

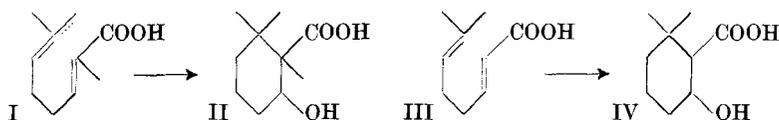
## 207. Die Cyclisation der $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure

von H. R. Vogt<sup>1)</sup> und H. Schinz.

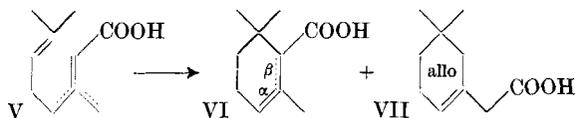
(27. VIII. 54.)

### A. Synthese und Cyclisation der $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure.

Vor kurzem<sup>2)</sup> konnten wir zeigen, dass die 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6 bzw. 2,7)-säure-(1) (I) bei Behandlung mit Ameisensäure-Schwefelsäure in 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) (II) übergeht. Die Häufung der Substituenten an den Enden der aliphatischen Ausgangssäure hatte den Ringschluss also nicht verhindert. Dass in diesem Fall keine ungesättigte Cyclosäure, sondern deren Hydrat entsteht, ist durch das Fehlen eines Substituenten in Stellung 3 der Säure I bedingt. Ein analoges Resultat war schon früher<sup>3)</sup> beim Übergang von 7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) (III) in die cyclische Oxysäure IV beobachtet worden.



In diesem Zusammenhang war es von Interesse, das Verhalten der  $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure (XI) unter dem Einfluss cyclisierender Agentien zu untersuchen. Diese Verbindung besitzt an den Enden der Molekel die gleiche Häufung von Methylgruppen wie die Säure I. Ferner befindet sich aber auch in Stellung 3 eine Methylgruppe wie bei den normalen Terpenen, z. B. der Geraniumsäure (V), was die Bildung eines normalen ungesättigten cyclischen Isomeren XII (analog VI) – und nicht eines Hydrates – erwarten lässt. Dagegen musste hier mit den Komplikationen gerechnet werden, die sich aus der Möglichkeit der Bildung einer Allo-cycloform (XIII) ergeben.



<sup>1)</sup> Diss. ETH., Zürich 1954.

<sup>2)</sup> H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz, *Helv.* **36**, 1877 (1953); die sterischen Verhältnisse wurden bei diesem Beispiel nicht näher untersucht.

<sup>3)</sup> R. Helg & H. Schinz, *Helv.* **35**, 2406 (1952); vgl. G. Gamboni, H. Schinz & A. Eschenmoser, *Helv.* **37**, 964 (1954), wo die Stereochemie der betreffenden Verbindungen beschrieben wird.

Wie am Beispiel V gezeigt worden war, bildet sich die Allo-cycloform (VII) sowohl aus der einen der beiden aliphatischen  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren (Methylenform)<sup>1)</sup>, als auch aus der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten cis-Säure<sup>2)</sup>.

Versuche in dieser Richtung wurden schon 1908 von *M. Tiffenau*<sup>3)</sup> beschrieben. Dieser Autor gewann  $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure durch Kondensation von Methylheptenon mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureester nach *Reformatsky*, Behandlung des erhaltenen Oxyesters mit Acetylchlorid, Destillation des Reaktionsproduktes bei gewöhnlichem Druck und Verseifung des Destillates. Unter der Einwirkung von Schwefelsäure<sup>4)</sup> ergab das Produkt ein flüssiges cyclisches Isomeres, für das die Konstitution XII angenommen wurde. Bei der Destillation desselben unter Atmosphärendruck trat Decarboxylierung ein, und es bildete sich ein Kohlenwasserstoff, der nur 2 Atome Brom addierte. Die aliphatische Ausgangssäure ergab unter den gleichen Bedingungen Dihydro-myrcen, welches in den physikalischen Daten mit dem Produkt von *F. W. Semmler*<sup>5)</sup> übereinstimmte und ein kristallisiertes Tetrabromid lieferte. Für den Kohlenwasserstoff aus der Cyclosäure nahm *Tiffenau* deshalb die Konstitution des Cyclo-dihydro-myrcens an.

Wir haben die  $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure (XI) ebenfalls aus Methylheptenon über den Oxyester IX hergestellt. Die Wasserabspaltung erfolgte durch Pyrolyse des entsprechenden Acetates. Diese Methode, welche derjenigen *Tiffenau*'s ungefähr gleichkommen dürfte, war früher in unserem Laboratorium zur Gewinnung von Geraniumsäure<sup>6)</sup>,  $\varepsilon$ -Methyl-geraniumsäure<sup>7)</sup>, Farnesyssäure<sup>8)</sup> und Jonyliden-essigsäure<sup>8)</sup> verwendet worden und hatte dort analysenreine Produkte geliefert, die aus cis,trans-Gemischen fast ausschliesslich  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren bestanden. Aus dem Acetat des Oxyesters IX erhielt man jedoch ein Gemisch isomerer Ester X, in welchen nach dem UV.-Spektrum (bei 220 m $\mu$  log  $\epsilon$  = 3,48) die  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Formen vorherrschten<sup>9)</sup>. Die zum Carboxäthyl

<sup>1)</sup> *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, Helv. **33**, 1035, 1040 (1950).

<sup>2)</sup> *H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz*, Helv. **36**, 1862 (1953); vgl. die analogen Verhältnisse bei der Farnesyssäure, *A. Caliezi & H. Schinz*, Helv. **35**, 1637 (1952).

<sup>3)</sup> *C. r.* **146**, 1154 (1908).

<sup>4)</sup> *Tiffenau* gibt die Arbeitsbedingungen nicht an. Es ist wohl anzunehmen, dass er nach der Vorschrift von *Tiemann & Krüger*, d.h. mit 65–70-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei niedriger Temperatur gearbeitet hat.

<sup>5)</sup> *B.* **34**, 3126 (1901).

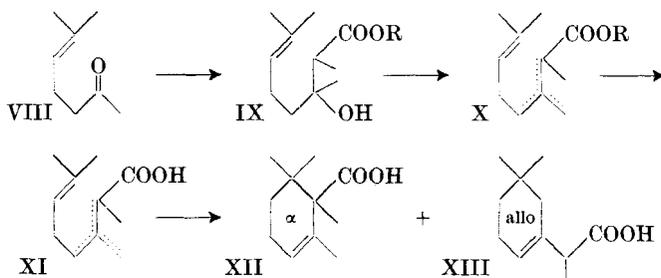
<sup>6)</sup> *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, Helv. **33**, 1313 (1950); *H. Kappeler, H. Grütter & H. Schinz*, Helv. l. c.

<sup>7)</sup> *H. Favre & H. Schinz*, Helv. **35**, 1627 (1952).

<sup>8)</sup> *A. Caliezi & H. Schinz*, l. c.

<sup>9)</sup> *K. Brack*, Diss. ETH., Zürich 1951, erwähnt ebenfalls einen Fall, bei dem die Acetatpyrolyse eines terpenartig gebauten Oxyesters zu einem Gemisch von  $\alpha, \beta$ - und viel  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Produkten führte.

$\alpha$ -ständige Methylgruppe hemmt also die Abspaltung in Richtung nach dem  $\alpha$ -C-Atom hin. Das IR.-Spektrum des Methylesters (siehe Fig. 1) zeigt ( $>C=CH_2$ )-Banden bei 900 und 1650  $cm^{-1}$  und ( $>C=CH-$ )-Banden bei 833 und 1667  $cm^{-1}$ . Es ist also eigentlich nicht korrekt, den Ester X und die Säure XI einfach als  $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure-ester bzw.  $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure zu bezeichnen, da sie zu ca.  $\frac{3}{4}$  aus den entsprechenden  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Isomeren bestehen.



Ein Wasserabspaltungsversuch mit  $PBr_3$ -Pyridin lieferte ein an  $\alpha, \beta$ -ungesättigtem Ester noch ärmeres Produkt, wie vorausszusehen war, da nach dieser Methode schon bei der Geraniumsäure viel  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Isomere erhalten worden waren<sup>1)</sup>.

Das Gemisch der isomeren Säuren XI unterwarf man der Cyclisation mit wasserfreier Ameisensäure unter Zusatz von 6 Vol.-% konz. Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Das Reaktionsgemisch wurde in einem ersten Versuch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten, bei einem weitem Versuch dagegen – mit dem gleichen Resultat – 2 Stunden auf 50–55° erwärmt und nachher sofort aufgearbeitet. Man erhielt 60% gutes, destillierbares Produkt; der Rest blieb als Harz im Rückstand.

Wie man erwarten konnte, war das Reaktionsprodukt ein Gemisch der isomeren Cyclosäuren XII und XIII. Bei der partiellen Veresterung mit methanolischer Schwefelsäure trat das erste der beiden Cycloprodukte, die 2-Methyl-cyclogeraniumsäure, infolge sterischer Hinderung nicht in Reaktion und wurde als sauer gebliebener Anteil abgetrennt. Sie kristallisierte schon im Rohzustand und zeigte nach Umkristallisieren den Smp. 102–104°. Da das Cyclisationsprodukt von *Tiffenau* eine Flüssigkeit war, hatte dieser Autor offenbar ein Gemisch der Säuren XII und XIII und nicht, wie er glaubte, die reine Verbindung XII isoliert.

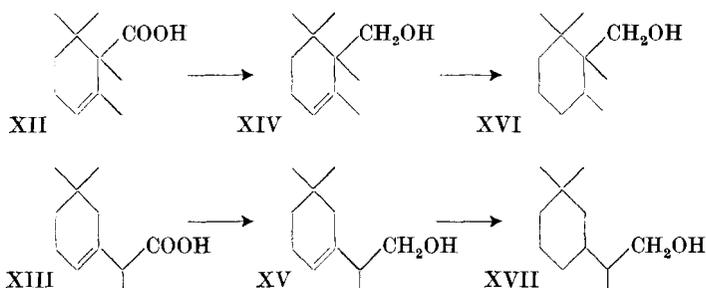
Die bei der partiellen Veresterung abgetrennte Neutralsubstanz bestand aus dem Methylester der  $\alpha$ -Methyl-allo-cyclogeraniumsäure

<sup>1)</sup> *Vodoz & Schinz*, l. c.

<sup>2)</sup> Nach der von *K. Bernhauer & R. Forster*, J. pr. **147**, 199 (1937), zur Cyclisation der Geraniumsäure angegebenen und seither von uns für zahlreiche andere, ähnliche Fälle benutzten Vorschrift.

(XIII). Da bei der katalytischen Hydrierung genau 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde, war Anwesenheit von aliphatischem Ester mit 2 Doppelbindungen ausgeschlossen. Das IR.-Spektrum zeigt eine schwache Bande bei  $810\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $1672\text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{CH}-$ ) (siehe Fig. 2). Die durch Verseifung gewonnene Säure wies folgende Konstanten auf:  $\text{Sdp}_{0,02}$   $85-86^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9815$ ;  $n_D^{20} = 1,4714$ ; UV.-Spektrum: bei  $220\text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 3,29$ .

Das Gemisch der aliphatischen Säuren XI von der Acetatpyrolyse lieferte 13% normale Cyclosäure XII und 46% Allocyclosäure XIII, dasjenige von der Wasserabspaltung mit  $\text{PBr}_3$ -Pyridin 3,8% XII und 49% XIII. Diese Resultate entsprechen durchaus den Erwartungen: Da die aliphatische Ausgangssäure nur ca. 25%  $\alpha, \beta$ -ungesättigte, aus einem cis,trans-Gemisch bestehende Substanz enthielt, konnte sich auch nur wenig 2-Methyl-cyclo-geraniumsäure (XII) bilden. Dagegen mussten bedeutende Mengen  $\alpha$ -Methyl-allocyclogeraniumsäure (XIII) entstehen, da diese sich auf alle Fälle aus der einen der beiden im Ausgangsmaterial reichlich vorhandenen  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren (Methylenform), sowie aus dem cis-Isomeren der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ausgangssubstanz bildet.



Es wurden auch die den beiden Cyclosäuren XII und XIII entsprechenden Alkohole XIV und XV hergestellt. Da die Carboxylgruppe der Säure XII resistent ist, wurde mit Diazomethan der reaktionsfähigere Methylester hergestellt. Das IR.-Spektrum dieser Verbindung (siehe Fig. 3) zeigt zwei starke Banden zwischen  $800$  und  $835\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Schulter bei  $1672\text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{CH}-$ ). Bei ca.  $900$  und ca.  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) ist dagegen keine Absorption zu bemerken. Der Ester besteht also aus der reinen  $\alpha$ -Form. Er wurde durch 3stündige Behandlung mit  $\text{LiAlH}_4$  in siedendem Dioxan zum 2-Methyl- $\alpha$ -cyclogeraniol (XIV) reduziert. Dieser Stoff besitzt Camphergeruch. Das Allophanat schmolz bei  $156-157^\circ$  und dasjenige der durch Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinoxid hergestellten Dihydroverbindung XVI bei  $151^\circ$ .

Die  $\alpha$ -Methyl-allocyclogeraniumsäure (XIII) wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther reduziert. Das erhaltene  $\alpha$ -Methyl-allocyclogeraniol (XV),

eine Verbindung mit angenehmem blumigem Geruch, gab ein Allophanat vom Smp.  $161,5^{\circ}$ , dasjenige des Dihydroalkohols XVII schmolz bei  $177^{\circ}$ .

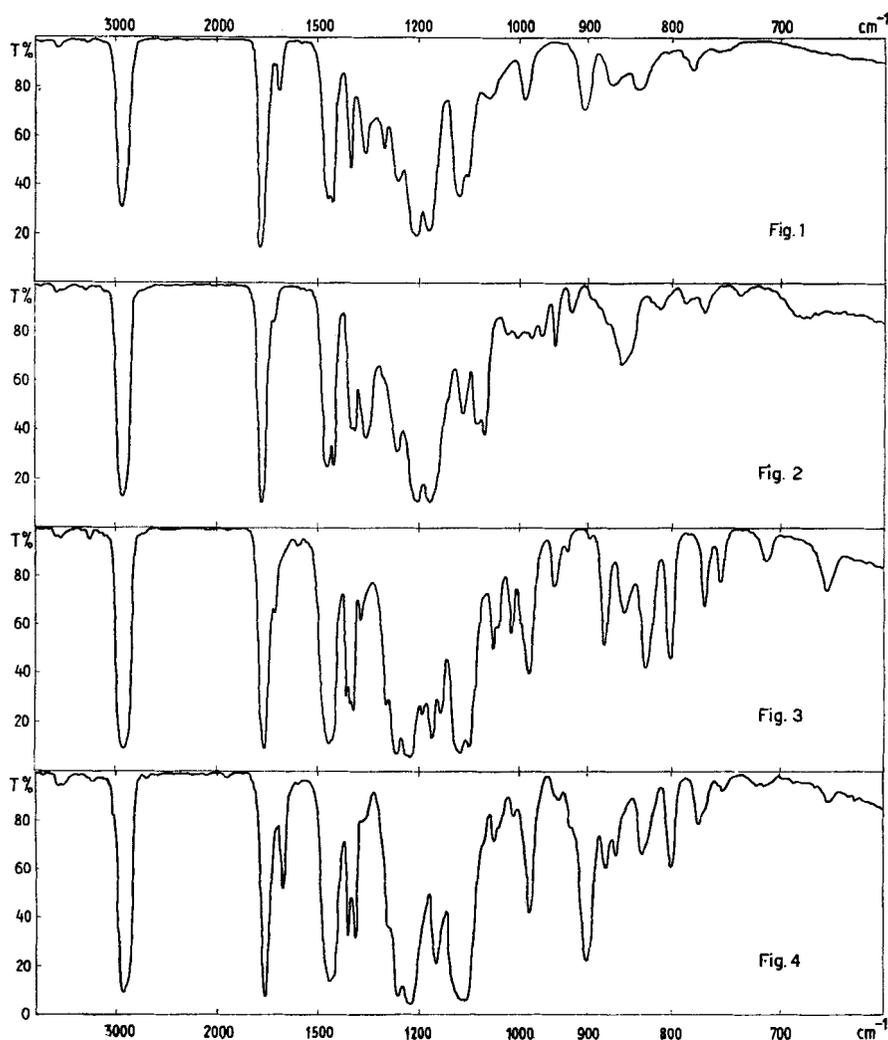


Fig. 1: Methylester der  $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure (XI) (Gemisch  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigt)

Fig. 2: Methylester der  $\alpha$ -Methyl-allo-cyclogeraniumsäure (XIII).

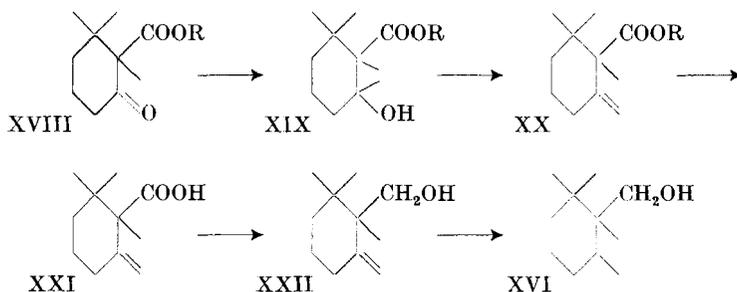
Fig. 3: Methylester der 2-Methyl- $\alpha$ -cyclogeraniumsäure (XII).

Fig. 4: Methylester der 2-Methyl- $\gamma$ -cyclogeraniumsäure (XXI) (siehe B).

Die Skelette der Verbindungen XII und XIII bzw. XIV und XV wurden durch Vergleich der Dihydroalkohole XVI und XVII mit auf eindeutige Art hergestellten Kontrollpräparaten (siehe B) mit Hilfe der Allophanate bewiesen.

## B. Beweis der Skelette von 2-Methyl-cyclogeraniumsäure und $\alpha$ -Methyl-allo-cyclogeraniumsäure.

1. Synthese von 2-Methyl-dihydro-cyclogeraniol. 1,1,2-Trimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3) (XVIII)<sup>1)</sup> wurde mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  zum 1,1,2,3-Tetramethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanol-(3) (XIX) umgesetzt. Unverändertes Ausgangsmaterial entfernte man mit *Girard*-Reagens P. Zur Wasserabspaltung liess man auf den Oxyester XIX Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Chloroformlösung einwirken<sup>2)</sup>. Zur Abtrennung von eventuell durch Ringsprengung<sup>3)</sup> entstandenem aliphatischem Ester (leicht verseifbar) erhitzte man das Reaktionsprodukt mit 15-proz. methanolischer Lauge, wobei sich jedoch nur Spuren von sauren Teilen bildeten. Der unter diesen Bedingungen nicht reagierende Ester der Methyl-cyclogeraniumsäure wurde darauf mit 20-proz. methanolischer Kalilauge bei 170° verseift. Man erhielt auf diese Weise eine kristallisierte Säure vom Smp. 140–150°. Der durch Umsetzen mit Diazomethan gewonnene Methylester zeigt im IR.-Spektrum (siehe Fig. 4) starke ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ )-Banden bei 1642 und 901  $\text{cm}^{-1}$ , während die für die ( $>\text{C}=\text{CH}-$ )-Gruppierung charakteristische Bande bei 1675  $\text{cm}^{-1}$  fehlt<sup>4)</sup>. Es liegt also die  $\gamma$ -Form (Ester XX, Säure XXI) vor, während sich die  $\alpha$ -Form mit der Doppelbindung im Ring (entsprechend Säure der Formel XII) nicht gebildet hat.



Der durch Reduktion des Esters XX mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltene Alkohol, das 2-Methyl- $\gamma$ -cyclogeraniol (XXII), war fest und schmolz bei 120°. Das Allophanat schmolz roh bei 178° und nach Reinigung bei 182,5°. Aus den Mutterlaugen konnten keine tiefer schmelzenden

<sup>1)</sup> Darstellung nach *H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz, Helv. 36, 1877 (1953)*.

<sup>2)</sup> Vgl. die Anwendung dieser Methode bei andern cyclischen Oxyverbindungen, z. B. *Ch. A. Vodoz & H. Schinz, Helv. 33, 1040 (1950)*; *R. Helg & H. Schinz, Helv. 35, 2406 (1952)*.

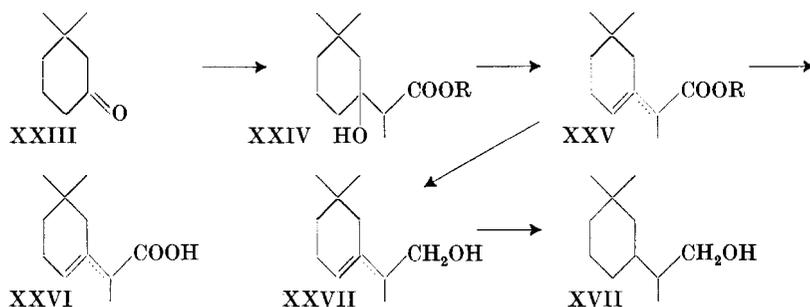
<sup>3)</sup> Eine solche Ringsprengung wurde bei Behandlung von 1,1,2-Trimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanol-(3) mit  $\text{PCl}_5$  beobachtet, *Kappeler, Eschenmoser & Schinz, l. c.*

<sup>4)</sup> Das Auftreten von Banden bei 800–835  $\text{cm}^{-1}$  ist im vorliegenden Fall nicht einer dreifach substituierten Doppelbindung zuzuschreiben.

Anteile isoliert werden, ein Beweis dafür, dass praktisch reine  $\gamma$ -Form vorlag.

Der hydrierte Alkohol lieferte ein bei  $151^{\circ}$  schmelzendes Allophanat, das in Mischung mit dem unter A beschriebenen Präparat XVI (Smp.  $149^{\circ}$ ) bei  $150^{\circ}$  schmolz. Damit ist das Skelett der 2-Methyl-cyclogeraniumsäure bewiesen.

2. Synthese von  $\alpha$ -Methyl-dihydro-allo-cyclogeraniol. 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (XXIII)<sup>1)</sup> wurde mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureester in Gegenwart von Zink nach *Reformatsky* kondensiert. Aus dem erhaltenen Oxyester XXIV wurde nach Wasserabspaltung mit Thionylchlorid-Pyridin in Chloroform der ungesättigte Ester XXV erhalten. Die daraus durch alkalische Verseifung gewonnene entsprechende Säure XXVI bestand nach dem UV.-Spektrum (bei  $220\text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 3,32$ ) praktisch vollständig aus dem Isomeren mit der Doppelbindung im Ring (wie bei der  $\alpha$ -Methyl-allo-cyclogeraniumsäure XIII). Die Daten  $d_4^{18} = 0,9864$  und  $n_D^{18} = 1,4743$  stimmten ebenfalls mit denen von XIII überein.



Den Ester XXV reduzierte man mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol XXVII, dessen Allophanat bei  $162,5\text{--}163^{\circ}$  schmolz. Der durch Hydrieren erhaltene gesättigte Alkohol XVII gab ein Allophanat vom Smp.  $177^{\circ}$ . Es war nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem unter A beschriebenen Derivat von  $\alpha$ -Methyl-dihydro-allo-cyclogeraniol.

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

## Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

### $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure.

Oxyester IX. Zu 55 g mit Jod aktivierten Zn-spänen liess man ein Gemisch von 105 g Methylheptanon, 148 g  $\alpha$ -Brom-propionester und  $180\text{ cm}^3$  abs. Benzol unter schwachem Erwärmen im Lauf einer Std. zutropfen. Darauf wurde das Gemisch eine weitere

<sup>1)</sup> Darstellung aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) nach *G. Büchi, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **31**, 245 (1948), nach der Technik von *M. S. Kharash & P. O. Tawney*, *Am. Soc.* **63**, 2308 (1941).

<sup>2)</sup> Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

Std. am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen goss man das Ganze auf Eis und säuerte durch Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl an. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und die wässrige Lösung mit Äther ausgezogen. Die Äther- und Benzollösungen wusch man mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser. Bei der Destillation erhielt man 138,9 g (73%) Oxyester IX vom Sdp.<sub>0,15</sub> 85–91°.

Wasserabspaltung durch Acetatpyrolyse. 33,3 g Oxyester IX und 42 g Acetanhydrid (frisch destilliert) wurden 9 Std. am Rückfluss gekocht (Bad 160–180°). Das überschüssige Acetanhydrid wurde abdestilliert und der Rückstand am Hochvakuum fraktioniert destilliert. Dabei erhielt man 35,9 g Acetoxyster vom Sdp.<sub>0,02</sub> 95–102°.

Der Acetoxyster wurde durch langsames Eintropfen in einen auf 300° erhitzten *Vigreux*-Kolben von 10 cm<sup>3</sup> Inhalt thermisch gespalten. Das Pyrolyseprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung lieferte bei der fraktionierten Destillation 23,2 g doppelt ungesättigten Ester X vom Sdp.<sub>0,01</sub> 65–68° (76%, bezogen auf Oxyester IX). Mittelfraktion:  $d_4^{20} = 0,9036$ ;  $n_D^{20} = 1,4575$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{2}$  62,95; gef. 63,30.

3,766 mg Subst. gaben 10,248 mg CO<sub>2</sub> und 3,571 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,26 H 10,61%

UV.-Spektrum: 220 mμ: log ε = 3,48; 240: 3,22; 260: 2,51; 280: 1,86.

Wasserabspaltung mit PBr<sub>3</sub>-Pyridin. 15 g PBr<sub>3</sub> und 0,5 g abs. Pyridin in 15 cm<sup>3</sup> tiefsiedendem Petroläther wurden auf –15° gekühlt. Unter Rühren wurde langsam ein Gemisch von 22,75 g Oxyester IX, 8 g abs. Pyridin und 25 cm<sup>3</sup> Petroläther eingetrofft. Nachher wurde das Gemisch mit weitem 8,5 g Pyridin versetzt. Man liess das Reaktionsgemisch 40 Min. bei Zimmertemperatur stehen und erhitzte es dann unter Rühren innert 20 Min. auf 70°. Zur Aufarbeitung wurde das Produkt auf Eis gegossen und mit verd. HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O neutral gewaschen. Das Rohprodukt enthielt noch Phosphorigsäureester, die sich beim Destillieren bei 150° unter heftigem Schäumen zersetzten. Bei dieser ersten Destillation wurden 14,2 g eines bei 112–115° (11 mm) siedenden Produktes erhalten, das nochmals mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O ausgewaschen wurde. Die zweite Destillation ergab 12,46 g (60%) Ester X vom Sdp.<sub>11</sub> 108–114°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 110–111°;  $d_4^{19} = 0,9184$ ;  $n_D^{19} = 1,4588$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{2}$  62,95; gef. 62,58.

3,682 mg Subst. gaben 9,969 mg CO<sub>2</sub> und 3,360 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 73,89 H 10,21%

UV.-Spektrum: 220 mμ: log ε = 3,29; 240: 2,89; 260: 2,18.

Säure XI. 10,6 g Ester X von der Acetatpyrolyse gaben bei 2½stündiger Verseifung am Rückfluss mit 45 cm<sup>3</sup> 15-proz. KOH–CH<sub>3</sub>OH 7,1 g (77%) Säure XI vom Sdp.<sub>0,08</sub> 104°. Analysenfraktion:  $d_4^{20} = 0,9488$ ;  $n_D^{20} = 1,4719$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{2}$  53,60; gef. 53,78.

3,660 mg Subst. gaben 9,708 mg CO<sub>2</sub> und 3,287 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,39 H 10,06%

UV.-Spektrum: 220 mμ: log ε = 3,31; 240: 2,88; 260: 2,28; 280: 2,01.

12,4 g Ester X von der Wasserabspaltung mit PBr<sub>3</sub>-Pyridin ergaben auf die gleiche Art 8,0 g Säure XI;  $d_4^{18} = 0,9566$ ;  $n_D^{18} = 1,4745$ ;  $M_D$  gef. 53,59.

Methylester von Säure XI. 1,54 g Säure XI (aus Ester von Acetatpyrolyse) wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Erhalten 1,25 g (75%) Methylester vom Sdp.<sub>11</sub> 108°. Analysenfraktion:  $d_4^{20} = 0,9159$ ;  $n_D^{20} = 1,4622$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{2}$  58,33; gef. 58,93.

3,594 mg Subst. gaben 9,650 mg CO<sub>2</sub> und 3,340 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 73,27 H 10,40%

IR.-Spektrum: Fig. 1.

2-Methyl- $\alpha$ -cyclogeraniumsäure (XII).

Cyclisation von Säure XI. 12,0 g Säure XI (aus Ester X von der Acetatpyrolyse) wurden mit 20,4 cm<sup>3</sup> 98–100-proz. Ameisensäure vermischt und unter Rühren tropfenweise mit 1,2 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Das Gemisch wurde hierauf 2 Std. auf 50–55° erhitzt, worauf es sich dunkel-rotviolett färbte. Dann entfernte man die HCOOH durch Waschen mit H<sub>2</sub>O und neutralisierte das Reaktionsgemisch mit 2-n. NaOH. Spuren Neutralteile wurden mit Äther extrahiert. Aus der alkalischen Lösung wurden die sauren Teile mit 2-n. HCl freigesetzt. Man erhielt 7,1 g eines Säuregemisches vom Sdp.<sub>0,08</sub> 98°. Im Kolben blieb ein beträchtlicher Rückstand (Harz).

Zur partiellen Veresterung wurde das Säuregemisch 3 Std. in 18 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH und 1,5 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsprodukt trennte man in saure und neutrale Teile. Die erstern (1,55 g) bestanden aus 2-Methyl-cyclogeraniumsäure (XII), die letztern (5,55 g) aus dem Methylester der  $\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclogeraniumsäure (XIII).

Auf die gleiche Weise wurden 8,0 g Säure X (aus Ester von der Wasserabspaltung mit PBr<sub>3</sub>-Pyridin) cyclisiert. Hier wurde etwas mehr Neutralprodukt erhalten (0,75 g einer campherartig riechenden Flüssigkeit). Die 4,2 g betragenden sauren Teile ergaben bei der partiellen Veresterung 0,30 g 2-Methyl-cyclogeraniumsäure XII und 3,90 g Ester der  $\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclogeraniumsäure (XIII).

Cyclosäure XII. Die bei der Cyclisation erhaltene, schwer veresterbare Säure (bei der partiellen Veresterung nicht reagierend) war kristallisiert und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O konstant bei 102–104°. Da die Säure schon bei Zimmertemperatur am Vakuum leicht sublimiert, wurde sie zur Analyse während 2 Tagen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Normaldruck getrocknet.

3,721 mg Subst. gaben 9,898 mg CO<sub>2</sub> und 3,312 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,59 H 9,96%

Methylester der Cyclosäure XII. 1,75 g Säure XII wurden mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> verestert. Erhalten 1,32 g (70%) Methylester vom Sdp.<sub>11</sub> 92–95°; Mittelfraktion: d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9838; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4756; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{1}$  56,60; gef. 56,23.

3,714 mg Subst. gaben 9,949 mg CO<sub>2</sub> und 3,346 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 73,10 H 10,08%

IR.-Spektrum: Fig. 3.

2-Methyl-( $\alpha$ )-cyclogeraniol (XIV). 1,06 g Methylester von Säure XII wurden in Dioxanlösung mit 0,26 g LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Nach dem Eintropfen der Substanz wurde 3 Std. auf 90° erhitzt und auf übliche Weise aufgearbeitet, wobei 0,74 g (81%) Alkohol vom Sdp.<sub>11</sub> 104° erhalten wurden.

Das Allophanat schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bei 156–157°.

3,836 mg Subst. gaben 8,629 mg CO<sub>2</sub> und 3,053 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 61,39 H 8,72% Gef. C 61,40 H 8,91%

2-Methyl-dihydro-cyclogeraniol (XVI). 300 mg Alkohol XIV wurden in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 30 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Aufnahme 1 Mol H<sub>2</sub>. Das gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gesättigte Produkt XVI begann nach kurzer Zeit zu kristallisieren. Das Allophanat schmolz nach fünfmaligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O bei 149°.

3,692 mg Subst. gaben 8,236 mg CO<sub>2</sub> und 3,134 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 60,91 H 9,44% Gef. C 60,87 H 9,50%

 $\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclogeraniumsäure (XIII).

Methylester von Cyclosäure XIII. Der Methylester der aus dem Cyclisationsgemisch isolierten leicht veresterbaren Säure zeigte Sdp.<sub>11</sub> 98–102°. Mittelfraktion: d<sub>1</sub><sup>19,5</sup> = 0,9492; n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = 1,4600; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{1}$  56,60; gef. 56,66.

3,292 mg Subst. gaben 8,822 mg CO<sub>2</sub> und 3,033 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 73,12 H 10,31%

IR.-Spektrum: Fig. 2.

0,210 g Methyl ester wurden in 3 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH in Gegenwart von 20 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. H<sub>2</sub>-Aufnahme 1 Mol. Produkt gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gesättigt.

Cyclosäure XIII. 5,15 g Methyl ester wurden während 2½ Std. mit 22 cm<sup>3</sup> 15-proz. KOH-CH<sub>3</sub>OH am Rückfluss erhitzt. Erhalten 4,11 g (86%) α-Methyl-allocyclogeraniensäure (XIII) vom Sdp.<sub>0,02</sub> 85–86°. Mittelfraktion: d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9815; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4741; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>  $\overline{1}$  51,87; gef. 52,20.

3,858 mg Subst. gaben 10,239 mg CO<sub>2</sub> und 3,472 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,43 H 10,07%  
 UV.-Spektrum: 220 mμ: log ε = 3,29; 240: 2,38; 260: 2,03.

α-Methyl-allocyclogeraniol (XV). 3,80 g Cyclosäure XIII wurden mit 1,1 g LiAlH<sub>4</sub> in Äther ohne äussere Wärmezufuhr reduziert. Erhalten 3,0 g (86%) Alkohol XV vom Sdp.<sub>11</sub> 103–105°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9120; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4766; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O  $\overline{1}$  51,85; gef. 52,10.

3,546 mg Subst. gaben 10,199 mg CO<sub>2</sub> und 3,803 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,49 H 12,01%

Das Allophanat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bei 161,5°

3,758 mg Subst. gaben 8,413 mg CO<sub>2</sub> und 2,862 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 61,39 H 8,72% Gef. C 61,09 H 8,52%

α-Methyl-dihydro-allocyclogeraniol (XVII). 1,13 g Alkohol XV wurden in 10 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH und in Gegenwart von 100 mg PtO<sub>2</sub> bis zur Sättigung hydriert (Probe mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>). Aufnahme 1 Mol. H<sub>2</sub>. Der gesättigte Alkohol XVII ergab ein Allophanat vom Smp. 177° (viermal aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

4,048 mg Subst. gaben 9,065 mg CO<sub>2</sub> und 3,483 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 60,91 H 9,44% Gef. C 61,11 H 9,63%

Skelettbeweis der 2-Methyl-cyclogeraniensäure (XII)<sup>1)</sup>.

1, 1, 2, 3-Tetramethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanol-(3) (XIX). Zu einer Lösung von CH<sub>3</sub>MgJ aus 4,1 g Mg und 25 g CH<sub>3</sub>J in 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther liess man bei –15° langsam 31,8 g Ketoester XVIII<sup>2)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Äther eintropfen, wobei sichtbare Reaktion eintrat. Nach 1½stündigem Kochen wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch in eine eiskalte, konz. Lösung von NH<sub>4</sub>Cl gegossen. Die Aufarbeitung ergab 30,6 g (90%) rohen Oxyester XIX vom Sdp.<sub>11</sub> 120–124°. Zur Abtrennung von unverändertem Ketoester wurde das Produkt mit Girard-Reagens P behandelt. Der gereinigte Oxyester vom Sdp.<sub>11</sub> 120–123° (26,8 g) zeigte: d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0070; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4671; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 63,21; gef. 62,92.

3,792 mg Subst. gaben 9,520 mg CO<sub>2</sub> und 3,614 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68,38 H 10,60% Gef. C 68,51 H 10,66%

1, 1, 2-Trimethyl-3-methylen-2-carbäthoxy-cyclohexan (XX). Ein Gemisch von 16,3 g SOCl<sub>2</sub> (0,137 Mol), 15,3 g Pyridin (0,196 Mol) und 40 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> versetzte man unter Rühren langsam mit einer auf 0° gekühlten Lösung von 26,7 g Oxyester XIX (0,117 Mol) und 15,3 g Pyridin (0,196 Mol) in 50 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub>. Nach einstündigem Stehen lassen bei Zimmertemperatur erhitzte man das Gemisch innert 50 Min. auf 122°, wobei der grösste Teil des CHCl<sub>3</sub> abdestillierte. Nach dem Erkalten wurde das Produkt auf Eis geleert und das Öl in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wusch man nacheinander mit verd. HCl, H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, H<sub>2</sub>O. Die Destillation ergab 20,8 g ungesättigten Ester XX.

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von H. Jetzer (Diplomarbeit 1952).

<sup>2)</sup> H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz, Helv. **36**, 1877 (1953).

Zur Entfernung von allfällig durch Sprengung des Ringes gebildeten aliphatischen Isomeren wurde das Produkt 2 Std. mit 60 cm<sup>3</sup> 15-proz. KOH–CH<sub>3</sub>OH am Rückfluss erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man neben Spuren saurer Anteile 18,3 g reinen 2-Methyl- $\gamma$ -cyclogeraniumsäureester (XX) vom Sdp.<sub>11</sub> 102–107°. Mittelfraktion Sdp.<sub>11</sub> 102°;  $d_4^{20} = 0,9658$ ;  $n_D^{20} = 1,4715$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>  $\overline{1}$  61,22; gef. 60,92.

3,414 mg Subst. gaben 9,283 mg CO<sub>2</sub> und 3,195 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,20 H 10,47%

2-Methyl- $\gamma$ -cyclogeraniumsäure (XXI). 1,44 g Ester XX wurden mit einer Lösung von 2,1 g NaOH in 11 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH im Einschlussrohr 15 Std. auf ca. 170° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab neben wenig Neutralteilen 1,16 g (93%) unscharf zwischen 140 und 150° schmelzende Säure. Diese reinigte man durch Sublimation bei 0,05 mm und 40°, wobei sich jedoch der Smp. nicht änderte.

3,880 mg Subst. gaben 10,274 mg CO<sub>2</sub> und 3,541 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,26 H 10,21%

Methylester der Säure XXI. 1,0 g Säure XXI wurden mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in den Methyl-ester übergeführt. Sdp.<sub>11</sub> 95°;  $d_4^{20} = 0,9865$ ;  $n_D^{20} = 1,4783$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\overline{1}$  56,60; gef. 56,35.

3,310 mg Subst. gaben 8,883 mg CO<sub>2</sub> und 3,008 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 73,24 H 10,16%

IR.-Spektrum: Fig. 4.

2-Methyl- $\gamma$ -cyclogeraniol (XXII). 2,40 g Äthylester von Cyclosäure XXI wurden mit 0,57 g LiAlH<sub>4</sub> 3 Std. in ätherischer Lösung am Rückfluss reduziert. Man erhielt 1,87 g (97%) rohen Alkohol XXII vom Smp. 120° (unscharf). Wegen zu grosser Löslichkeit in sämtlichen Solventien konnte das Produkt nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden. Auch durch Sublimation erhielt man keine Kristalle, sondern eine glasartige Substanz, die einen um 2% zu tiefen C-Wert lieferte.

Das Allophanat schmolz roh bei 177° und nach viermaligem Umkristallisieren aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bei 182,5°.

3,718 mg Subst. gaben 8,357 mg CO<sub>2</sub> und 2,865 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 61,39 H 8,72% Gef. C 61,34 H 8,62%

2-Methyl-dihydro-cyclogeraniol (XVI). 420 mg des cyclischen Alkohols XXII wurden in 5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH in Gegenwart von 45 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Aufnahme 1 Mol. H<sub>2</sub>, Produkt gesättigt, Dauer der Hydrierung 1 Std. Das Allophanat schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O konstant bei 151°. Die Mischprobe mit dem Allophanat des Alkohols XVI (aus Cyclisationsprodukt gewonnen) vom Smp. 149° schmolz bei 150°.

3,675 mg Subst. gaben 8,180 mg CO<sub>2</sub> und 3,080 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 60,91 H 9,44% Gef. C 60,74 H 9,38%

Skelettbeweis der  $\alpha$ -Methyl-allo-cyclogeraniumsäure (XIII)<sup>1)</sup>.

Oxyester XXIV. Zu 16,5 g Zinkspänen (mit Jod aktiviert) liess man ein Gemisch von 29 g 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (XXIII), 42 g  $\alpha$ -Brompropionester und 35 cm<sup>3</sup> abs. Benzol unter schwachem Erwärmen im Laufe einer Stunde zutropfen und erhitzte das Reaktionsgemisch weitere 2 Std. am Rückfluss. Man erhielt 40,1 g (76%) Oxyester XXIV vom Sdp.<sub>11</sub> 125°. Mittelfraktion:  $d_4^{20} = 0,9900$ ;  $n_D^{20} = 1,4590$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 63,21; gef. 63,04.

3,959 mg Subst. gaben 9,898 mg CO<sub>2</sub> und 3,778 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68,38 H 10,60% Gef. C 68,23 H 10,67%

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von R. Brunier (Diplomarbeit 1952).

Wasserabspaltung zum ungesättigten Ester XXV. 20,5 g Oxyester XXIV in 12,5 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> wurden nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren mit 12,0 g SOCl<sub>2</sub> und 23,5 g Pyridin in 12,5 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> der Wasserabspaltung unterworfen. Man erhielt 17,8 g (94%)  $\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclogeraniumsäureester XXV vom Sdp.<sub>11</sub> 101°. Mittelfraktion:  $d_4^{20} = 0,9319$ ;  $n_D^{20} = 1,4600$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{1}$  61,22; gef. 61,81.

3,832 mg Subst. gaben 10,395 mg CO<sub>2</sub> und 3,582 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,03 H 10,46%

UV.-Spektrum: 220 m $\mu$ : log  $\epsilon = 3,39$ ; 240: 2,60; 260: 1,40.

$\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclogeraniumsäure (XXVI). 2,65 g Ester XXV wurden durch Erhitzen am Wasserbad mit 15-proz. KOH—CH<sub>3</sub>OH verseift. Erhalten 1,87 g (81%) Säure XXVI vom Sdp.<sub>0,08</sub> 90°. Mittelfraktion:  $d_4^{17} = 0,9872$ ;  $n_D^{17} = 1,4747$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{1}$  51,87; gef. 51,95.

3,706 mg Subst. gaben 9,843 mg CO<sub>2</sub> und 3,288 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,48 H 9,93%

UV.-Spektrum: 220 m $\mu$ : log  $\epsilon = 3,22$ ; 240: 1,56.

$\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclogeraniol (XXVII). 14,5 g Ester XXV wurden in ätherischer Lösung mit 2,5 g LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Dabei wurden 10,7 g (92%) Alkohol XXVII vom Sdp.<sub>15</sub> 101—103° erhalten. Mittelfraktion  $d_4^{20} = 0,9133$ ;  $n_D^{20} = 1,4785$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O  $\bar{1}$  51,85; gef. 52,20.

3,678 mg Subst. gaben 10,598 mg CO<sub>2</sub> und 3,866 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,63 H 11,76%

Das Allophanat schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bei 162,5—163°. Die Mischprobe mit dem Allophanat des Alkohols XV (aus Cyclisationsprodukt gewonnen) vom Smp. 161,5 schmolz bei 161,5—163°.

$\alpha$ -Methyl-dihydro-*allo*-cyclogeraniol (XVII). 2,0 g Alkohol XXVII wurden in 15 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH mit 150 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Der gesättigte Alkohol zeigte Sdp.<sub>11</sub> 112°. Das Allophanat schmolz bei 177° (viermal aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) und war nach Smp. und Mischprobe mit dem Produkt XVII (aus dem Cyclisationsprodukt gewonnen) identisch.

3,712 mg Subst. gaben 8,231 mg CO<sub>2</sub> und 3,101 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 60,91 H 9,44% Gef. C 60,89 H 9,35%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von Herrn A. Halbeis in alkoholischer Lösung, die IR.-Spektren von Herrn A. Hübscher auf einem Baird-Spektrophotometer aufgenommen und von Herrn Prof. H. H. Günthard interpretiert.

### Zusammenfassung.

A. Die „ $\alpha$ -Methyl-geraniumsäure“ enthält ca.  $\frac{1}{4}$   $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\frac{3}{4}$   $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Isomere. Demgemäss bildet sich bei Behandlung mit Ameisensäure-Schwefelsäure nur wenig 2-Methyl- $\alpha$ -cyclo-geraniumsäure (fest), zur Hauptsache aber  $\alpha$ -Methyl-*allo*-cyclo-geraniumsäure (flüssig). Der Befund von Tiffenau wird damit berichtigt.

B. Die Skelette der beiden Cyclosäuren werden durch Vergleich der Allophanate der entsprechenden Dihydroalkohole mit auf eindeutigem Weg synthetisch gewonnenen Kontrollpräparaten bewiesen.

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