

Zusammenfassung.

Der Wasserstoff am C-Atom 10 der pentacyclischen Triterpene der β -Amyrin-Oleanolsäure-, der Lupeol- und der Heterolupeol-Gruppe liegt in anti-Stellung zur Methyl-Gruppe am C-Atom 5. Demnach besitzen die Ringverknüpfungsstellen 5, 6 und 10 dieser Triterpene (XIV) die gleiche Struktur und Konfiguration wie die Ringverknüpfungsstellen 10,5 und 9 des Cholestans (XV).

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

**140. Reduktion von Dihydro-cyclogeraniumsäure
zu Dihydro-cyclogeraniol bzw. Dihydro-cyclocitral und
Darstellung von cis-Dihydro-jonon**

von P. Bächli¹⁾ und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

A. Cis- und trans-Dihydro-cyclogeraniol.

Von der Dihydro-cyclogeraniumsäure sind beide diastereomeren Formen bekannt. O. Wallach²⁾ erhielt bei der Hydrierung von α -Cyclogeraniumsäure in Gegenwart von Palladiumkatalysator eine Dihydro-säure vom Smp. 82–83°, in welcher die trans-Form vorlag. B. Shive, J. Horeczy, G. Wash & H. Lochte³⁾ stellten durch Hydrierung in Eisessiglösung mit Platinoxid die cis-Säure vom Smp. 74–75° dar. Sie zeigten ferner, dass diese Verbindung beim Erhitzen mit Mineralsäuren und beim Kochen mit Thionylchlorid in die trans-Form übergeht.

Wir haben cis-Dihydrogeraniumsäure (I) auf gleiche Art wie die amerikanischen Autoren hergestellt und daraus durch Umsetzen mit Thionylchlorid und Verseifung des entstandenen Säurechlorids das trans-Isomere (II) gewonnen. Die beiden Säuren wurden mit Diazomethan in ihre Methylester übergeführt und diese mit LiAlH₄ zu den Alkoholen reduziert⁴⁾. Auf diese Weise erhielt man die reinen diastereomeren Dihydro-cyclogeraniole. Das Allophanat der cis-Form (III) schmolz bei 159°, das der trans-Form (IV) bei 143–143,5°.

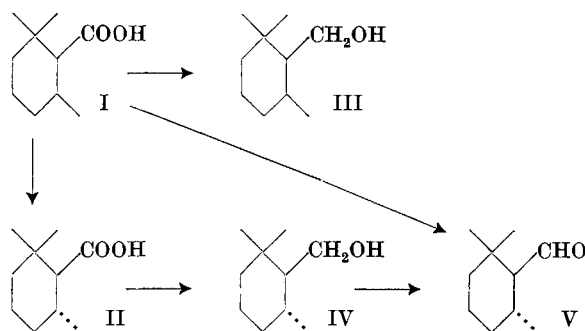
¹⁾ Vgl. Diss. P. Bächli, E.T.H., 1950 im Druck erschienen.

²⁾ A. **418**, 57 (1919).

³⁾ Am. Soc. **64**, 385 (1942).

⁴⁾ Die Reduktion gelingt in diesem Fall besser mit den Estern als mit den freien Säuren, vgl. die Darstellung des ähnlich gebauten Bicyclo-farnesols, A. Caliezi & H. Schinz, Helv. **32**, 2556 (1949).

L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel¹⁾ beschrieben früher ein Dihydro-cyclogeraniol, das sie durch Hydrieren von α -Cyclogeraniol in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid gewonnen hatten. Das entsprechende Allophanat vom Smp. 144,5–145,5° zeigte



nun bei der Mischprobe mit demjenigen unseres trans-Dihydro-cyclogeraniols (Smp. 143–143,5°) eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes, während mit dem Derivat der cis-Verbindung (Smp. 159°) ein in der Mitte liegender Schmelzpunkt beobachtet wurde. Man darf also annehmen, dass das Präparat der genannten Autoren aus einem Gemisch der beiden Diastereomeren mit vorherrschender cis-Form bestanden hatte²⁾³⁾.

B. Trans-Dihydro-cyclocitral.

Dihydro-cyclocitral — teils in trans-Form, teils als Gemisch der beiden Diastereomeren — wurde bisher durch Hydrieren von β -Cyclocitral⁴⁾ oder durch Oxydation von Dihydro-cyclogeraniol⁵⁾ gewonnen. Wir haben eine dritte Methode untersucht: die Reduktion der Dihydro-cyclogeraniumsäure nach K. W. Rosenmund⁶⁾. Da das durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Dihydro-cyclogeraniumsäure (cis oder trans) erhaltene Säurechlorid immer trans-Form besitzt, erhält man bei der Reduktion den trans-Aldehyd V. Die Reaktion wurde in schwach siedender Toluollösung unter Verwendung von Palladium-Calciumcarbonat als Katalysator, ohne Zusatz eines Inhibitors, ausgeführt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 60 und 70%. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von V schmolz bei 167,5–168,5°. Bei der

¹⁾ Helv. **34**, 265 (1951).

²⁾ In Übereinstimmung mit der Darstellungsweise: bei Hydrierung mit PtO₂ in saurer Lösung bildet sich hauptsächlich das cis-Isomere.

³⁾ H. Barbier, Helv. **23**, 529 (1940), gibt ein Allophanat von Dihydro-cyclogeraniol vom Smp. 172° an.

⁴⁾ A. Skita, B. **42**, 1635 (1909); V. Prelog & H. Frick, Helv. **31**, 417 (1948).

⁵⁾ Oxydation mit K₂Cr₂O₇, H. Barbier, l. c. Oxydation des Aluminats durch Austausch mit Anisaldehyd, A. Lauchenauer & H. Schinz, Helv. **32**, 1265 (1940).

⁶⁾ B. **51**, 585 (1918); K. W. Rosenmund & F. Zetsche, B. **54**, 425 (1921).

Kondensation des Aldehydes mit Aceton erhielt man das bekannte trans-Dihydro-jonon¹⁾.

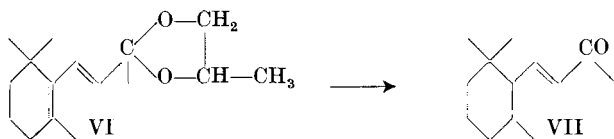
Zur Kontrolle wurde das trans-Dihydro-cyclogeraniol (IV) nach der Methode von A. Lauchenauer & H. Schinz²⁾ oxydiert, wobei man den gleichen Aldehyd V erhielt.

Das früher von L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel³⁾ beschriebene Dihydro-cyclocitral (Semicarbazon Smp. 199—201°) bestand dagegen, wie das dafür als Ausgangsmaterial dienende Dihydro-cyclogeraniol, aus einem cis-reichen Gemisch der beiden diastereomeren Formen.

C. Cis-Dihydro-jonon.

Das cis-Dihydro-jonon (VII) wurde bisher noch nie rein dargestellt, dagegen beschrieben Y. R. Naves & P. Ardizio⁴⁾ einige Derivate dieser Verbindung. Sie hydrierten β -Jonon in Anwesenheit von Raney-Nickel. Das als Hauptprodukt entstehende Dihydro- β -jonon wurde als Semicarbazon abgetrennt. Aus den Mutterlaugen konnten sie das Semicarbazon von cis-Dihydro-jonon isolieren. Sie bereiteten ferner das Phenylsemicarbazon und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Da die Kondensation von cis-Dihydro-cyclocitral mit Aceton trans-Dihydro-jonon geliefert hatte und ein Versuch zur Gewinnung von cis-Dihydro-jonon aus cis-Tetrahydro-jonon misslungen war⁵⁾, suchten wir einen neuen Weg, zu dieser Verbindung zu gelangen. Durch Überführen der Jonone in cyclische Acetale sollte der aktivierende Einfluss der Ketogruppe auf die Doppelbindung der Seitenkette ausgeschaltet werden und infolgedessen bei partieller Hydrierung mit Raney-Nickel eher Absättigung der Doppelbindung im Ring erfolgen. Diese Überlegung führte beim α -Jonon nicht zum Ziel; nach Hydrolyse des Reaktionsproduktes erhielt man ausschliesslich Dihydro- α -jonon. Dagegen lieferte β -Jonon-propylenketal (VI) ein Gemisch von Substanzen, aus dem nach Hydrolyse des Acetalrestes mit ätherischer Salzsäure eine beträchtliche Menge cis-Dihydro-jonon (VII) gewonnen werden konnte.



¹⁾ V. Prelog & H. Frick, l. c.; L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel, l. c.

²⁾ L. c.

³⁾ L. c., im theor. Teil dieser Abhandlung, S. 266, unterste Zeile im Text lies: „Smp. 199—201°“ statt „Smp. 206°“.

⁴⁾ Helv. **32**, 206 (1949).

⁵⁾ L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel, l. c.

Die Abtrennung von VII aus dem Reaktionsprodukt geschah durch fraktionierte Hydrolyse der Verbindung der Ketone mit *Girard*-Reagens P in abgestuft sauren Lösungen¹⁾. Es bildeten sich übrigens nicht immer die gleichen Gemische. Bei einem kleinen Ansatz entstand z. B. — nach Hydrolyse des Acetals — ein solches mit höherem Gehalt an cis-Dihydro-jonon, welches in diesem Fall ohne Behandlung mit *Girard*-Reagens direkt über das Semicarbazon abgetrennt werden konnte.

Das cis-Dihydro-jonon wurde durch das Semicarbazon Smp. 180—181°, das Phenylsemicarbazon Smp. 177—178° und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 176—177° charakterisiert²⁾. Das über das Phenylsemicarbazon gereinigte, süßlich riechende Keton erstarrte in der Kälte und zeigte nach Umkristallisieren den Smp. 32—33°.

Die Hydrierung des β -Jonon-ketals verläuft nicht einheitlich. Neben cis-Dihydro-jonon konnte kein Dihydro- β -jonon, wohl aber Dihydro- α -jonon gefasst werden. Da man zur Acetalisierung reines β -Jonon verwendet hatte und anderseits gezeigt werden konnte, dass weder bei der Ketalisierung noch bei der Hydrolyse des Ketals Isomerisierung eintritt, und dass ferner bei Behandlung von freiem β -Jonon mit *Raney*-Nickel und Wasserstoff keine nachweisbaren Mengen Dihydro- α -jonon entstehen³⁾, muss man annehmen, dass nur am Ketal unter diesen Versuchsbedingungen Wanderung der Doppelbindung eintritt. Die Entstehung von trans-Dihydro-jonon wurde bei keinem Ansatz beobachtet.

Mit Natrium in siedendem Äthanol konnte β -Jonon-ketal nicht hydriert werden; man erhielt das Ausgangsmaterial zurück.

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

Experimenteller Teil⁴⁾⁵⁾.

Cis-Dihydro-cyclogeraniol (III).

α -Cyclogeraniumsäure. Die Geraniumsäure wurde durch Oxydation von Citral mit Ag_2O nach *K. Bernhauer & R. Forster*⁶⁾ gewonnen. Zur Cyclisation wurden 54,3 g Geraniumsäure unter Umrühren in eine Mischung von 81 g 100-proz. Ameisensäure und 9 g konz. H_2SO_4 eingetropft. Die Temperatur hielt man unter 5°. Nach einigen Stunden kristallisierte die Cyclosäure aus. Sie wurde 1mal aus wässrigem CH_3OH umkristallisiert. Smp. 101—102°.

Cis-Dihydro-cyclogeraniumsäure (I). Die erhaltene α -Cyclogeraniumsäure wurde in Eisessiglösung in Gegenwart von 0,11 g PtO_2 hydriert. Nach Abtrennung des Katalysators versetzte man das Gemisch mit Wasser und liess die Substanz bei 0° aus-

¹⁾ *T. Reichstein*, *Helv.* **19**, 1108 (1936).

²⁾ *Y. R. Naves & P. Ardizio*, l. c., geben folgende Smp. (korrigiert) an: Semicarbazon 184—185°, Phenylsemicarbazon 175—176°, Dinitrophenylhydrazon 177—178°.

³⁾ *Y. R. Naves & P. Ardizio*, l. c., sowie durch eigene Versuche bestätigt.

⁴⁾ Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

⁵⁾ Teilweise mitbearbeitet von *Frl. P. Miglioretto* (Diplomarbeit 1950).

⁶⁾ *J. pr. [2]* **147**, 199 (1936); vgl. *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, *Helv.* **33**, 1319 (1950).

kristallisieren. Erhalten 40,2 g gesättigte Säure I, entspr. 66%. Nach 1maligem Umkristallisieren aus CH_3OH lag der Smp. bei 71—72°.

Reduktion zum Alkohol. Die Säure I (Smp. 71—72°) wurde mit Diazomethan in den Methylester übergeführt. Sdp.₁₂ = 85—87°. 1,78 g des Esters wurden mit 50 cm³ abs. Äther verdünnt und diese Lösung unter kräftigem Rühren zu 2 g pulverisiertem LiAlH_4 in 100 cm³ abs. Äther getropft. Zuletzt wurde das Gemisch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man erhielt bei der Aufarbeitung neben einem Vorlauf, der noch etwas unveränderten Ester enthielt, 0,8 g cis-Dihydro-cyclo-geraniol (III) vom Sdp.₁₁ = 100—102°; $d_4^{20} = 0,9267$; $n_D^{20} = 1,4746$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ 47,70; gef. 47,44.

Das *Allophanat* schmolz scharf bei 159° (aus Methanol).

3,864 mg Subst. gaben 8,357 mg CO_2 und 3,101 mg H_2O

2,850 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N_2 (22°; 731 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 59,48 H 9,15 N 11,56%

Gef. „ 59,30 „ 9,03 „ 11,64%

Das Präparat zeigte in Mischung mit dem Dihydro-cyclogeranyl-allophanat (Smp. 144,5—145,5°) von *L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel*¹⁾ den Smp. 151—152°.

Trans-Dihydro-cyclogeraniol (IV).

Trans-Dihydro-cyclogeraniumsäure (II). 2 g cis-Dihydro-cyclogeraniumsäure (I) wurden mit 5 g SOCl_2 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Bei der Destillation erhielt man 1,98 g Säurechlorid (trans) vom Sdp.₁₁ = 89—91°. Dieses wurde durch gelindes Erwärmen mit überschüssiger wässriger NaOH verseift. Man erhielt 1,65 g Säure vom Smp. 73—78°. Durch Umkristallisieren aus Eisessig-Wasser stieg der Smp. auf 81°. Das Präparat gab mit der cis-Säure vom Smp. 71—72° den Misch-Smp. 41—45°.

Reduktion zum Alkohol IV. Der Methylester von II lieferte bei der Reduktion mit LiAlH_4 den Alkohol IV in 76% Ausbeute. $d_4^{20} = 0,9192$; $n_D^{20} = 1,4705$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ 47,70; gef. 47,48.

Allophanat Smp. 143—143,5° (aus CH_3OH). Es gab sowohl mit dem Allophansäure-ester des cis-Alkohols, wie auch mit dem Präparat von *Colombi, Bosshard, Schinz & Seidel* (Smp. 144,5—145,5°) eine deutliche Smp.-Erniedrigung.

3,752 mg Subst. gaben 8,180 mg CO_2 und 3,073 mg H_2O

2,930 mg Subst. gaben 0,304 cm³ N_2 (22°; 731 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 59,48 H 9,15 N 11,56%

Gef. „ 59,50 „ 9,16 „ 11,55%

Trans-Dihydro-cyclocitral (V) (durch Reduktion).

Zur Reduktion nach *Rosenmund*²⁾ benutzt man ein zylindrisches Reaktionsgefäß³⁾, in welches von unten der H_2 durch eine gebogene Röhre einströmt. Im untersten Teil des Gefäßes ist eine Glassinterplatte angebracht, welche den H_2 fein verteilt. Das Gefäß ist mit einem eingeschliffenen Rückflusskühler versehen und trägt einen weiteren Schliffstutzen, von dem aus durch ein aufgesetztes Rohr Lösungsmittel abdestilliert werden kann, der aber während der Reaktion durch einen Glasstopfen verschlossen wird.

Man brachte 50 cm³ trockenes, katalytisch reines Toluol in das Reaktionsgefäß und liess einen mit konz. H_2SO_4 getrockneten H_2 -Strom durch die Sinterplatte einströmen. Um alles Wasser aus der Apparatur zu vertreiben, wurden einige cm³ Toluol durch das zu diesem Zweck aufgesetzte Rohr abdestilliert. Darauf entfernte man das Rohr und gab 1 g 5-proz. Pd-CaCO_3 , sowie 5,37 g Säurechlorid in wenig Toluol in das Gefäß. Hierauf wurde der Stutzen mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen und die Apparatur in

¹⁾ *Helv.* **34**, 270 (1951).

²⁾ *B.* **51**, 585 (1918); **54**, 425 (1921).

³⁾ Vgl. die Skizze in der Diss. *P. Bächli*, S. 59; vgl. auch eine von *L. Ruzicka & H. Schellenberg* beschriebene Apparatur, *Helv.* **20**, 1554 (1937).

einem Ölbad auf 130–135° erhitzt. Den H_2 liess man so rasch einströmen, dass der Katalysator im Reaktionsgefäss fein verteilt blieb. Der durch den Kühler entweichende HCl wurde in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen. Durch Titration mit NaOH verfolgte man das Fortschreiten der Reaktion.

Nach 7 Stunden kam die HCl-Entwicklung zum Stillstand. Zur Neutralisation waren 77% der theoretischen Menge NaOH nötig. Die Aufarbeitung ergab 2,57 g Dihydro-cyclocitral (60%). Sdp.₁₁ = 74–76°. Geruch campherartig. d_4^{20} = 0,9087; n_D^{20} = 1,4563; M_D ber. für $C_{10}H_{18}O$ 46,19; gef. 46,17.

Bei einem kleinern Ansatz wurde das Ölbad nur auf 110–120° erhitzt und 70% Ausbeute an Aldehyd erhalten.

2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 167,5–168,5° (aus $CHCl_3$ – C_2H_5OH). Goldgelbe Blättchen, die das Lösungsmittel hartnäckig zurückhalten. Genaue Analysenwerte wurden erst nach 48stündigem Trocknen bei 120° am Hochvakuum erhalten.

3,794 mg Subst. gaben 8,000 mg CO_2 und 2,223 mg H_2O

2,572 mg Subst. gaben 0,384 cm³ N_2 (17°; 721 mm)

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ Ber. C 57,47 H 6,63 N 16,76%

Gef. „ 57,55 „ 6,56 „ 16,68%

Trans-Dihydro-cyclocitral (V) (durch Oxydation).

4,5 g trans-Dihydro-cyclogeraniol (IV) wurden nach A. Lauchenauer & H. Schinz¹⁾ mit Al-isopropylat umgesetzt und mit Anisaldehyd oxydiert. Die Destillation ergab 2,37 g reines trans-Dihydro-cyclocitral (V) vom Sdp.₁₁ = 75–77°; n_D^{20} = 1,4563.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte Smp. 167,5–168,5° und war identisch mit demjenigen des Aldehyds von der Reduktion nach Rosenmund.

Trans-Dihydro-jonon.

3,28 g trans-Dihydro-cyclocitral (V) (von der Reduktion nach Rosenmund) wurden mit Aceton nach V. Prelog & H. Frick²⁾ kondensiert. Man erhielt 1,78 g noch unreines trans-Dihydro-jonon und 0,47 g aldehydhaltigen Vorlauf.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 162°. Es war identisch mit einem früher von uns erhaltenen Kontrollpräparat³⁾.

β -Jonon-propylenketal (VI).

β -Jonon. Dieses wurde durch Cyclisation von Pseudojonon mit 93-proz. H_2SO_4 hergestellt und über das Semicarbazon gereinigt. d_4^{20} = 0,9462; n_D^{20} = 1,5198; M_D ber. für $C_{13}H_{20}O$ [2] 59,11; gef. 61,76 EM_D = + 2,65. UV.-Spektrum: λ_{max} = 295 m μ , log ϵ = 3,96.

Acetalisierung. 29,9 g Keton wurden mit 18 g Propan-1,2-diol (1,5 Mol.) und 0,1 g p-Toluolsulfosäure in 80 cm³ Benzol nach der Methode von E. J. Salmi⁴⁾ acetalisiert. Dauer 9 Stunden. Nach dem Verdünnen mit Äther wurde das Produkt mit Wasser und $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Die Ätherlösung trocknete man mit $CaCl_2$. Man erhielt 33 g Ketal vom Sdp._{0,08} = 80–88°. Bewegliche, schwach gelbe Flüssigkeit ohne Jonongeruch. Eine Mittelfraktion zeigte: d_4^{20} = 0,9571; n_D^{20} = 1,4856; M_D ber. für $C_{16}H_{26}O_2$ [2] 74,04; gef. 75,06; EM_D = + 1,02.

3,905 mg Subst. gaben 10,966 mg CO_2 und 3,586 mg H_2O

$C_{16}H_{26}O_2$ Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,64 H 10,28%

UV.-Spektrum: λ_{max} = 238 m μ , log ϵ = 3,96.

Hydrolyse des Ketals. 2,8 g Ketal VI wurden mit 20 cm³ Äther, 3 cm³ konz. HCl und 3 cm³ CH_3OH 20 Stunden geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde mehr Äther zugesetzt,

¹⁾ Helv. **32**, 1271 (1949).

²⁾ Helv. **31**, 420 (1948).

³⁾ L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel, Helv. **34**, 270 (1951).

⁴⁾ B. **71**, 1803 (1938); vgl. auch M. Kühn, J. pr. [2] **156**, 103 (1940).

Glykol und HCl mit Wasser und NaHCO_3 ausgewaschen. Die Destillation ergab 1,94 g β -Jonon (90%). $d_4^{20} = 0,9468$; $n_D^{20} = 1,5195$.

Partielle Hydrierung des Ketals VI. 18,8 g Ketal VI in 80 cm³ Feinsprit wurden unter Verwendung von *Raney*-Nickel (aus 10 g Legierung) hydriert. Die H_2 -Aufnahme erfolgte anfänglich sehr rasch, nahm aber bald stark ab. In 21 Stunden wurden 1,03 Mol. absorbiert. Man erhielt 18 g (95,5%) Dihydroprodukt vom Sdp._{0,06} = 80–82°. Eine Mittelfraktion (Hauptmenge) zeigte: $d_4^{20} = 0,9406$; $n_D^{20} = 1,4695$; M_D ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ $\overline{1}$ 74,51; gef. 74,82.

3,556 mg Subst. gaben 9,907 mg CO_2 und 3,582 mg H_2O
 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,03 H 11,27%

Cis-Dihydro-jonon (VII).

17,9 g Dihydro-ketal wurden, wie bei VI beschrieben, mit ätherischer HCl bei Zimmertemperatur gespalten. Man erhielt 13,6 g Keton (98%) vom Sdp._{0,04} = 71–73°. $d_4^{20} = 0,9187$; $n_D^{20} = 1,4817$; M_D ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ $\overline{1}$ 59,58; gef. 60,27.

3,647 mg Subst. gaben 10,734 mg CO_2 und 3,716 mg H_2O
 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,33 H 11,40%

Da bei diesem Versuch das cis-Dihydro-jonon nicht direkt über das Semicarbazon gewonnen werden konnte (vgl. weiter unten), erfolgte die Trennung durch fraktionierte Hydrolyse der *Girard*-Verbindung. 17,6 g Keton wurden mit 20,4 g *Girard*-Reagens P in 140 cm³ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 9:1 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde nach Erkalten in 1 Liter Eiswasser gegossen, das 90% der zur Neutralisation der CH_3COOH nötigen Menge NaOH enthielt. Bei pH 7 zog man die nicht in Reaktion getretenen Anteile mit Äther aus. Darauf brachte man die wässrige Lösung mit 8 cm³ CH_3COOH auf pH 5–5,5 (Universal-Indikatorpapier CB), liess 3 Stunden stehen und nahm das ausgefallene Keton in Äther auf (Fraktion „A“, 8,85 g). Durch Zusatz von HCl (kongosauer) wurde der noch verbliebene Anteil der *Girard*-Verbindung gespalten (Fraktion „B“, 6,80 g).

Phenylsemicarbazon. Fraktion „B“ wurde ins Phenylsemicarbazon übergeführt und dieses 1mal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 7,04 g (61%) vom Smp. 176–177°, 2,1 g vom Smp. 168° und eine geringe Menge vom Smp. 162°. Ein Teil des höchst schmelzenden Präparates wurde zur Analyse bis zum konstanten Smp. 177–178° umkristallisiert.

3,870 mg Subst. gaben 10,402 mg CO_2 und 3,099 mg H_2O
 3,705 mg Subst. gaben 0,445 cm³ N_2 (22°, 715 mm)
 $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ON}_3$ Ber. C 73,35 H 8,93 N 12,83%
 Gef. „ 73,35 „ 8,96 „ 13,08%

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Dieses kristallisiert aus CHCl_3 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in tiefroten, feinen Blättchen vom Smp. 176–177°.

3,688 mg Subst. gaben 8,194 mg CO_2 und 2,250 mg H_2O
 2,250 mg Subst. gaben 0,299 cm³ N_2 (22°, 737 mm)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 60,94 H 7,00 N 14,96%
 Gef. „ 60,63 „ 6,82 „ 14,91%

Das UV.-Spektrum zeigte bei 383 μ ein breites Maximum ($\log \epsilon = 4,48$) und ein niedrigeres bei 251 μ ($\log \epsilon = 4,25$).

Semicarbazon. Bei einem kleinern Vorversuch entstand bei der Hydrierung von Ketal VI ein grösserer Prozentsatz an α,β -ungesättigtem Keton. Das aus dem Acetal regenerierte Ketongemisch wurde ohne Behandlung mit *Girard*-Reagens ins Semicarbazon übergeführt. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther konnte als Spitzenfraktion das Derivat des cis-Dihydro-jonons erhalten werden. Smp. 180–181°.

3,790 mg Subst. gaben 9,293 mg CO_2 und 3,347 mg H_2O
 3,155 mg Subst. gaben 0,474 cm³ N_2 (21°, 730 mm)
 $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ Ber. C 66,89 H 10,03 N 16,72%
 Gef. „ 66,91 „ 9,88 „ 16,75%

Das UV.-Spektrum zeigte das für Semicarbazone von α,β -ungesättigten Ketonen typische Maximum bei 262 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,46$).

Reines Keton VII. 2,8 g Phenylsemicarbazon vom Smp. 176–177°, 100 cm^3 Petroläther, 40 cm^3 25-proz. H_2SO_4 und 10 cm^3 CH_3OH wurden zusammengegeben und während 30 Stunden geschüttelt. Nach Abtrennung der Säure wurde die Petrolätherschicht mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Die Destillation ergab 1,31 g reines cis-Dihydro-jonon vom Sdp._{0,12} = 72–74°. Jonongeruch mit süßlicher Nuance. $d_4^{20} = 0,9153$; $n_D^{20} = 1,4864$; M_D ber. für $C_{13}H_{22}O$ $\overline{1}$ 59,58; gef. 60,99; $EM_D = +1,41$.

3,570 mg Subst. gaben 10,510 mg CO_2 und 3,640 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O$ Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,34 H 11,41%

UV.-Spektrum: Scharfes Maximum bei 231 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,15$).

Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte wurde das Keton fest. Smp. 24°, nach 3maligem Umkristallisieren aus tiefsiedendem Petroläther 32–33°.

Untersuchung der Nebenprodukte von der Herstellung des cis-Dihydro-jonons (VII).

Mit dem Keton „A“ (vgl. weiter oben) wurde die Auftrennung durch fraktionierte Hydrolyse der *Girard*-Verbindung wiederholt. Diesmal ließ man die essigsäure Lösung (pH 5–5,5) vor dem Ausäthern nur 30 Minuten stehen. Die durch Spalten mit HCl erhaltene zweite Fraktion ergab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das nur wenig von dem roten, dem Keton VII (α,β -ungesättigt) entsprechenden Produkt enthielt.

Versuche, aus „A“ Dihydro- β -jonon als Semicarbazon zu isolieren, schlugen fehl. Es wurde ein Derivat vom Smp. 155,5–157° erhalten, das in Mischung mit einem bei 155 bis 156,5° schmelzenden Präparat von Dihydro- α -jonon-semicarbazon¹⁾ keine Depression zeigte. Auch das Dinitrophenylhydrazon (Smp. 98–100°) war identisch mit einem Vergleichspräparat (Smp. 100–101°) aus Dihydro- α -jonon. Aus den Mutterlaugen wurden nur noch unscharf schmelzende Anteile gewonnen.

α -Jonon-propylenketal.

Aus 20 g α -Jonon ($n_D^{20} = 1,4982$) erhielt man 24,2 g Propylenketal (93%) vom Sdp._{0,02} = 76–79°; $d_4^{20} = 0,9480$; $n_D^{20} = 1,4760$; M_D ber. für $C_{16}H_{26}O_2$ $\overline{2}$ 74,04; gef. 74,49.

4,093 mg Subst. gaben 11,534 mg CO_2 und 3,897 mg H_2O

$C_{16}H_{26}O_2$ Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,90 H 10,65%

Hydrierung. 5,2 g Ketal wurden in Feinsprit in Gegenwart von *Raney*-Nickel hydriert. In 18 Stunden wurde 1 Mol. H_2 aufgenommen. Man erhielt bei der Destillation 4,95 g (93%) Dihydroverbindung vom Sdp._{0,04} = 74–77°. Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit. $d_4^{20} = 0,9423$; $n_D^{20} = 1,4685$; M_D ber. für $C_{16}H_{28}O_2$ $\overline{1}$ 74,51; gef. 74,52.

3,868 mg Subst. gaben 10,810 mg CO_2 und 3,844 mg H_2O

$C_{16}H_{28}O_2$ Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,27 H 11,12%

Hydrolyse des Ketals. Das hydrierte Ketal wurde mit ätherischer HCl gespalten. Das erhaltene Keton zeigte Sdp._{0,15} = 68–70°. Daraus erhielt man das Semicarbazon von Dihydro- α -jonon, Smp. 164,5–165,5°, sowie das Dinitrophenylhydrazon Smp. 101,5 bis 102,5° in guter Ausbeute.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

¹⁾ Gewonnen aus der Mutterlauge des Präparates vom Smp. 164,5–165,5°; vgl. weiter unten, Hydrierung von α -Jonon-propylenketal.

Zusammenfassung.

A. Cis- und trans-Dihydro-cyclogeraniol wurden aus den entsprechenden Dihydro-cyclogeraniumsäureestern durch Reduktion mit LiAlH_4 hergestellt.

B. Trans-Dihydro-cyclocitral wurde aus trans-Dihydro-cyclogeraniumsäurechlorid durch Reduktion nach *Rosenmund*, sowie durch Oxydation von trans-Dihydro-cyclogeraniol nach *Lauchenauer & Schinz* gewonnen.

C. Das bisher nur in Form von Derivaten bekannte, im Kern gesättigte cis-Dihydro-jonon konnte durch partielle Hydrierung von β -Jonon-propylenketal erhalten werden.

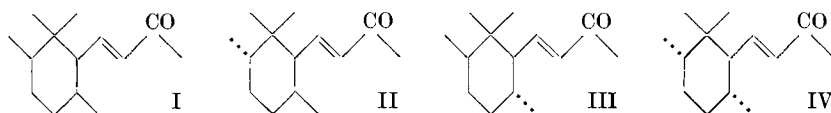
Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

141. Über zwei stereoisomere, im Ring gesättigte (\pm)-Dihydro-irone

von P. Bächli¹⁾ und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

Im Ring gesättigte Dihydro-irone — es sind die Formen I, II, III und IV möglich, wenn man von der cis-trans-Isomerie an der Doppelbindung absieht — wurden bisher keine beschrieben.



Dagegen kennt man beim Jonon die zwei möglichen kernhydrierten Dihydroverbindungen. Die trans-Form kann leicht aus Dihydro-cyclocitral gewonnen werden. Dabei ist es gleichgültig, welcher der beiden stereoisomeren Aldehyde verwendet wird, da bei der Kondensation mit Aceton unter dem Einfluss des basischen Katalysators Umlagerung der cis- in die trans-Form stattfindet²⁾. Das cis-Dihydro-jonon wird durch partielle Hydrierung von β -Jononketal erhalten³⁾.

Damit ist auch der Weg zur Herstellung von trans-(2,3) und von cis-(2,3)-Dihydro-iron gegeben.

¹⁾ Vgl. Diss. P. Bächli, ETH. 1950.

²⁾ Aus trans-Aldehyd vgl. V. Prelog & H. Frick, Helv. **31**, 419 (1948); aus einem cis-reichen Gemisch vgl. L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel, Helv. **34**, 265 (1951).

³⁾ Vgl. die vorangehende Mitteilung von P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1160 (1951).