tropfenweise mit einem Gemisch von 2,04 cm^3 HCOOH (98-proz.) und 0,12 cm^3 konz. H_2SO_4 . Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich der Kolbeninhalt braunrot verfärbt. Die HCOOH wurde nun im Vakuum abgesaugt und der Rückstand mit überschüssiger verdünnter NaOH und Äther durchgeschüttelt. Aus der wässrig-alkalischen Lösung wurde bei 0° durch Ansäuern mit HCl 1:1 (Kongo) die organische Säure ausgefällt und in Äther aufgenommen. Aus dem getrockneten Ätherrückstand erhielt man bei der Destillation 0,84 g Produkt vom Sdp._{0,2} 118°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Cyclohexan schmolz die Säure IX konstant bei 118°. Zur Analyse wurde die Substanz einmal bei 90° im Hochvakuum sublimiert. IR.-Spektrum siehe Fig. 3.

3,615 mg Subst. gaben 8,316 mg CO_2 und 3,058 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,78 H 9,47%

Reduktion von 1,1-Dimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3). a) *In saurem Medium*: 19,8 g 1,1-Dimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3), gelöst in 25 cm^3 Eisessig, wurden in Gegenwart von 500 mg PtO_2 hydriert. Nach 15 Std. war 1 Mol H_2 absorbiert. Die Destillation ergab 19,5 g Oxyester vom Sdp._{0,3} 83°; $n_D^{19} = 1,4638$.

Das *Allophanat* dieses Oxyesters schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus CH_3OH bei 170°. 1,0 g Allophanat wurde mit einer Lösung von 0,6 g KOH in 3 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3 Std. am Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte die freie Oxyensäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 149–150° schmolz; Ausbeute 0,52 g (86%).

Verseifung des Oxyesters. 1,1 g Oxyester wurden mit einer Lösung von 0,5 g KOH in 2 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Man erhielt 0,80 g Oxyensäure, die aus Äther-Petroläther über Nacht in zwei verschiedenen Kristallarten kristallisierte. Diese konnten mechanisch voneinander getrennt werden. Die kugelligen Kristalle (ca. $\frac{2}{3}$) schmolzen bei 118–119° und gaben keine Smp.-Erniedrigung mit dem Cyclisationsprodukt (Smp. 118°) der cis-Apogeraniumsäure. Das IR.-Spektrum (Fig. 4) stimmte ebenfalls mit demjenigen der durch Ringschluss erhaltenen Säure überein. Die quadratisch kristallisierende Säure (ca. $\frac{1}{3}$) zeigte einen Smp. von 149–150°. Sie war identisch mit dem bei der Verseifung des Allophanats vom Smp. 170° erhaltenen Produkt. Die Mischprobe mit den Cycloapogeraniumsäuren der Smp. 118 und 161° zeigte einen Smp. von 102 bzw. 129°.

¹⁾ Bei der LiAlH_4 -Reduktion α, β -ungesättigter Säuren ohne Substituenten in β -Stellung wird die Doppelbindung leicht mit reduziert, vgl. *E. F. Jenny & C. A. Grob*, *Helv.* **36**, 1936 (1953).

Zur Analyse wurde die 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) vom Smp. 118–119° bei 90° (0,01 mm) sublimiert.

3,847 mg Subst. gaben 8,860 mg CO₂ und 3,283 mg H₂O

C₉H₁₆O₃ Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,85 H 9,55%

b) *In neutralem und alkalischem Medium*: Bei der Hydrierung des Ketoesters in Gegenwart von Raney-Nickel, einmal in CH₃OH, das andere Mal in 10-proz. methanolischer KOH und nachfolgender Verseifung des erhaltenen Oxyesters wurde je ein Gemisch im Verhältnis ca. 1:1 von cis- und trans-Oxysäure erhalten. Die Isomeren wurden mechanisch voneinander getrennt. In der Mutterlauge wurde die Säure vom Smp. 149° gefunden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von Herrn A. Hübscher auf einem Baird-Double-beam Spektrophotometer mit NaCl-Optik aufgenommen und zwar diejenigen von Fig. 1 und 2 in flüssigem Zustand, die übrigen in Nujol.

Zusammenfassung.

Die säurekatalysierte Cyclisation der cis-Apogeraniumsäure liefert in einheitlicher Reaktion eine 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) vom Smp. 118°. Helg & Schinz hatten andererseits aus der trans-Apogeraniumsäure ausschliesslich die andere der beiden möglichen stereoisomeren 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(2) vom Smp. 161° erhalten. Damit ist der stereospezifische Verlauf dieser Reaktion aufgezeigt.

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

120. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen.

2. Mitteilung.

Elektrische Polarisation von Aminosäurelösungen

von T. Gäumann und Hs. H. Günthard.

(16. III. 54.)

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ berichteten wir über die experimentellen Ergebnisse dielektrischer Messungen an Aminosäuren in Lösungsmittelgemischen. Es zeigten sich die folgenden zwei Tatsachen:

1. Der lineare Anstieg der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration

$$\epsilon = \epsilon_0 + \delta \cdot c \quad (1)$$

¹⁾ T. Gäumann & Hs. H. Günthard, Helv. **36**, 1736 (1953), im folgenden als I bezeichnet.