

Aus dem Versuch 3 liess sich durch Hochvakuumdestillation bei 60–70° (Luftbad) der Ester zum grossen Teil unverändert zurückisolieren (Kontrolle durch korrekte Analyse und IR.-Spektrum).

### Zusammenfassung

Es wird die Synthese von Phenyloxalessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester beschrieben. Der radioaktive Ester geht beim Erhitzen in inaktiven Phenylmalonsäure-dimethylester und radioaktives Kohlenmonoxyd über, das somit der, der Ketogruppe benachbarten Carbomethoxygruppe entstammt. Die Decarbonylierung zeigt bei 150° einen intermolekularen Isotopeneffekt  $k^{14}/k^{12} = 0,93 \pm 0,02$ . Für diese Reaktion wird auf Grund dieser und anderer Beobachtungen ein möglicher Mechanismus diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

## 278. Cyclisation des *trans*-Geraniumsäure-methylesters mit Jod

von P. A. Stadler und P. Oberhänsli

(26. IX. 59)

In verschiedenen neueren Arbeiten über die Biogenese der cyclischen Terpene und der Steroide<sup>1)2)</sup> wurde wiederholt eine oxydative Cyclisation von aliphatischen Polyenen, wie Squalen, zu cyclischen Derivaten als wesentlicher Reaktionsschritt postuliert, wobei das Ion OH<sup>+</sup> formal als Cyclisationsinitiator vorgeschlagen wurde. Im Zusammenhang mit dieser Hypothese schien es von Interesse, nach einer analogen Reaktion *in vitro* zu suchen.

Auf Grund der Erfahrungen, die man auf dem Gebiete der heute ziemlich gut bekannten säurekatalysierten Cyclisation von Polyenen<sup>1)2)3)</sup> gemacht hatte, scheinen aus Analogiegründen folgende Eigenschaften für den Initiator einer solchen oxydativen Cyclisation wesentlich zu sein: Das Cyclisationsreagens muss mit Doppelbindungen reversibel zu einem kationoiden System reagieren können, und dieses Kation muss dann seinerseits zu einer weiteren Reaktion mit Doppelbindungen befähigt sein. Es ist nun bekannt, dass Jod mit Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>4)</sup> sowie mit Olefinen<sup>5)</sup> reversibel zu Komplexen reagiert. In der

<sup>1)</sup> L. RUZICKA, *Experientia* **9**, 357 (1953); A. ESCHENMOSER, L. RUZICKA, O. JEGER & D. ARIGONI, *Helv.* **38**, 1890 (1955).

<sup>2)</sup> G. STORK & A. W. BURGSTAHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5068 (1955).

<sup>3)</sup> R. HELG, F. ZOBRIST, A. LAUCHENAUER, K. BRACK, A. CALIEZI, D. STAUFFACHER, E. ZWEIFEL & H. SCHINZ, *Helv.* **39**, 1269 (1956); G. GAMBONI, H. SCHINZ & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **37**, 964 (1954); P. A. STADLER, A. NECHVATAL, A. J. FREY & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 1373 (1957); P. A. STADLER, A. ESCHENMOSER, H. SCHINZ & G. STORK, *Helv.* **40**, 2191 (1957).

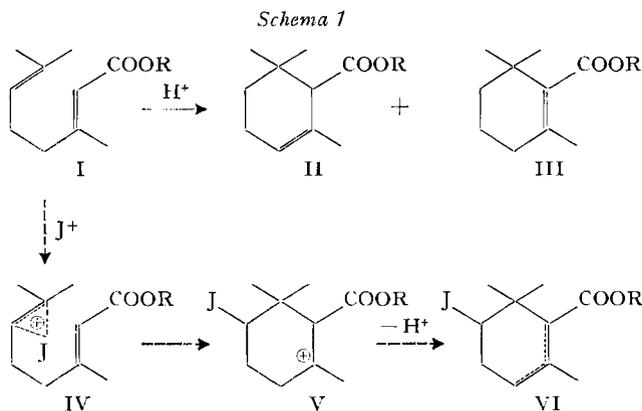
<sup>4)</sup> H. A. BENESI & I. H. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).

<sup>5)</sup> D. R. LONG & R. W. NEUZIL, *Analyt. Chemistry* **27**, 1110 (1955); L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 458 (1952); S. FREED & K. M. SANCIER, *ibid.* **74**, 1273 (1952).

Literatur<sup>6)7)</sup> wird diese Reaktion gewöhnlich als Anlagerung des Ions  $J^+$  an die Doppelbindung unter Ausbildung eines positiv geladenen Jodonium-Ions interpretiert. Im Gegensatz zu entsprechenden Bromonium-Ionen reagieren aber Jodonium-Ionen erfahrungsgemäss mit Jod-Anion nicht weiter zu vicinalen Dijodverbindungen; hingegen ist die Reaktion von Jodonium-Ionen mit anderen Basen bekannt (wie mit  $OH^-$  zu Jodhydrinen,  $COO^-$  zu Jodlactonen<sup>8)</sup>).

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Abklärung der Frage, ob solche Jodonium-Ionen in analoger Weise auch mit Olefindoppelbindungen unter Bildung cyclischer Produkte reagieren können, d. h. ob Jod als Cyclisationsinitiator in dem eingangs erwähnten Sinn in Frage kommt.

Als Testsubstanz verwendeten wir *trans*-Geraniumsäure-methylester (Ia) bzw. *trans*-Geraniumsäure (Ib), deren säurekatalysierte Cyclisation schon mehrfach beschrieben worden ist<sup>8)9)</sup> und neben wenig  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure (IIIb) hauptsächlich  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure (IIb) liefert). Im Anschluss an die oben erwähnten Vorstellungen könnte erwartet werden, dass eine Cyclisation des *trans*-Geraniumsäure-methylesters (Ia) mit Jod den im Schema 1 durch die Reaktionsfolge Ia  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  VI angedeuteten Verlauf nehmen würde.



a)  $R = CH_3$     b)  $R = H$

Wie aus den nachfolgenden Ausführungen hervorgeht, verlief die Reaktion jedoch nicht in der oben dargestellten Weise, sondern nahm einen eher unerwarteten Verlauf, indem die Reaktionsprodukte zwar cyclisch waren, aber kein Jod enthielten.

Unter den auf Grund von Vorversuchen als günstig befundenen Reaktionsbedingungen, nämlich einstündigem Erhitzen von reinem *trans*-Geraniumsäure-

<sup>6)</sup> E. E. VAN TAMELEN & M. SHAMMA, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2315 (1954).

<sup>7)</sup> R. T. ARNOLD & K. L. LINDSAY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1048 (1953); P. B. D. DE LA MARE, Ann. Reports **47**, 126 (1950); G. H. ALT & D. H. R. BARTON, J. chem. Soc. **1954**, 4284.

<sup>8)</sup> F. TIEMANN & F. W. SEMMLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 2725 (1893); F. TIEMANN & R. SCHMIDT, *ibid.* **31**, 881 (1898); F. TIEMANN, *ibid.* **33**, 3705 (1900); L. RUZICKA & H. SCHINZ, Helv. **23**, 967 (1940).

<sup>9)</sup> A. MONDON & G. TEEGE, Chem. Ber. **91**, 1014 (1958).

methylester (Ia)<sup>10</sup>) mit einer äquimolaren Menge von sublimiertem Jod in Benzol ( $c = 0,15\text{--}0,20$  Mol/l) auf  $80^\circ$ , erfolgte ein vollständiger Umsatz zu cyclischen Produkten.

Das gas-chromatographisch<sup>13</sup>) aufgetrennte Reaktionsprodukt bestand aus  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-methylester (IIa) als Hauptkomponente (ca. 70%) und  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure-methylester (IIIa) als Begleitsubstanz (ca. 30%). Eine wesentliche Verminderung der angewandten Jodmenge führte zu unvollständiger Cyclisation, während eine Verlängerung der Reaktionszeit die Ausbeuten geringfügig verminderte.

Da in Betracht zu ziehen war, dass unter den Reaktionsbedingungen dieser Cyclisation kleine Mengen von Jodwasserstoff auftreten könnten, wurde der Einfluss von wasser- und jodfreiem Jodwasserstoff auf *trans*-Geraniumsäure-methylester untersucht. Es stellte sich heraus, dass selbst bei der relativ hohen Konzentration von 0,032 Mol Jodwasserstoff im Liter Benzol das Reaktionsprodukt immer noch zu über 70% aus Ausgangsmaterial bestand. Somit ist anzunehmen, dass das Jod selbst als Cyclisationsinitiator wirksam ist.

In formaler Hinsicht verläuft diese Cyclisation in gleicher Weise, wie es von gewissen LEWIS-Säuren (Bortrifluorid<sup>2</sup>)<sup>15</sup>) bekannt ist. Die interessante Frage des Mechanismus dieser Reaktion wird weitere Untersuchungen erfordern.

Wir danken der Firma FIRMENICH & CIE., Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>16</sup>)

*trans*-Geraniumsäure wurde in bekannter Weise<sup>9</sup>)<sup>11</sup>)<sup>12</sup>) aus Citral durch Oxydation mit Silberoxyd hergestellt und über das S-Benzyl-isothiuroniumsalz vom Smp.  $143^\circ$  gereinigt. Die durch Spaltung dieses Salzes erhaltene Säure wies die folgenden Daten auf: Smp.  $21^\circ$ , Sdp.  $96\text{--}98^\circ/0,05$  Torr,  $n_D^{25} = 1,4882$ , UV.-Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\max}$  218  $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,15$ ).

*trans*-Geraniumsäure-methylester. 5,8 g *trans*-Geraniumsäure (Smp.  $21^\circ$ ) in 100 ml abs. Äther versetzte man mit einem kleinen Überschuss von ätherischer Diazomethanlösung, liess eine Viertelstunde stehen, saugte ab und gab anschliessend nochmals eine kleine Menge Diazomethanlösung zu. Nach zehnmütigem Stehen wurde der Äther im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 10 Torr destilliert. Man erhielt eine Hauptfraktion von 4,96 g, Sdp.  $106\text{--}108^\circ/10$  Torr,  $n_D^{25} = 1,4686$ , UV.-Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\max}$  218  $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,18$ ). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1720 (s), 1649 (s), 1439 (s), 1385 (m), 1360 (m), 1326 (m), 1280 (m), 1260 (Schulter),

<sup>10</sup>) Der für die Cyclisationsversuche benötigte reine *trans*-Geraniumsäure-methylester (die Bezeichnung *trans* wird hier der Reihe des Geraniols zugeordnet, wo die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe *trans* zum grössten Substituenten an der Doppelbindung liegt; dementsprechend werden die Verbindungen der Nerol-Reihe mit dem Präfix *cis* charakterisiert) wurde einerseits nach bekannten Methoden<sup>9</sup>)<sup>11</sup>)<sup>12</sup>) aus Citral durch Oxydation mit Silberoxyd, Reinigung der Geraniumsäure über das S-Benzyl-isothiuroniumsalz<sup>9</sup>)<sup>12</sup>) und Veresterung mit Diazomethan gewonnen, andererseits wurde das Gemisch von *cis*- und *trans*-Geraniumsäure-methylester (vgl. Figur 1 im experimentellen Teil) gas-chromatographisch an einer automatisierten Kolonne mit Programmsteuerung<sup>13</sup>)<sup>14</sup>) in seine Einzelkomponenten aufgetrennt.

<sup>11</sup>) K. BERNHAUER & R. FORSTER, J. prakt. Chem. [2] **147**, 199 (1937).

<sup>12</sup>) CH. A. VODOZ & H. SCHINZ, Helv. **33**, 1313 (1950).

<sup>13</sup>) E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, Helv. **40**, 2410 (1957); E. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, Helv. **41**, 275 (1958).

<sup>14</sup>) E. KOVÁTS, Helv. **41**, 1915 (1958).

<sup>15</sup>) Y.-R. NAVES, Helv. **31**, 1103 (1948); Y.-R. NAVES & P. ARDIZIO, Bull. Soc. chim. France **1950**, 1189.

<sup>16</sup>) Mitbearbeitet von F. KLÖTZLI, Diplomarbeit ETH, Sommersemester 1958.

1226 (s), 1190 (Schulter), 1146 (s), 1109 (m), 1060 (m), 1026 (w), 981 (w), 919 (w), 863 (m), 817 (m) und 728 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,51 H 9,92%

*trans- und cis-Geraniumsäure-methylester durch gas-chromatographische Auftrennung des Gemisches.* Das durch Silberoxydoxydation des handelsüblichen Citrals (Gemisch von *trans-* und *cis*-Citral) erhaltene Gemisch von *trans-* und *cis*-Geraniumsäure wurde mit ätherischem Diazomethan verestert. Dieses Produkt zeigte im analytischen Gas-chromatogramm ( $190^\circ$ , polare Kolonne; vgl. <sup>17)</sup>) das in Fig. 1 wiedergegebene Bild. Durch Ausplanimetrieren der Fläche unter der Kurve ergab sich die prozentuelle Zusammensetzung: Die leichtflüchtigste Komponente

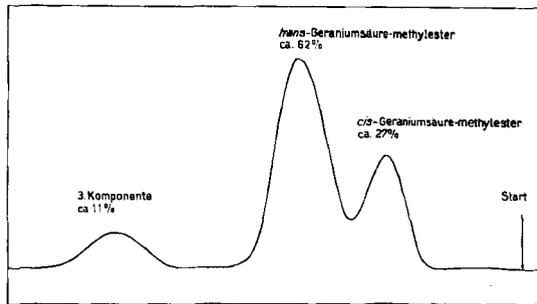
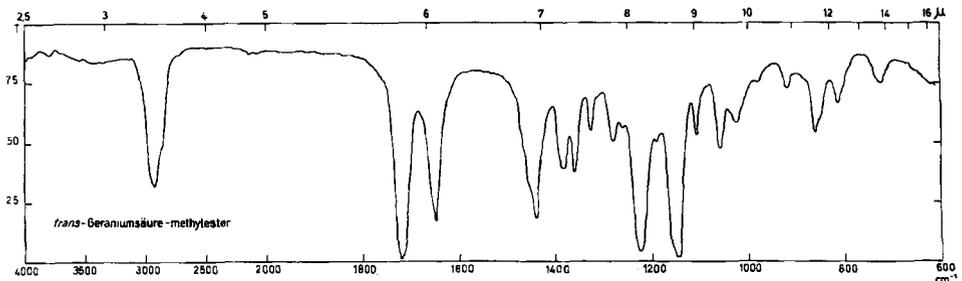


Fig. 1. Gas-chromatographische Trennung von *cis-* und *trans*-Geraniumsäure-methylester

(*cis*-Geraniumsäure-methylester) war zu ca. 27% im Gemisch vorhanden, die Hauptkomponente (*trans*-Geraniumsäure-methylester) zu ca. 62%, gefolgt von einer höher siedenden dritten Komponente mit einem Anteil von ca. 11%. Die präparative Auftrennung des Gemisches wurde in einer vollautomatischen gas-chromatographischen polaren Kolonne mit Programmsteuerung<sup>13)14)</sup> bei  $190^\circ$  durchgeführt. Man erhielt so, indem Zwischenfraktionen verworfen wurden, gas-chromatographisch reine Fraktionen von:

*trans-Geraniumsäure-methylester*: Sdp.  $105,5\text{--}106^\circ/10$  Torr,  $n_D^{19,5} = 1,4714$ , UV.-Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 219$  m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,16$ ). Retentionsindices (vgl. <sup>17)</sup>):  $I_{210}^{\text{ap}} = 1290$ ,  $I_{210}^{\text{p}} = 1572$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,13 H 9,70%



<sup>17)</sup> In der Folge wurden für analytische wie auch für präparative gas-chromatographische Arbeiten zwei verschiedene Kolonnen benutzt, nämlich 1. eine sog. «apolare Kolonne», deren stationäre Phase aus 40% Apiezon L auf Cellit bestand, und 2. eine «polare Kolonne» mit 40% Emulphor O auf Cellit. Für präparative Zwecke verwendeten wir reinen Stickstoff, für analytische Chromatogramme dagegen Helium als mobile Phase. Zur Charakterisierung der verschiedenen Fraktionen bewährten sich die von E. Kováts<sup>14)18)</sup> in die Literatur eingeführten Retentionsindices, für welche eine abgekürzte Schreibweise verwendet wurde: Es bedeutet z. B.  $I_{210}^{\text{ap}}$ : Retentionsindex, aufgenommen an der apolaren Kolonne bei  $210^\circ$ .

<sup>18)</sup> A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *Helv.* **42** (1959) (im Druck).

Das IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 2) erwies sich als identisch mit dem des *trans*-Geraniumsäure-methylesters, der durch Veresterung der *trans*-Geraniumsäure erhalten worden war.

*cis*-Geraniumsäure-methylester: Sdp. 97°/10 Torr,  $n_D^{19,5} = 1,4684$ , UV.-Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\max}$  217  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,05$ ). Retentionsindices:  $I_{210}^{ap} = 1243$ ,  $I_{210}^p = 1519$ . IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 3): Banden bei 1721 (s), 1650 (s), 1446 (s), 1380 (s), 1370 (Schulter), 1322 (m), 1278 (m),

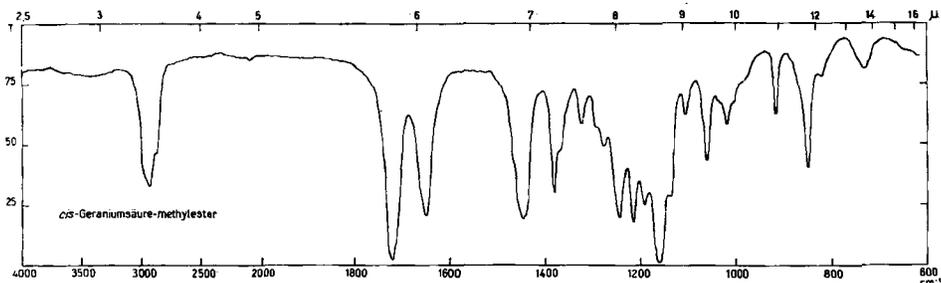
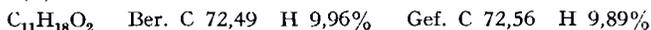
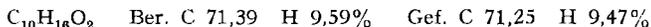


Fig. 2 und 3. IR.-Absorptionsspektren

1243 (s), 1215 (s), 1190 (s), 1160 (s), 1136 (Schulter), 1106 (w), 1062 (m), 1019 (m), 917 (m), 850 (s), 818 (w) und 730 (w)  $cm^{-1}$ .



*Cyclisation der trans-Geraniumsäure mit Jod.* Eine Lösung von 2,757 g *trans*-Geraniumsäure (16,4 Millimol) in 100 ml abs. Benzol wurde mit 4,175 g (16,4 Millimol) zweimal sublimiertem Jod versetzt und 1 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen, mit Äther versetzt und zur Entfernung des Jods mit einem Überschuss von 1-n. Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt. (Jodometrische Titrationen bei andern, unter gleichen Bedingungen durchgeführten Ansätzen ergaben, dass ca. 95% des zugesetzten Jods am Ende der Reaktion zurücktitriert werden konnten.) Die nun fast farblose ätherisch-benzolische Lösung wurde zweimal mit eiskalter, verdünnter Natronlauge extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt so als Neutralteil 65 mg gelbes Öl, welches Jod enthielt und nicht weiter untersucht wurde. Die den sauren Teil enthaltende wässrige Phase wurde mit verdünnter, eiskalter Phosphorsäure auf pH 3 angesäuert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt so 2,689 g kristallines Rohprodukt vom Smp. 74–82°. Dieses wurde bei tiefer Temperatur dreimal aus Hexan umkristallisiert und ergab 1,677 g (60% d. Th.) noch nicht ganz reine  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure vom Smp. 99,5–102°<sup>19</sup>). Zur Analyse wurde noch zweimal aus Hexan umkristallisiert und bei 0,02 Torr und 85° sublimiert. Smp. 103–104°; Misch-Smp. mit authentischer  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure ebenso. UV.-Absorptionsspektrum: Endabsorption bei 210  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,06$ ); UV.-Absorptionsspektrum des Vergleichsmaterials: Endabsorption bei 210  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,09$ ). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 3520 (w), 3000–ca.3360 (m, Schulter), 2700–2620 (Schulter), 1700 (s), 1476 (w), 1455 (m), 1410 (m), 1391 (w), 1370 (m), 1320 (m), 1295 (m), 1272 (w), 1255 (Schulter), 1238–1208 (m, breit), 1188 (m), 1138 (m), 1080 (w), 1036 (w), 938 (m), 878 (w), 862 (w) und 822 (w)  $cm^{-1}$ . Das Spektrum ist identisch mit dem des Vergleichsmaterials.

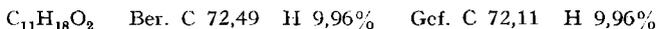


*Cyclisation von trans-Geraniumsäure-methylester mit Jod.* Eine Lösung von 6,245 g (24,6 Millimol) zweimal sublimiertem Jod in 100 ml abs. Benzol versetzte man mit 4,490 g (24,6 Millimol) *trans*-Geraniumsäure-methylester in 50 ml abs. Benzol. Das Gemisch wurde hierauf 1 Std. im Dunkeln unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann goss man auf Eis und extrahierte zuerst mit Wasser (pH dieses Wassers ca. 5). Darauf wurde das Jod mit 1-n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, wobei es sich herausstellte, dass bei der Reaktion praktisch kein Jod verbraucht worden war. Die nun fast farblose Lösung wurde mit Äther verdünnt, nochmals mit einem Überschuss von Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt, zur Extraktion eventuell gebildeter saurer Sub-

<sup>19</sup>) Ein Versuch, die in kleinerer Menge sehr wahrscheinlich vorhandene  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure aus den Mutterlaugen durch Kristallisation abzutrennen, blieb erfolglos.

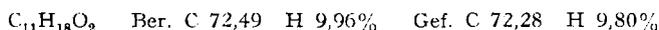
stanzen mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Öl, welches destilliert wurde. Man erhielt so 3,760 g (84%) gelbes Öl vom Sdp. 82–87°/10 Torr, welches sich bei der gas-chromatographischen Analyse als ein Gemisch von zwei Komponenten herausstellte. Durch präparative gas-chromatographische Trennung an einer polaren Kolonne bei 190° erhielt man:

$\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-methylester als Hauptkomponente (ca. 70% des Gemisches). Sdp. 82–83°/10 Torr,  $n_D^{24} = 1,4604$ . UV.-Absorptionsspektrum: Endabsorption bei 210  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,08$ ). Retentionsindices:  $I_{210}^{ap} = 1182$ ,  $I_{210}^p = 1426$ . IR.-Absorptionsspektrum: identisch mit dem des Vergleichsmaterials.



Vergleichsmaterial, erhalten durch Veresterung von  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure mit Diazomethan: Sdp. 82–84°/11 Torr,  $n_D^{19,6} = 1,4626$ , UV.-Absorptionsspektrum: Endabsorption bei 210  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,15$ ). IR.-Absorptionsspektrum: Banden u. a. bei 1736 (s), 1678 (w), 1456 (m), 1440 (m), 1394 (w), 1376 (m), 1349 (Schulter), 1330 (m), 1245 (m), 1212 (m), 1192 (m), 1155 (s), 1140 (s), 1083 (w), 1044 (m), 1022–1010 (w), 822 (w) und 762 (w)  $cm^{-1}$ . Retentionsindices:  $I_{210}^{ap} = 1186$ ,  $I_{210}^p = 1428$ .

$\beta$ -Cyclogeraniumsäure-methylester als Nebenkomponente (ca. 30%). Sdp. 90°/10 Torr,  $n_D^{23} = 1,4679$ , UV.-Absorptionsspektrum: Ohne Maximum von 260  $m\mu$  bis 210  $m\mu$  ansteigend;  $\log \epsilon_{240m\mu} = 3,00$ ;  $\log \epsilon_{210m\mu} = 3,47$ . Retentionsindices:  $I_{210}^{ap} = 1214$ ,  $I_{210}^p = 1473$ . IR.-Absorptionsspektrum: identisch mit dem des Vergleichsmaterials.



Vergleichsmaterial, aus  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure (Smp. 92°) durch Verestern mit Diazomethan und gas-chromatographische Reinigung erhalten: Sdp. 90–95°/10 Torr,  $n_D^{23} = 1,4670$ , UV.-Absorptionsspektrum: Ohne Maximum von 260  $m\mu$  bis 210  $m\mu$  ansteigend;  $\log \epsilon_{240m\mu} = 3,03$ ;  $\log \epsilon_{210m\mu} = 3,50$ . IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1721 (s), 1657 (w), 1462 (m), 1436 (s), 1383 (m), 1364 (m), 1296 (s), 1276 (s), 1236 (s), 1212–1195 (Schulter), 1128 (m), 1067 (s), 1036 (s), 975 (w), 940 (w), 872 (w), 815 (w) und 758 (m)  $cm^{-1}$ . Retentionsindices:  $I_{210}^{ap} = 1212$ ,  $I_{210}^p = 1478$ .

Verhalten des trans-Geraniumsäure-methylesters gegen Jodwasserstoff. – Ansatz 1. 2,53 g (13,9 Millimol) trans-Geraniumsäure-methylester wurden in 100 ml abs. Benzol gelöst, welches 0,5 Millimol jodfreien Jodwasserstoff enthielt. Dieses Gemisch erhitzte man im Dunkeln unter Stickstoff 1 Std. zum Sieden, wobei sich zum Schluss eine leichte Rotfärbung des ursprünglich farblosen Gemisches bemerkbar machte, die wohl von einer kleinen Menge Jod herrührte. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, mit Äther versetzt, und die ätherische Lösung zuerst mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Natriumthiosulfatlösung extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man durch Destillation 2,314 g gelbes Öl, Sdp. 105–109°/11 Torr,  $n_D^{20} = 1,4732$ . UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei 220  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,14$ ). IR.-Absorptionsspektrum: identisch mit dem des Ausgangsmaterials. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes an einer apolaren gas-chromatographischen Kolonne bei 210° ergab das Bild Fig. 4. Der Anteil von Komponente 1 betrug ca. 2%; nach dem Retentionsindex ( $I_{210}^{ap} = 1189$ ) zu schliessen, dürfte es sich um  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-methylester handeln. Die zweite Komponente ( $I_{210}^{ap} = 1238$ ) machte ungefähr 6% des Gemisches aus, während die Hauptkomponente 3 (ca. 92%) einen Retentionsindex  $I_{210}^{ap} = 1284$  aufwies und Ausgangsmaterial darstellte.

Die Untersuchung des Reaktionsgemisches an einer polaren Kolonne bei 210° bestätigte die obigen Ergebnisse: Die erhaltene Elutionskurve wies drei Maxima mit den folgenden Retentionsindices  $I_{210}^p$  auf: 1449, 1517 und 1573. Die dritte Komponente ( $I_{210}^p = 1573$ ) machte wieder über 90% des Gemisches aus und bestand aus Ausgangsmaterial.

Ansatz 2. 2,20 g (12,1 Millimol) trans-Geraniumsäure-methylester löste man in 100 ml abs. Benzol, welche 3,2 Millimol Jodwasserstoff enthielten, und erhitzte 1 Std. unter Stickstoff zum Sieden. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man bei der Destillation 1,98 g braunes Öl, Sdp. 102–109°/11 Torr,  $n_D^{22} = 1,4748$ , UV.-Absorptionsspektrum:  $\lambda_{max} 219 m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,03$ ). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1723 (s), 1652 (s), 1440 (s), 1388 (m), 1360 (m), 1327 (m), 1280 (m), 1225 (s), 1190 (Schulter), 1146 (s), 1109 (m), 1060 (m), 1025 (w), 920 (w), 860 (m),

817 (w) und 730 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Das Spektrum war dem des Ausgangsmaterials sehr ähnlich. Die gaschromatographische Untersuchung ( $210^\circ$ , apolare Kolonne) ergab das Bild von Fig. 5. Nach ihrem Retentionsindex ( $I_{210}^{\text{ap}} = 1185$ ) dürfte die leichtflüchtigste Komponente 1 aus  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-methylester bestehen (ca. 22% des Gemisches). Die Hauptkomponente 3 (ca. 77%,  $I_{210}^{\text{ap}} = 1281$ ) bestand wiederum aus Ausgangsmaterial. Ein weiteres analytisches Gaschromatogramm, ausgeführt bei  $210^\circ$  an einer polaren Kolonne, stützte die obigen Ergebnisse.

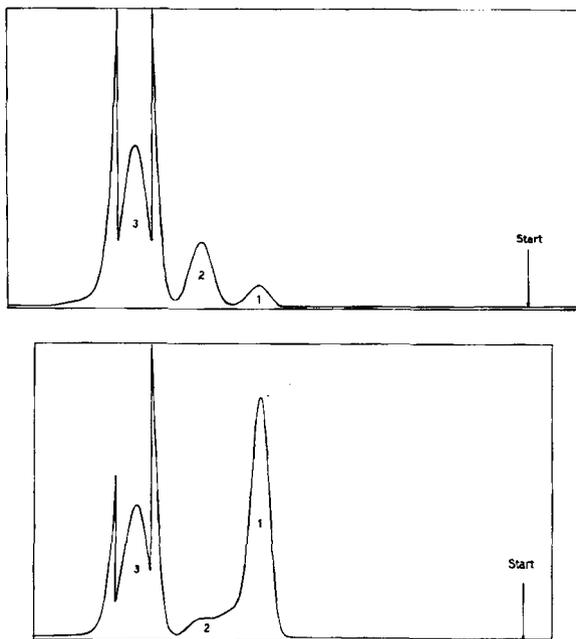


Fig. 4 u. 5. Gas-chromatographische Untersuchung von mit  $\text{HI}$  behandeltem *trans*-Geraniumsäure-methylester

Nach dem ersten Maximum der Elutionskurve mit dem Retentionsindex  $I_{210}^{\text{p}} = 1423$  (ca. 26% des Gemisches), das dem  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-methylester zuzuschreiben war, folgte eine Nebenkomponente 2 mit Retentionsindex  $I_{210}^{\text{p}} = 1470$  (ca. 2%). Die Hauptkomponente 3 – *trans*-Geraniumsäure-methylester – kam am Schluss mit Retentionsindex  $I_{210}^{\text{p}} = 1565$  (ca. 72%).

Wir danken den Herren Dr. E. Kováts und A. WEHLI für die Bestimmung der Retentionsindices. – Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. MANSER) ausgeführt. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in Äthanol auf einem BECKMAN-Spektrographen aufgenommen. Die IR.-Absorptionsspektren der flüssigen Verbindungen wurden ohne Lösungsmittel, die der kristallinen Körper in Chloroform gelöst, auf einem PERKIN-ELMER-A-21-Apparat mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Smp. sind korrigiert und im offenen Röhrchen bestimmt. Die Sdp. sind unkorrigiert.

#### SUMMARY

A new cyclization of *trans*-geranic acid and its methyl ester by iodine in benzene is described.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich