

## Zusammenfassung.

A. Cis- und trans-Dihydro-cyclogeraniol wurden aus den entsprechenden Dihydro-cyclogeraniumsäureestern durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  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  $\beta$ -Jonon-propylenketal erhalten werden.

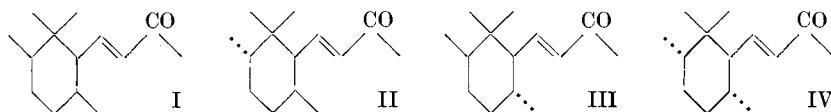
Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

**141. Über zwei stereoisomere, im Ring gesättigte  
( $\pm$ )-Dihydro-ironen**

von P. Bächli<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

Im Ring gesättigte Dihydro-ironen — 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 Dihydrocyclocitral 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 stattfindet<sup>2)</sup>. Das cis-Dihydro-jonon wird durch partielle Hydrierung von  $\beta$ -Jononketal erhalten<sup>3)</sup>.

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

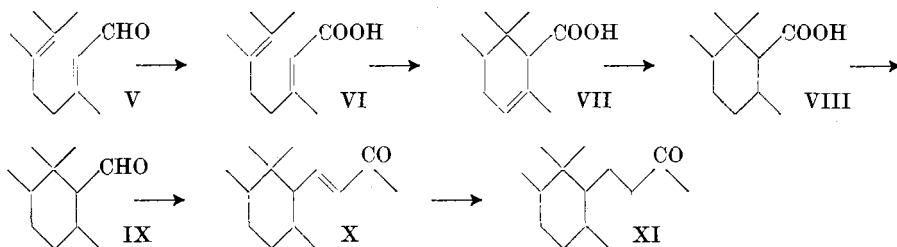
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. P. Bächli, ETH. 1950.

<sup>2)</sup> 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).

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

## A. Herstellung eines trans-(2,3)-Dihydro-irons.

Die als Ausgangsmaterial verwendete  $\epsilon$ -Methyl-geraniunsäure vom Smp. 59,5–60,5° (VI)<sup>1)</sup> wurde durch Oxydation von  $\epsilon$ -Methyl-citral (V) mit Silberoxyd gewonnen. Der Ringschluss wurde mit Ameisensäure unter Zusatz von konz. Schwefelsäure<sup>2)</sup> ausgeführt. Die nicht cyclisierten Anteile trennte man durch Veresterung mit methanolischer Schwefelsäure ab; die reaktionsträge Carboxylgruppe der Cyclosäure reagierte nämlich nicht unter diesen Bedingungen<sup>3)</sup>.



Die 6-Methyl- $\alpha$ -cyclogeraniunsäure (VII)<sup>4)</sup>, aus der kein einheitliches, konstant schmelzendes Produkt erhalten werden konnte, wurde in Eisessiglösung in Anwesenheit von Platinoxyd hydriert. Die gesättigte Säure VIII war ebenfalls nicht einheitlich und kristallisierte nur teilweise. Eine Spitzenfraktion zeigte den Smp. 100–102°. Dieses nicht ganz reine Präparat war identisch mit der von *G. Schäppi & C. F. Seidel* beschriebenen Dihydro-säure vom Smp. 106°<sup>5)</sup>. Das mittels Thionylchlorid aus VIII hergestellte Säurechlorid ergab bei der Reduktion nach *K. W. Rosenmund*<sup>6)</sup> in 68 % Ausbeute 6-Methyl-dihydro-cyclocitral (IX). Dieses besitzt trans-(2,3)-Form<sup>7)</sup>. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 169–170°.

Die Kondensation von IX mit Aceton ergab ein trans-(2,3)-Dihydro-iron (X). Das Keton selbst konnte nicht analysenrein erhalten werden. Es wurde durch das Phenylsemicarbazone (Smp. 172–173°) und das 2,4-Dinitrophenylhydrazone (Smp. 151–151,5°) charakterisiert.

<sup>1)</sup> Die früher von *L. Ruzicka & H. Schinz*, Helv. **23**, 959 (1940), erhaltenen Säure kristallisierte nicht, weil sie infolge der benutzten Herstellungsmethode  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Isomere enthielt, vgl. *Ch. A. Vodz & H. Schinz*, Helv. **33**, 1313 (1950).

<sup>2)</sup> *K. Bernhauer & R. Forster*, J. pr. [2] **147**, 199 (1936).

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka & H. Schinz*, l. c.

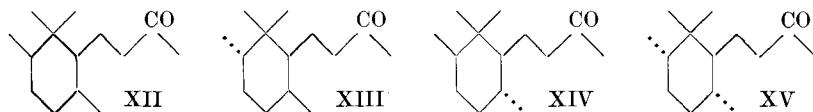
<sup>4)</sup> In den Strukturformeln VII–XI sowie XVI–XVII wird die cis- bzw. trans-Lage der Substituenten nicht berücksichtigt, sondern die Bindungen überall durch einen ausgezogenen Strich ausgedrückt.

<sup>5)</sup> Helv. **30**, 2199 (1947). Diese Autoren isolierten noch eine weitere stereoisomere Säure vom Smp. 84°.

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

<sup>7)</sup> *B. Shive, J. Horecza, G. Wash & H. Lochte*, Am. Soc. **64**, 385 (1942).

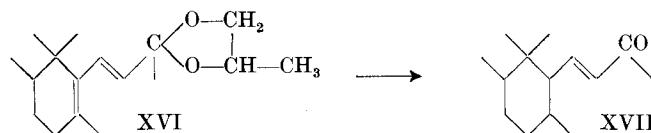
In Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in alkoholischer Lösung nahm das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton X rasch 1 Mol Wasserstoff auf. Das so erhaltene gesättigte Keton XI lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 162,5–163,5°. Dieses ergab bei der Mischprobe mit dem bei 160–161° schmelzenden Derivat des ( $\pm$ )-Tetrahydro-irons von *C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka*<sup>1)</sup> eine Depression. Auch zeigt das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon einen andern Smp. (110,5–111,5°) als dasjenige der genannten Autoren (136–137°).



Gemäss der Darstellung kann man dem erhaltenen Tetrahydro-iron — unter Reserve — die trans-(2,3)-Form zuordnen (XIV oder XV). Dem Dihydro-iron käme demnach Formel III oder IV zu, unter der Voraussetzung, dass bei der Hydrierung keine sterischen Veränderungen eintreten. Eine Entscheidung, ob die Substituenten an den C-Atomen 2 und 6 in *eis*- oder in *trans*-Stellung stehen, ist nicht möglich. Auf Grund von später gemachten Beobachtungen<sup>2)</sup> scheint immerhin die trans-(2,6)-Form XV bzw. IV wahrscheinlicher.

## B. Herstellung eines cis-(2,3)-Dihydro-irons.

Durch partielle Hydrierung von *d,l*- $\beta$ -Iron-propylenketal (XVI) in Gegenwart von *Raney*-Nickel in alkoholischer Lösung, Hydrolyse des Reduktionsproduktes und nachfolgende fraktionierte Regenerierung der Ketone aus der *Girard*-Verbindung<sup>3)</sup> erhielten wir — in nur 15-proz. Ausbeute — ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Dihydro-iron (XVII). Das Semicarbazon schmolz bei 174—175°. Das durch Hydrolyse daraus



regenerierte Dihydro-iron war sterisch nicht ganz einheitlich. Es lieferte ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das erst nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Smp. 180–181° zeigte. In den Mutterlaugen waren tiefer schmelzende Anteile vorhanden.

Das Dihydroketon XVII wurde in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Palladium-Calciumcarbonat zum Tetrahydroketon hydriert. Dieses ergab in der Hauptsache ein Semicarbazone vom Smp. 195—196°, das mit dem früher von *C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ru-*

<sup>1)</sup> *Helv.* **32**, 2102 (1949).

<sup>2)</sup> Vgl. eine spätere Abhandlung mit *H. Favre*.

<sup>3)</sup> P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1160 (1951).

zicka<sup>1)</sup> beschriebenen Präparat vom Smp. 198—199° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Die Identität wurde durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestätigt. Aus der Mutterlauge isolierte man eine kleine Menge Semicarbazone vom Smp. 161,5—162,5°; das entsprechende Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 135,5—136,5°. Beide Derivate waren mit den annähernd gleichschmelzenden Präparaten von Seidel, Schinz & Ruzicka (Smp. 160—161° bzw. 136—137°) identisch, aber verschieden von den von uns unter A beschriebenen Produkten.

Da das Semicarbazone vom Smp. 198—199° (a) wahrscheinlich einem cis-(2,6)-Tetrahydro-iron, das vom Smp. 160—161° (b) dem analogen trans-(2,6)-Keton entspricht<sup>2)</sup>, und da man anderseits auf Grund der beim Jonon gemachten Erfahrungen annehmen darf, dass bei der Hydrierung des  $\beta$ -Ironketals nur die cis-(2,3)-Form entsteht, würde sich für a) die cis-(2,3), cis-(2,6)-Form (XII), für b) die cis-(2,3), trans-(2,6)-Form (XIII) ergeben.

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

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup><sup>4)</sup>.

#### 6-Methyl-dihydro-cyclogeraniunsäure (VIII).

$\epsilon$ -Methyl-geraniunsäure (VI). Die Säure VI gewann man durch Oxydation von  $\epsilon$ -Methyl-citral (V) mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>. Das Rohprodukt wurde destilliert,  $\text{Sdp}_{0,2} = 117^\circ$ . Das dickflüssige, gelbe Öl erstarnte. Die Säure schmolz nach Umkristallisieren aus Petroläther und hernach aus wässrigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 59,5—60,5°.

4,100 mg Subst. gaben 10,888 mg  $\text{CO}_2$  und 3,593 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,47 H 9,81%

6-Methyl-cyclogeraniunsäure (VII). 50 g Säure VI wurden geschmolzen und in eine gekühlte Mischung von 75 g  $\text{HCOOH}$  und 8,5 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getropft. Nach 12stündigem Stehen bei 0° waren noch keine Kristalle ausgefallen. Man goss deshalb das Gemisch auf Eis, nahm das Öl in Petroläther auf und wusch mit Wasser. Das nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Öl kristallisierte, aber es konnte keine konstant schmelzende Cyclosäure erhalten werden. Zur Abtrennung der noch vorhandenen aliphatischen Säure wurde diese verestert. Man nahm das Gemisch in 100 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf, setzte 10 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu und erhitzte 2 Stunden am Rückfluss<sup>6)</sup>. Nach Abtrennung der neutralen Teile (5 g) kristallisierten aus der stark eingeengten Petrolätherlösung 31 g Säure VII aus.

Hydrierung zur Säure VIII. Die Säure VII wurde ohne weitere Reinigung in Eisessiglösung mit 200 mg  $\text{PtO}_2$  hydriert. Von der rohen Dihydrosäure kristallisierte nur ein geringer Teil. Durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol wurde eine Spaltenfraktion (5,9 g) Säure VIII Smp. 100—102° erhalten. Gemischt mit einem Vergleichspräparat Smp. 105—106<sup>7)</sup> schmolz sie bei 102,5—104°.

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> Zuordnung nach Y. R. Naves, Helv. **31**, 1871 (1948); vgl. C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. **32**, 2102 (1949).

<sup>3)</sup> Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>4)</sup> Teilweise mitbearbeitet von Fr. Pia Migliorett.

<sup>5)</sup> Nach den Angaben zur Darstellung von Geraniunsäure aus Citral, K. Bernhauer & R. Forster, J. pr. [2] **147**, 199 (1936).

<sup>6)</sup> L. Ruzicka & H. Schinz, Helv. **23**, 959 (1940).

<sup>7)</sup> G. Schäppi & C. F. Seidel, Helv. **30**, 2199 (1947).

Das zum grossen Teil flüssige Produkt aus den Mutterlaugen wurde destilliert. Sdp.<sub>11</sub> 144—146°. Es wurde nicht weiter verwendet, da sich daraus keine einheitlichen kristallisierten Anteile mehr gewinnen liessen.

### 6-Methyl-dihydro-cyclocitral (IX).

Aus der 6-Methyl-dihydro-cyclogeraniunsäure (VIII) vom Smp. 100—102° wurde das Säurechlorid bereitet<sup>1)</sup>. Man erhielt 5,62 g vom Sdp.<sub>11</sub> = 103—104°.

Die Reduktion zum Aldehyd (IX) nach Rosenmund<sup>1)</sup> wurde in Toluol in Gegenwart von 2,5 g 2,5-proz. Pd—CaCO<sub>3</sub> durchgeführt. Ölbad 130°. Nach 3 1/2 Stunden kam die Reaktion zum Stillstand. In der Vorlage wurden 80% der theoretischen Menge HCl durch Titration nachgewiesen. Man erhielt neben einem kleinen Vorlauf 3,17 g (68%) 6-Methyl-dihydro-cyclocitral (IX) vom Sdp.<sub>12</sub> = 92—93°. d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9113; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4626; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O 50,81; gef. 50,82.

**2,4-Dinitrophenylhydrazone:** aus CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH gelbe Blättchen, Smp. 169—170°. Für die Analyse wurden sie 24 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,736 mg Subst. gaben 8,051 mg CO<sub>2</sub> und 2,300 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 58,60 H 6,94% Gef. C 58,81 H 6,89%

### Trans-(2,3)-Dihydro-iron (X).

2,86 g 6-Methyl-dihydro-cyclocitral (IX) wurden unter Einwirkung von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit Aceton kondensiert<sup>2)</sup>. Die Destillation nach der Aufarbeitung in Petroläther ergab: 1. 0,72 g unveränderten Aldehyd (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4613); 2. 1,53 g unreines Kondensationsprodukt; 3. ca. 0,5 g Harz. Fraktion 2 lieferte bei erneuter Destillation 1,0 g vom Sdp.<sub>0,05</sub> = 84—87°. Das Dihydro-iron war aber noch unrein. Auch nach einer dritten Destillation war das Produkt noch nicht analysenrein (Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O C 80,71, H 11,61%; Gef. C 79,84, H 11,42%).

**2,4-Dinitrophenylhydrazone:** Smp. 151—151,5°.

3,666 mg Subst. gaben 8,326 mg CO<sub>2</sub> und 2,366 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 61,83 H 7,24% Gef. C 61,96 H 7,22%

**Phenylsemicarbazone:** feinkörniges Pulver, Smp. 172—173° (aus wässrigem Äthanol).

### Trans-(2,3)-Tetrahydro-iron (XI).

207 mg Dihydro-iron X wurden in Feinsprit in Gegenwart von 30 mg 2,5-proz. Pd—CaCO<sub>3</sub> hydriert. Nach 40 Minuten kam die Reaktion zum Stillstand. Aufnahme 1 Mol. H<sub>2</sub>.

**Semicarbazone:** Smp. 162,5—163,5° (konstant), nach Umkristallisieren aus wässrigem CH<sub>3</sub>OH. Bei der Mischprobe mit dem Semicarbazone: Smp. 161,5—162,5° von cis-(2,3)-Tetrahydro-iron (vgl. weiter unten) trat eine Erniedrigung des Smp. von 4° ein.

3,658 mg Subst. gaben 9,013 mg CO<sub>2</sub> und 3,545 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 67,37 H 10,93% Gef. C 67,24 H 10,84%

**2,4-Dinitrophenylhydrazone:** erhalten durch Umsetzen des Semicarbazons mit salzaurem Dinitrophenylhydrazin in CH<sub>3</sub>OH und Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Smp. konst. 110,5—111,5°.

3,646 mg Subst. gaben 8,200 mg CO<sub>2</sub> und 2,478 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 61,52 H 7,74% Gef. C 61,38 H 7,61%

### β-Iron-propylenketal (XVI).

**β-Iron.** Dieses wurde durch Cyclisation von Pseudoiron bei —25° mit 92-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellt. Ausbeute 93,5%. Zur Reinigung wurde das Semicarbazone bereitet und

<sup>1)</sup> Vgl. P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1160 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. Kondensation von Dihydro-cyclocitral mit Aceton, V. Prelog & H. Frick, Helv. **31**, 419 (1948).

1mal umkristallisiert. Smp. 166—167°. Durch Schütteln mit 60-proz.  $H_2SO_4$  und Petroläther in der Kälte wurde das Keton regeneriert.  $d_4^{20} = 0,9433$ ;  $n_D^{20} = 1,5179$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{14}H_{22}O$  63,73; gef. 66,28;  $EM_D = +2,55$ .

UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  295 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,07$ .

Ketal. Darstellung wie die Jononketale<sup>1)</sup>. Sdp.<sub>0,04</sub> = 88—93°. Eine Mittelfraktion vom Sdp.<sub>0,04</sub> = 90—92° zeigte:  $d_4^{20} = 0,9585$ ;  $n_D^{20} = 1,4890$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{17}H_{28}O_2$  78,66; gef. 79,58;  $EM_D = +0,92$ .

4,079 mg Subst. gaben 11,543 mg  $CO_2$  und 3,809 mg  $H_2O$   
 $C_{17}H_{28}O_2$  Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,23 H 10,45%  
 UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  238 m $\mu$ , log  $\epsilon = 3,94$ .

#### Cis-(2,3)-Dihydro-iron (XVII).

Hydrierung des Ketals XVI. 39,6 g Ketal hydrierte man in 150 cm<sup>3</sup> Feinsprit bei Anwesenheit von 14 g Raney-Nickel. Am Anfang trat rasche  $H_2$ -Absorption ein, diese verlangsamte sich aber bald. Nach Aufnahme von 0,5 Mol. (5 Stunden) trat Stillstand ein. Erst nach zwei weiteren Zugaben von frisch bereitetem Katalysator wurde die theoretische Menge  $H_2$  gebunden. Bei der Destillation des Hydrierungsproduktes erhielt man 39,2 g Produkt vom Sdp.<sub>0,02</sub> = 91—97°.  $n_D^{20} = 1,4797$ —1,4751.

Dihydro-keton XVII. Nach der Spaltung des hydrierten Acetals wurde das Gemisch mit Hilfe der Verbindung mit Girard-Reagens P aufgetrennt<sup>2)</sup>. Aus 30,8 g Gemisch erhielt man nur 4,7 g (15%)  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone. Nach Überführung ins Semicarbazon und Umkristallisieren desselben aus wässrigem  $CH_3OH$  wurden 2 g Derivat vom Smp. 173—174° erhalten. Der Smp. konnte noch auf 174—175° gesteigert werden.

UV.-Spektrum des Semicarbazons:  $\lambda_{\max}$  262 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,50$ .

Das aus dem Semicarbazon Smp. 173—174° regenerierte Keton wurde nicht ganz rein erhalten. Sdp.<sub>0,1</sub> = 80—82°. Geruch süßlich, ähnlich dem des cis-Dihydro-jonons.  $d_4^{20} = 0,9217$ ;  $n_D^{20} = 1,4910$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{14}H_{24}O$  64,20; gef. 65,46.

3,392 mg Subst. gaben 10,094 mg  $CO_2$  und 3,544 mg  $H_2O$   
 $C_{14}H_{24}O$  Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 81,22 H 11,69%

Dinitrophenylhydrazone: orangerotes Pulver, Smp. 180—181° (aus  $CHCl_3$ — $C_2H_5OH$ ).

4,089 mg Subst. gaben 9,269 mg  $CO_2$  und 2,631 mg  $H_2O$   
 2,882 mg Subst. gaben 0,378 cm<sup>3</sup>  $N_2$  (22°, 727 mm)  
 $C_{20}H_{28}O_4N_4$  Ber. C 61,83 H 7,24 N 14,42%  
 Gef. , 61,86 , 7,20 , 14,52%

#### Cis-(2,3)-Tetrahydro-iron (Gemisch XII und XIII).

1,06 g des Dihydro-irons XVII wurden in 20 cm<sup>3</sup> Feinsprit gelöst und mit 200 mg 2,5-proz.  $Pd-CaCO_3$  in  $H_2$ -Atmosphäre geschüttelt. In 20 Minuten war die theoretische Menge  $H_2$  aufgenommen. Es wurde noch kurz bis zur Sättigung gegen  $C(NO_2)_4$  weitergeschüttelt.

0,55 g des gesättigten Ketons wurden ins Semicarbazon übergeführt. Durch fraktionierte Kristallisation aus wässrigem  $CH_3OH$  erhielt man folgende Anteile: 1. Smp. 195—196° (150 mg); 2. Smp. 185—187° (140 mg); 3. Smp. 178—183° (100 mg); 4. Smp. 161,5—162,5° (150 mg). 1. und 4. waren mit den Semicarbazonen der beiden bereits bekannten Tetrahydro-irone<sup>3)</sup> identisch. Dies wurde durch die entsprechenden Dinitrophenylhydrazone Smp. 126—127° bzw. 135,5—136,5° bestätigt.

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

<sup>1)</sup> P. Bächli & H. Schinz, 1. c.

<sup>2)</sup> Verfahren siehe P. Bächli & H. Schinz, 1. c.

<sup>3)</sup> C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. **32**, 2102 (1949).

## Zusammenfassung.

A. Durch Reduktion von 6-Methyl-dihydro-cyclogeraniunsäure nach *Rosenmund* wurde 6-Methyl-dihydro-cyclocitral und daraus ein im Ring gesättigtes Dihydro-iron hergestellt. Beide Verbindungen besitzen wahrscheinlich trans-(2,3)-Form. Aus dem Dihydro-iron wurde eine bisher unbekannte stereoisomere Form von Tetrahydro-iron gewonnen.

B. Durch partielle Hydrierung von  $\beta$ -Iron-propylenketal wurde in schlechter Ausbeute ein anderes im Ring gesättigtes Dihydro-iron erhalten, dem wahrscheinlich eis-(2,3)-Form zukommt.

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

**142. Oxydativer Abbau von ( $\pm$ )- $\alpha$ - und ( $\pm$ )- $\beta$ -Iron zu  $\beta$ -Methyl-isogeronsäure und  $\beta$ -Methyl-geronsäure**

von P. Bächli<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

Bei der Konstitutionsaufklärung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ironons durch *F. Tiemann*<sup>2)</sup> spielen die Isogeronsäure bzw. die Geronsäure, welche beim Abbau mit Permanganat in geringer Ausbeute erhalten wurden, eine hervorragende Rolle.

Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Iron (I und III) sind als entsprechende Oxydationsprodukte  $\beta$ -Methyl-isogeronsäure (II) bzw.  $\beta$ -Methyl-geronsäure (IV) zu erwarten.



Wir haben synthetisches  $\alpha$ - und  $\beta$ -Iron ozonisiert und die Ozonide mit Wasserstoffperoxyd zersetzt<sup>3)</sup>. Nach Entfernen der mit Wasserdampf flüchtigen Anteile wurden die Rückstände destilliert, die Ketosäuren als Semicarbazone abgetrennt und diese durch Umkristallisieren gereinigt. Aus  $\alpha$ -Iron (I) gewann man das rohe Semicarbazone von II mit 3,7%, aus  $\beta$ -Iron (III) dasjenige von IV mit 24% Ausbeute.

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. P. Bächli, ETH. 1950.

<sup>2)</sup> B. 31, 872, 878 (1898); 33, 3717, 3722 (1900).

<sup>3)</sup> H. H. Strain, J. Biol. Chem. 102, 137 (1933).