

Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxydation von stereoisomeren Cyclodecandiol-(1,2) mit Blei(IV)-acetat. Die Messungen wurden nach der von *R. Criegee* und Mitarbeitern angegebenen Vorschrift durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde reiner Eisessig vom Smp. 15,4° verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 auf S. 1601 zusammengestellt.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Ausgehend von Cyclodecanol-(1)-on-(2) wurden verschiedene isocyclische Verbindungen mit einem Zehnring hergestellt, unter anderem: das Cyclodecin und die beiden cis-trans-stereoisomeren Cyclodecene, Cyclodecandiole-(1,2) und 1,2-Oxido-cyclodecane.

Auf Grund ihrer Entstehungsweise und ihrer IR.-Absorptionsspektren wurden den hergestellten Stereoisomeren bestimmte Konfigurationen zugeteilt.

Die beiden stereoisomeren Cyclodecandiole-(1,2) lassen sich leicht in ihre Acetonyl-acetale überführen, und das trans-Cyclodecandiol-(1,2) reagiert viel schneller mit Blei(IV)-acetat als das cis-Isomere. Dieses Verhalten, welches verschieden ist von dem Verhalten der Cyclopentan- und Cyclohexandiole-(1,2) mit analoger Konfiguration, lässt sich auf verschiedene Konstellation der Ringhomologen zurückführen.

Die IR.-Absorptionsspektren der hergestellten Zehnring-Verbindungen wurden aufgenommen und kurz interpretiert.

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

---

## 206. Über einige $\beta$ -Cyclolavandulyl-Verbindungen

von **A. Brenner<sup>1)</sup>** und **H. Schinz.**

(13. VI. 52.)

### A) $\beta$ -Cyclolavandulyliden-aceton.

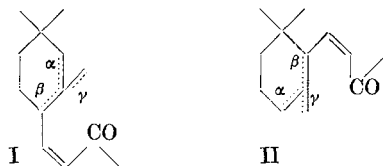
In unserer letzten Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir eine Methode beschrieben, welche es ermöglicht, Cyclolavandulol auf verhältnismässig einfache Art herzustellen. Es schien uns von Interesse, die nun leichter zugängliche Verbindung in Cyclolavandulyliden-aceton (I) überzuführen. Dieses Keton ist mit den Jononen (II) nahe verwandt;

---

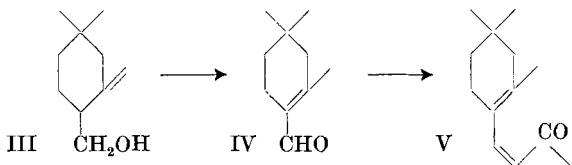
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. *A. Brenner*, ETH., Zürich 1951.

<sup>2)</sup> Helv. **35**, 1336 (1952).

es unterscheidet sich von ihnen dadurch, dass die Seitenkette vom Ring-C-Atom 4 statt von 2 ausgeht<sup>1)</sup>.



Cyclolavandulol (III) wurde nach *A. Lauchenauer & H. Schinz*<sup>2)</sup> zur Aldehydstufe oxydiert. Dabei trat Wanderung der Doppelbindung in die  $\alpha, \beta$ -Stellung zur funktionellen Gruppe ein, und man erhielt  $\beta$ -Cyclolavandulal (IV). Dieses wurde durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 187—188° charakterisiert und mit einem auf anderm Weg hergestellten Kontrollpräparat (vgl. B) identifiziert. Diese Isomerisierung ist bemerkenswert; bei der Oxydation des mit dem Cyclolavandulol verwandten  $\alpha$ -Cyclogeraniols nach der gleichen Methode findet Verschiebung der Doppelbindung in die zum Carbonyl konjugierte Lage infolge des hemmenden Einflusses der geminalen Dimethylgruppe nur in geringem Umfang statt.



Das  $\beta$ -Cyclolavandulal (IV) ist viel reaktionsfähiger als die ihm sonst ähnlichen Cyclocitrале, bei denen die funktionelle Gruppe sterisch gehindert ist. So eignet sich zur Kondensation von IV mit Aceton Bariumhydroxyd als Katalysator, während Natriumamid vollständige Verharzung bewirkt. Zur Erreichung der Kondensation der Cyclocitrале mit Aceton ist dagegen Natriumamid günstig und das schwächere Bariumhydroxyd wirkungslos.

Das  $\beta$ -Cyclolavandulyliden-aceton (V) wurde durch das Semicarbazon (Smp. 202—203°), das Phenylsemicarbazon (Smp. 183—184°) und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Smp. 198—199°) charakterisiert.

Das über das Semicarbazon gereinigte Keton zeigte: Sdp.<sub>0,08</sub> = 81—82°;  $d_4^{20}$  = 0,9376;  $n_D^{20}$  = 1,5382;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O  $\sqrt{2}$  59,11; gef. 64,17; EM<sub>D</sub> = +5,06.

<sup>1)</sup> Vorläufig sehen wir von der Lage der Doppelbindung in bzw. am Ring ab und bezeichnen in den Formeln I und II die je 3 möglichen Formen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  durch punktierte Linien.

<sup>2)</sup> Helv. **32**, 1265 (1949).

Die neue Verbindung unterscheidet sich in der Exaltation von dem verwandten  $\beta$ -Ionon und  $\beta$ -Iron, bei denen die  $EM_D$ -Werte wegen des Einflusses der geminalen Dimethylgruppe nicht über 2,5 betragen. Exaltationen von über 5,0 findet man dagegen bei den aliphatischen Ketonen Pseudoionon, Pseudoiron<sup>1)</sup> und Farnesyliden-aceton<sup>2)</sup>.

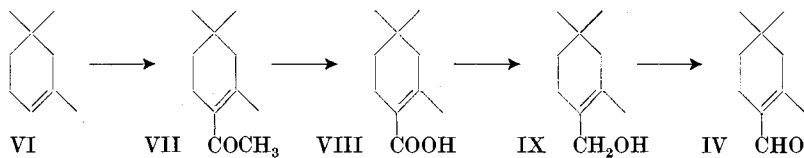
Das UV.-Absorptionsspektrum ist demjenigen des  $\beta$ -Ionons<sup>3)</sup> analog; das Maximum bei 295  $m\mu$  zeigt jedoch einen etwas höhern Wert für  $\log \epsilon$  (4,2 statt 4,0).

Das Keton zeigt einen schwachen, an Reseda erinnernden Geruch. Es ist keinerlei dem Veilchenduft ähnliche Nuance feststellbar.

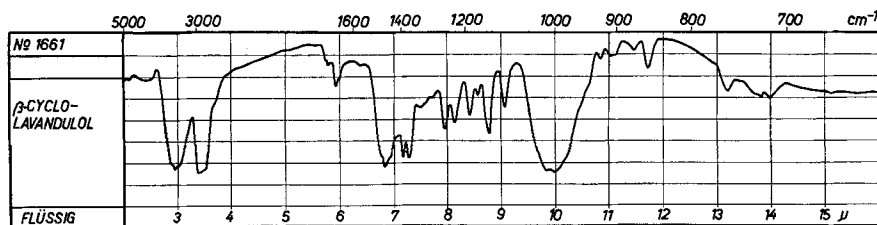
## B) $\beta$ -Cyclolavandulylsäure, $\beta$ -Cyclolavandulol, $\beta$ -Cyclolavandulal.

### 1. Weg.

$\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI)<sup>4)</sup> wurde mit Acetylchlorid unter dem Einfluss von Zinntetrachlorid<sup>5)</sup> zum 1,1,3-Trimethyl-4-acetylcyclohexen-(3) (VII) kondensiert. Dieses Methylketon oxydierte man mit



NaOBr zur  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure (VIII), welche bei 110–111° schmolz. Die Reduktion von VIII mit  $LiAlH_4$  lieferte  $\beta$ -Cyclolavandulol (IX). Das IR.-Spektrum dieses Alkohols (siehe Fig.) zeigt die für die  $\beta$ -Verbindung charakteristische Absorptionsbande bei 1680  $cm^{-1}$  ( $>C=C<$ ); dagegen fehlen die Banden der  $\gamma$ -Form<sup>6)</sup> bei 895 und 1650  $cm^{-1}$  ( $>C=CH_2$ ) sowie diejenige der  $\alpha$ -Form zwischen 810 und 840  $cm^{-1}$  ( $>C=CH-$ ).



<sup>1)</sup> H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel & Ch. Tavel, *Helv.* **30**, 1814 (1947).

<sup>2)</sup> F. Zobrist & H. Schinz, *Helv.* **32**, 1196 (1949).

<sup>3)</sup> L. Ruzicka, C. F. Seidel & G. Firmenich, *Helv.* **24**, 1436 (1941).

<sup>4)</sup> Vgl. A. Brenner, U. Steiner & H. Schinz, *Helv.* **35**, 1336 (1952).

<sup>5)</sup> G. Darzens, *C. r.* **150**, 707 (1910); **151**, 758 (1910); vgl. L. Ruzicka, D. R. Koolhaas & A. H. Wind, *Helv.* **14**, 1151 (1931); J. Colonge & K. Mostafavi, *Bl. [5]* **6**, 335 (1939).

<sup>6)</sup> IR.-Spektrum des  $\gamma$ -Alkohols siehe A. Brenner, U. Steiner & H. Schinz, 1. c.



Die Hydroxylierung von VI zum Glykol XII mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Gegenwart von  $\text{OsO}_4$ <sup>1)</sup> gelang nicht. XII hätte bei der Wasserabspaltung XI ergeben.

Keton XI konnte durch Einwirkung von Thionylchlorid auf ein Gemisch von  $\alpha$ -Cyclogeraniolen, Ameisensäure und  $\text{SnCl}_4$  in kleiner Ausbeute direkt erhalten werden. Die zufällig gefundene neue Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

2. 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (XIII)<sup>2)</sup> wurde ins Bromid XIV übergeführt. Durch Schütteln mit Kalilauge erhielt man daraus das Ketol XV. Dieses lieferte bei der Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  das Diol XII. Die 3 Stufen sind leicht ausführbar und ergeben gute Ausbeuten. XII lieferte bei der Wasserabspaltung mit 25proz. Schwefelsäure das Keton XI.

Keton XIII gab beim Erwärmen mit Mercuriacetat (acetylierende Oxydation)<sup>3)</sup> das Ketolacetat XVI. Dieses verseifte man zum Ketol XV; andererseits wurde es direkt mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  zum Diol XII umgesetzt. Die Methode ist wenig vorteilhaft, da die erste Stufe höchstens 25% Ausbeute gibt.

Das Trimethyl-cyclohexanon XI<sup>4)</sup> verarbeitete man folgendermassen:

Die Hydrogensulfitverbindung von XI wurde ins Cyanhydrin XVII übergeführt und dieses mit Thionylchlorid-Pyridin zum Nitril der  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure (XVIII) dehydratisiert. Die Verseifung von XVIII mit alkoholischer Schwefelsäure 1:1 bei Siedetemperatur führte jedoch nur zum Säureamid XIX statt zur Säure VIII.

### C) $\beta$ -Isocyclolavandulol, $\beta$ -Apocyclolavandulol.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Verbindungen stellten wir auch das  $\beta$ -Isocyclolavandulol XXVI und das  $\beta$ -Apocyclolavandulol XXXI<sup>5)</sup> über die entsprechenden Säuren her.

Dihydro-isophoron (XX) wurde mit Oxalsäureester zum Äthoxalylketon XXI kondensiert<sup>6)</sup>. Durch Decarbonylierung entstand daraus der Ketoester XXII und aus diesem bei der Hydrierung (Raney-Nickel) der entsprechende Oxyester XXIII. Durch Wasser-

<sup>1)</sup> N. A. Milas & S. Sussmann, Am. Soc. **59**, 2345 (1937).

<sup>2)</sup> Literaturangaben zur Darstellung dieses Ketons vgl. A. Brenner & H. Schinz, Helv. **35**, 1333 (1952).

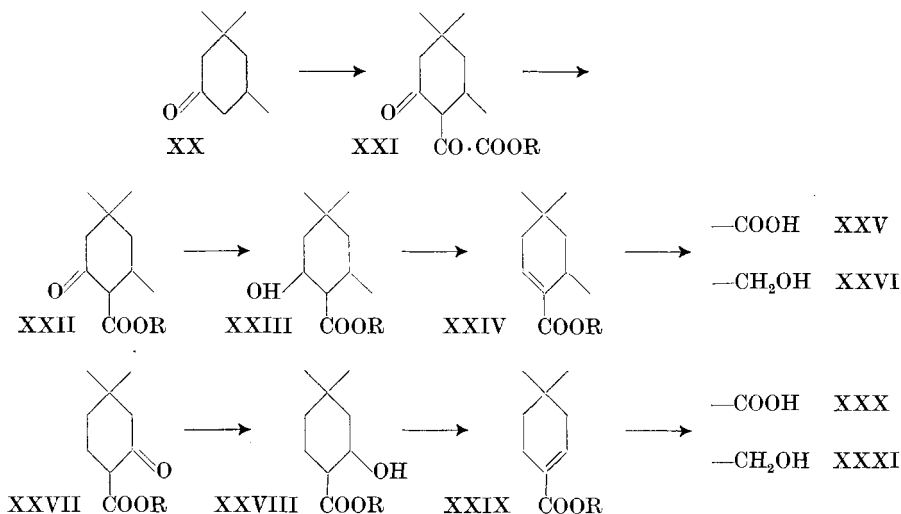
<sup>3)</sup> W. Treibs & H. Bast, A. **561**, 165 (1949).

<sup>4)</sup> Keton XI wäre auch durch Methylierung von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4) zugänglich, das sich seinerseits aus p-Cresol über 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) und 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(4) gewinnen lässt, vgl. z. B. H. B. Henbest, B. L. Shaw & G. Woods, Soc. **1952**, 1194.

<sup>5)</sup> In Analogie zur „Apocampfersäure“ bezeichnen wir die um eine Methylgruppe ärmere Verbindung mit dem Präfix „Apo“.

<sup>6)</sup> Für diese und die folgenden Reaktionen vgl. ein früher beschriebenes Beispiel von A. Brenner & H. Schinz, Helv. **35**, 1333 (1952).

abspaltung mittels Thionylchlorid-Pyridin wurde der  $\beta$ -Isocyclolavandulylsäureester XXIV erhalten. Die durch Verseifen gewonnene Säure XXV zeigte Smp. 101°. Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte  $\beta$ -Isocyclolavandulol XXVI; Allophanat: Smp. 147°.



1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (XXVII)<sup>1)</sup> wurde über die Stufen XXVIII, XXIX und XXX in  $\beta$ -Apocyclolavandulol (XXXI) übergeführt. Die hierfür nötigen Reaktionen wurden auf gleiche Weise wie bei XXII—XXVI ausgeführt. Die Säure XXX zeigte Smp. 122—124°, das Allophanat des des Alkohols XXXI Smp. 174°.

Alle Cyclolavandulole ( $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -iso,  $\beta$ -apo) wiesen den gleichen, vom Cyclogeraniol her bekannten, campherähnlichen Geruch auf; bei der  $\beta$ -Apoverbindung war er am schwächsten.

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

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

### A) $\beta$ -Cyclolavandulyliden-aceton.

Oxydation von Cyclolavandulol zum Aldehyd. 5,35 g Cyclolavandulol (III) wurden mittels 2,36 g Al-isopropylat und 6,5 g Anisaldehyd nach der Methode von *A. Lauchenauer & H. Schinz*<sup>3)</sup> zum Aldehyd oxydiert. Die fraktionierte Destillation ergab 2,77 g (52,5%) Cyclolavandulal vom Sdp.<sub>15</sub> 92—93°. Die höhern Fraktionen waren in steigendem Mass mit Anisaldehyd verunreinigt. Das Cyclolavandulal zeigte:  $d_4^{20} = 0,9138$ ;  $n_D^{20} = 1,4728$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$   $\overline{1}$  45,72; gef. 46,71;  $\text{EM}_D = +0,99$ .

<sup>1)</sup> *A. Brenner & H. Schinz*, l. c.

<sup>2)</sup> Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>3)</sup> *Helv.* **32**, 1265 (1949).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Nadeln, Smp. 187–188° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ ). Mischprobe mit dem bei B) beschriebenen Derivat von  $\beta$ -Cyclolavandulal keine Smp.-Erniedrigung. Es liegt also die  $\beta$ -Form IV vor.

3,724 mg Subst. gaben 7,859 mg  $\text{CO}_2$  und 1,982 mg  $\text{H}_2\text{O}$

2,989 mg Subst. gaben 0,453  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (20°/722 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 57,82 H 6,06 N 16,86%

Gef. „ 57,59 „ 5,96 „ 16,78%

Der Aldehyd IV konnte mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht zur entsprechenden Säure oxydiert werden.

Kondensation von Cyclolavandulal mit Aceton. Ein Gemisch von 3,06 g  $\beta$ -Cyclolavandulal (IV), 8  $\text{cm}^3$  Aceton und 4,5  $\text{cm}^3$  gesättigter, wässriger Bariumhydroxydlösung wurde 5 Tage geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 1,88 g (52,5%) Kondensationsprodukt V vom Sdp.<sub>10</sub> 140–150°; wenig Vor- und Nachlauf.

Semicarbazon: Smp. 202–203° (dreimal aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ ); färbt sich gelblich beim Liegen an der Luft.

3,728 mg Subst. gaben 9,208 mg  $\text{CO}_2$  und 3,075 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,280 mg Subst. gaben 0,495  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (19°/732 mm)

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_3$  Ber. C 67,43 H 9,30 N 16,85%

Gef. „ 67,41 „ 9,23 „ 16,99%

1,55 g Semicarbazon vom Smp. 202–203° gaben bei der Hydrolyse mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom 0,75 g reines Keton V vom Sdp.<sub>0,1</sub> 82–83°;  $d_4^{20} = 0,9376$ ;  $n_D^{20} = 1,5382$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  | 2 59,11; gef. 64,17;  $EM_D = +5,06$ .

3,622 mg Subst. gaben 10,752 mg  $\text{CO}_2$  und 3,362 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 81,01 H 10,39%

Phenylsemicarbazon: Smp. 183–184° (dreimal aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ ).

3,940 mg Subst. gaben 10,636 mg  $\text{CO}_2$  und 2,887 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$  Ber. C 73,81 H 8,36% Gef. C 73,67 H 8,20%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Nadeln, Smp. 198–199° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ ).

3,845 mg Subst. gaben 8,648 mg  $\text{CO}_2$  und 2,255 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,401 mg Subst. gaben 0,474  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (22°/715 mm)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 61,27 H 6,50 N 15,05%

Gef. „ 61,37 „ 6,56 N 15,16%

## B) $\beta$ -Cyclolavandulylsäure, $\beta$ -Cyclolavandulol, $\beta$ -Cyclolavandulal.

### 1. Weg.

1,1,3-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexen-(3) (VII). Ein Gemisch von 41 g  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI) und 20 g  $\text{CH}_3\text{COCl}$  wurde unter Rühren und Kühlen mit 2 g  $\text{SnCl}_4$  versetzt. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$ stündigem Rühren goss man das Reaktionsprodukt in 100  $\text{cm}^3$  10proz. HCl. Von dem durch Ausziehen mit Äther isolierten Produkt wurden 7,2 g Vorlauf (unverbraucher Kohlenwasserstoff VI) vom Sdp.<sub>200</sub> bis 110° abgetrennt. Den Rückstand (42 g) erhitzte man am Rückfluss mit 28 g Dimethylanilin (Bad 200 bis 210°). Nach Aufarbeitung mit Äther erhielt man bei der Destillation: 1. bis 75° (11 mm) 17,0 g Ausgangsprodukt VI; 2. 57–70° (0,04 mm) 14,0 g, Keton VII; 3. höher siedende Produkte und Rückstand. Ausbeute an Keton VII, bezogen auf verbrauchtes VI, 62%. Sdp.<sub>11</sub> 96–97°;  $d_4^{20} = 0,9093$ ;  $n_D^{20} = 1,4693$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  | 1 50,34; gef. 50,95.

Das Semicarbazon liess sich nur mit grosser Mühe gewinnen<sup>1</sup>). Smp. 201–203° (einmal aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  und zweimal aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ ).

3,548 mg Subst. gaben 8,392 mg  $\text{CO}_2$  und 2,994 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$  Ber. C 64,54 H 9,48% Gef. C 64,56 H 9,44%

<sup>1</sup>) Über schwierige Semicarbazonbildung bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen vgl. L. Ruzicka, Helv. 2, 144 (1919).

$\beta$ -Cyclolavandulylsäure (VIII). Eine Lösung von 47 g NaOH in 200 cm<sup>3</sup> Wasser, zu welcher bei 0° 17 cm<sup>3</sup> Br gefügt worden waren, liess man langsam unter Rühren zu 12,37 g Acetyl-cyclogeraniolen (VII) in 130 cm<sup>3</sup> Dioxan fliessen<sup>1)</sup>. Darauf wurde das Gemisch 1 Std. weitergerührt, wobei die Temperatur auf 25–30° stieg (innen gemessen), und 10 Min. auf 60° erwärmt. Der Überschuss an NaOBr wurde mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung zerstört, das Gemisch mit HCl 1:1 angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der ätherischen Lösung entzog man die sauren Teile mit NaOH. Aus der alkalischen Lösung erhielt man beim Ansäuern die  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure (VIII), die in Äther aufgenommen wurde. Ein maliges Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O lieferte 3,81 g farblose Nadeln vom Smp. 108–110°; aus der Mutterlauge liessen sich weitere 0,95 g vom gleichen Smp. gewinnen. Ausbeute im ganzen 4,76 g (39%). Nach viermaliger Reinigung Smp. 110–111°.

3,692 mg Subst. gaben 9,643 mg CO<sub>2</sub> und 3,191 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,28 H 9,67%

$\beta$ -Cyclolavandulol (IX). Eine Aufschlemmung von 3,5 g LiAlH<sub>4</sub><sup>2)</sup> in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 3,0 g Säure VIII in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther tropfenweise versetzt (Kühlung mit Eis-NaCl). Das überschüssige Hydrid wurde mit Wasser zerstört und das Al(OH)<sub>3</sub> mit HCl gelöst. Erhalten 1,57 g (56%)  $\beta$ -Cyclolavandulol vom Sdp.<sub>15</sub> 105–106°. Analysenfraktion:  $d_4^{20} = 0,9153$ ;  $n_D^{20} = 1,4814$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O  $\bar{1}$  47,24; gef. 47,99.

3,623 mg Subst. gaben 10,310 mg CO<sub>2</sub> und 3,763 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,61 H 11,62%

Allophanat: Smp. 163–164° (dreimal aus CH<sub>3</sub>OH).

3,746 mg Subst. gaben 8,239 mg CO<sub>2</sub> und 2,812 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,02 H 8,40%

$\beta$ -Cyclolavandulal (IV). 0,72 g  $\beta$ -Cyclolavandulol (IX) wurden mit 0,32 g Al-Isopropylat und 0,86 g Anisaldehyd wie das  $\gamma$ -Cyclolavandulol oxydiert. Erhalten 0,26 g Reaktionsprodukt Sdp.<sub>15</sub> 90–110°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 185–186° (fünftmal aus CHCl<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>OH). Keine Erniedrigung mit dem bei A) beschriebenen Präparat vom Smp. 187–188° (Aldehyd durch Oxydation von  $\gamma$ -Cyclolavandulol gewonnen).

3,735 mg Subst. gaben 7,906 mg CO<sub>2</sub> und 2,000 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 57,77 H 5,99%

## 2. Weg<sup>3)</sup>.

1,1,3-Trimethyl-cyclohexanon-(4) (XI) aus  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI).

Epoxyd von  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (X). a) 5,0 g  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI) wurden mit 200 cm<sup>3</sup> Benzopersäurelösung (0,4-n. in CHCl<sub>3</sub>) 48 Std. bei –10° und 17 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Waschen mit Wasser, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und FeSO<sub>4</sub>-Lösung und Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 2,8 g (50%) Epoxyd X vom Sdp.<sub>13</sub> 45–55°. Analysenfraktion Sdp.<sub>13</sub> 49°;  $d_4^{20} = 0,8858$ ;  $n_D^{20} = 1,4381$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 41,00; gef. 41,56.

3,326 mg Subst. gaben 9,368 mg CO<sub>2</sub> und 3,450 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 76,86 H 11,61%

b) 99 g  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI) wurden in 1670 cm<sup>3</sup> 1,02-n. ätherischer Phthalmonopersäurelösung bei –10° eingetragen. Es trat in kurzer Zeit Wärmeentwicklung auf und Phthalsäure fiel aus. Die Aufarbeitung am folgenden Tag ergab 59 g (57%) Epoxyd X.

<sup>1)</sup> Arbeitsweise von W. S. Johnson, C. D. Gutsche & R. D. Offenbauer, Am. Soc. **68**, 1648 (1946).

<sup>2)</sup> R. F. Nyström & W. G. Brown, Am. Soc. **69**, 1197, 2548 (1947).

<sup>3)</sup> Mitbearbeitet von K. Hutschneker, cand. sc. nat. (Diplomarbeit 1950).



Isomerisierung von Epoxyd X zu Keton XI. In ein Gemisch von 100 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 300 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH wurden 61 g Epoxyd X unter Kühlen eingetragen und hierauf das Ganze 45 Min. auf ca. 40–50° erwärmt. Die Aufarbeitung ergab neben 8,5 g Vor- und 18 g Nachlauf 25,5 g Produkt vom Sdp.<sub>10</sub> 56–78°;  $n_D^{20} = 1,4460$ . Aus diesem Gemisch wurde das Keton XI mittels der Hydrogensulfitverbindung abgetrennt. Ausbeute 50–60% der obigen Fraktion. Das gereinigte Keton zeigte: Sdp.<sub>11</sub> 67°;  $d_4^{20} = 0,8993$ ;  $n_D^{20} = 1,4498$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 41,57; gef. 41,89.

3,796 mg Subst. gaben 10,763 mg CO<sub>2</sub> und 3,920 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,37 H 11,56%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orange, Smp. 150–151° (dreimal aus CH<sub>3</sub>OH–CHCl<sub>3</sub>).

3,729 mg Subst. gaben 7,678 mg CO<sub>2</sub> und 2,134 mg H<sub>2</sub>O

2,706 mg Subst. gaben 0,419 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°/737 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,24 H 6,29 N 17,49%

Gef. „ 56,19 „ 6,40 „ 17,50%

Keton XI direkt aus  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI). In ein Gemisch von 20,0 g  $\alpha$ -Cyclogeraniolen (VI), 12 g Ameisensäure (100proz.) und 10 g SnCl<sub>4</sub> liess man unter Rühren und Kühlen 15 g SOCl<sub>2</sub> während ca. 1 Std. eintropfen. Das Gemisch erwärmte sich stark. Nach Aufnehmen in Äther und Auswaschen mit NaOH und Wasser wurde das Produkt destilliert. Erhalten 3,9 g vom Sdp.<sub>11</sub> 62–70°;  $n_D^{20} = 1,4529$ . Die Fraktion bestand fast ganz aus Keton XI.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orange, Smp. 150–151° (dreimal aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH–H<sub>2</sub>O). Smp. beim Mischen mit dem weiter oben beschriebenen Präparat nicht erniedrigt.

3,810 mg Subst. gaben 7,854 mg CO<sub>2</sub> und 2,123 mg H<sub>2</sub>O

2,374 mg Subst. gaben 0,376 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°/726 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,24 H 6,29 N 17,49%

Gef. „ 56,25 „ 6,26 „ 17,63%

Semicarbazon: Smp. 163–164° (dreimal aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH–H<sub>2</sub>O).

3,702 mg Subst. gaben 8,262 mg CO<sub>2</sub> und 3,220 mg H<sub>2</sub>O

2,997 mg Subst. gaben 0,575 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°/728 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 60,88 H 9,71 N 21,30%

Gef. „ 60,91 H 9,73 „ 21,41%

1,1,3-Trimethyl-cyclohexanon-(4) (XI)  
aus 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (XIII).

Ketol XV aus Keton XIII über Bromid XIV. Eine Lösung von 48 g Dimethyl-cyclohexanon XIII in 160 g CCl<sub>4</sub> wurde mit 100 g Marmorpulver verrührt und mit 63 g Br in 130 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> unter Eiskühlung tropfenweise versetzt. Dann wurde filtriert. Aus dem Filtrat gewann man 45 g (58%) nicht ganz analysenreines Bromketon XIV, Sdp.<sub>11</sub> 101–103°;  $d_4^{17} = 1,302$ ;  $n_D^{17} = 1,4987$ .

Zur Verseifung wurde das Produkt XIV mit 400 cm<sup>3</sup> 10proz. KOH 2 Std. geschüttelt. Man erhielt 20 g (66%) ebenfalls nicht ganz reines Ketol XV vom Sdp.<sub>11</sub> 83–85°;  $d_4^{15} = 1,0048$ ;  $n_D^{15} = 1,4676$ ; wenig Vor- und Nachlauf. Mit Semicarbazidacetat bildete sich eine kristalline Verbindung vom konstanten Smp. 186–187° (aus CH<sub>3</sub>OH–CHCl<sub>3</sub>); es konnte davon aber keine auf das erwartete Semicarbazon C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> stimmende Analyse erhalten werden. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisierte nicht.

Ketol XV aus Keton XIII über Ketolacetat XVI. 17,0 g Dimethyl-cyclohexanon XIII wurden mit 45,0 g HgO 2 Std. am Rückfluss erwärmt (Bad 160–170°). Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Soda gewaschen. Die Destillation ergab 1. 60–65° (11 mm) 7,1 g regeneriertes Keton XIII; 2. 68–72° (0,15 mm) 3,2 g, Ketolacetat XVI; 3. Rückstand (Harz) 10 g. Ausbeute an Ketol XV, auf verbrauchtes Keton XIII (9,9 g) bezogen, 25%. Die Verseifung mit 20 cm<sup>3</sup> 6proz. methanolischer KOH gab 1,7 g Ketol XV, Sdp.<sub>11</sub> 82–87°.

Diol XII aus Ketol XV. Zu einer *Grignard*-Lösung aus 70 g  $\text{CH}_3\text{J}$ , 14 g Mg und 150 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden unter Kühlen mit Eis-NaCl 20 g Ketol XV in 170 cm<sup>3</sup> Äther zugetropft. Zersetzung des Reaktionsproduktes mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Der Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus farblosen, nadeligen Kristallen. Ausbeute 20 g (90%). Smp. 113–114° (dreimal aus wässrigem Alkohol).

4,305 mg Subst. gaben 10,766 mg  $\text{CO}_2$  und 4,416 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. C 68,31 H 11,47% Gef. C 68,25 H 11,49%

Diol XII aus Ketolacetat XVI.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ -Lösung aus 10 g  $\text{CH}_3\text{J}$ , 1,65 g Mg und 20 cm<sup>3</sup> Äther. Reaktion mit 2,4 g Ketolacetat XVI in 5 cm<sup>3</sup> Äther. Erhalten 2,0 g Diol XII. Nach Umkristallisieren Smp. 113°; identisch mit dem oben beschriebenen Präparat.

Wasserabspaltung aus Diol XII zum Keton XI. 22 g 1,1,3-Trimethyl-cyclohexandiol-(3,4) (XII) wurden mit 200 cm<sup>3</sup> 25proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std. am Wasserbad erwärmt. Das hierbei gebildete 1,1,3-Trimethyl-cyclohexanon-(4) (XI) wurde über die Hydrogensulfidverbindung gereinigt. Erhalten 9,5 g (48%) reines Keton XI, Sdp.<sub>11</sub> 65–67°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 150–151°. Identisch mit dem weiter oben beschriebenen Präparat.

Nitril XVIII und Säureamid XIX der  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure.

Cyanhydrin XVII aus Keton XI und Wasserabspaltung zum Nitril XVIII. 16,0 g Hydrogensulfidverbindung des Trimethyl-cyclohexanons XI wurden mit einer Lösung von 13,0 g KCN in 100 cm<sup>3</sup> Wasser im Scheidetrichter durchgeschüttelt und das gebildete Cyanhydrin XVII in Äther aufgenommen. Erhalten 8,7 g (78%) sternförmige, hygroskopische Kristalle. Diese wurden mit 15 cm<sup>3</sup>  $\text{CHCl}_3$  verdünnt und unter Schütteln zu einer Lösung von 7,0 g  $\text{SOCl}_2$  und 20 cm<sup>3</sup> Pyridin in 10 cm<sup>3</sup>  $\text{CHCl}_3$  eingetropft und das Ganze 1/2 Std. bei Zimmertemperatur belassen. Dann wurde das  $\text{CHCl}_3$  abdestilliert und der Rückstand 20 Min. auf 110–115° erhitzt. Aufarbeiten mit Eis, Äther, HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Erhalten 5,06 g (66%) Nitril XVIII.  $d_4^{20} = 0,9078$ ;  $n_D^{20} = 1,4710$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$  | 45,48; gef. 45,94.

3,326 mg Subst. gaben 9,784 mg  $\text{CO}_2$  und 2,959 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,641 mg Subst. gaben 0,305 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (20°/724 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$  Ber. C 80,48 H 10,13 N 9,39%

Gef. „ 80,28 „ 9,96 „ 9,29%

Verseifung des Nitrils XVIII. 2,25 g Nitril XVIII wurden mit 4,5 g 90proz.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und 4,5 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 Std. am Rückfluss gekocht. Das Gemisch goss man auf Eis. Erhalten 1,8 g Kristalle. Smp. nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 144°.

3,718 mg Subst. gaben 9,742 mg  $\text{CO}_2$  und 3,437 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,494 mg Subst. gaben 0,271 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (21°/716 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$  Ber. C 71,81 H 10,25 N 8,38%

Gef. „ 71,51 „ 10,34 „ 8,49%

Es liegt das Säureamid XIX vor.

### C) $\beta$ -Isoecyclolavandulol, $\beta$ -Apocyclolavandulol<sup>1)</sup>

$\beta$ -Isoecyclolavandulyl-Verbindungen.

Ausgangsmaterial. Dihydro-isophoron XX wurde durch Hydrierung von Isophoron in Gegenwart von *Raney*-Nickel hergestellt und über die Hydrogensulfidverbindung gereinigt. Ausbeute 80%. Sdp.<sub>10</sub> 76–78°.

Äthoxalylketon XXI und  $\beta$ -Ketoester XXII. Die Kondensation von Dihydro-isophoron XX mit Oxalsäureester zum Äthoxalylketon XXI und die Decarbonylierung des letztern wurden auf die gleiche Weise ausgeführt wie bei der Darstellung des

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von K. Hutschneker.

1,1-Dimethyl-4-carboxäthyl-cyclohexanon-(3) beschrieben worden war<sup>1)</sup>. Aus 30 g Keton XX erhalten 19,2 g (42%) Ketoester XXII, Sdp.<sub>10</sub> 120–125° (Hauptmenge 125°). Analysenfraktion  $d_4^{20} = 0,9941$ ;  $n_D^{20} = 1,4567$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{12}H_{20}O_3$   $|\bar{1}$  (Enolform) 58,12; gef. 58,12.

3,487 mg Subst. gaben 8,666 mg CO<sub>2</sub> und 2,875 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_3$  Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 67,82 H 9,23%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: feine, gelbe Nadeln. Smp. 174° (aus CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH).

3,979 mg Subst. gaben 8,031 mg CO<sub>2</sub> und 2,196 mg H<sub>2</sub>O

2,800 mg Subst. gaben 0,358 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°/726 mm)

$C_{18}H_{24}O_6N_4$  Ber. C 55,09 H 6,17 N 14,28%

Gef. „ 55,08 „ 6,18 „ 14,38%

Oxyester XXIII. Reduktion von 12,3 g Ketoester XXII in 70 cm<sup>3</sup> Feinsprit mit Raney-Nickel aus 12 g Legierung gab 10,5 g (85%) Oxyester XXIII, Sdp.<sub>10</sub> 120°;  $d_4^{20} = 0,9864$ ;  $n_D^{20} = 1,4571$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{12}H_{22}O_3$  58,59; gef. 59,17.

3,602 mg Subst. gaben 8,832 mg CO<sub>2</sub> und 3,243 mg H<sub>2</sub>O

$C_{14}H_{24}O_3$  Ber. C 67,25 H 10,35% Gef. C 66,91 H 10,07%

Allophanat: Smp. 124–125° (aus CH<sub>3</sub>OH—H<sub>2</sub>O).

3,849 mg Subst. gaben 7,849 mg CO<sub>2</sub> und 2,632 mg H<sub>2</sub>O

$C_{14}H_{24}O_3N_2$  Ber. C 55,98 H 8,05% Gef. C 55,65 H 7,65%

Ungesättigter Ester XXIV. Wasserabspaltung aus 17,4 g Oxyester XXIII mit SOCl<sub>2</sub>-Pyridin nach der beim Cyanhydrin XVII angegebenen Methode. Erhalten 11,8 g (67%)  $\beta$ -Isocyclolavandulylester XXIV, Sdp.<sub>12</sub> 100–105°. Analysenfraktion 100° (11 mm);  $d_4^{20} = 0,9292$ ;  $n_D^{20} = 1,4550$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{12}H_{20}O_2$   $|\bar{1}$  56,60; gef. 57,31.

3,336 mg Subst. gaben 8,920 mg CO<sub>2</sub> und 3,087 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_2$  Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 72,97 H 10,32%

$\beta$ -Isocyclolavandulylsäure (XXV). 11 g Ester XXIV gaben bei der Verseifung mit 55 cm<sup>3</sup> 10proz. methanolischer KOH ( $\frac{1}{2}$  Std. Wasserbad) 9,0 g Säure. Nach viermaligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH—H<sub>2</sub>O Smp. 101°; nadelige Kristalle.

3,572 mg Subst. gaben 9,344 mg CO<sub>2</sub> und 3,119 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{16}O_2$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,39 H 9,77%

$\beta$ -Isocyclolavandulol (XXVI). 3 g Säure in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden mit 3 g LiAlH<sub>4</sub> in 50 cm<sup>3</sup> Äther reduziert. Erhalten 2,1 g Alkohol XXV (75%) vom Sdp.<sub>10</sub> 97 bis 101°. Analysenfraktion  $d_4^{20} = 0,9112$ ;  $n_D^{20} = 1,4741$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{18}O$   $|\bar{1}$  47,24; gef. 47,58.

3,867 mg Subst. gaben 11,044 mg CO<sub>2</sub> und 4,074 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,94 H 11,79%

Allophanat: Smp. 147° (viermal aus CH<sub>3</sub>OH—H<sub>2</sub>O).

3,670 mg Subst. gaben 8,005 mg CO<sub>2</sub> und 2,722 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$  Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,53 H 8,29%

#### $\beta$ -Apocyclolavandulyl-Verbindungen.

Oxyester XXVIII. 16,25 g 1,1-Dimethyl-4-carboxäthyl-cyclohexanon-(3)<sup>1)</sup> wurden wie Ketoester XXII katalytisch reduziert. Erhalten 15,0 g (91,5%) Oxyester XXVIII, Sdp.<sub>11</sub> 117–120°, Mittelfraktion 118°.  $d_4^{20} = 1,0101$ ;  $n_D^{20} = 1,4570$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{11}H_{20}O_3$  53,98; gef. 54,00.

3,400 mg Subst. gaben 8,199 mg CO<sub>2</sub> und 3,017 mg H<sub>2</sub>O

$C_{11}H_{20}O_3$  Ber. C 65,97 H 10,07% Gef. C 65,81 H 9,93%

<sup>1)</sup> A. Brenner & H. Schinz, Helv. 35, 1333 (1952).

Allophanat: Smp. 153,5—154,5° (viermal aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ).

3,772 mg Subst. gaben 7,529 mg  $\text{CO}_2$  und 2,598 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,058 mg Subst. gaben 0,272  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (20°/723 mm)

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$  Ber. C 54,53 H 7,75 N 9,78%

Gef. „ 54,47 „ 7,71 „ 9,86%

Ungesättigter Ester XXIX. 15,2 g Oxyester XXVIII wurden mit  $\text{SOCl}_2$ -Pyridin dehydratisiert wie der Oxyester XXIII. Erhalten 9,0 g (65%)  $\beta$ -Apocyclolavandulylester XXIX, Sdp.<sub>11</sub> 96—102°, Analysenfraktion:  $d_4^{20} = 0,9504$ ;  $n_D^{20} = 1,4607$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$   $\left| \begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix} \right|$  51,98; gef. 52,60.

3,983 mg Subst. gaben 10,592 mg  $\text{CO}_2$  und 3,550 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,57 H 9,97%

$\beta$ -Apocyclolavandulylsäure (XXX). 2,05 g Ester XXIX gaben bei der Verseifung 1,70 g Säure XXX. Smp. 122—124°. Analysenpräparat Smp. 123—124° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ).

3,805 mg Subst. gaben 9,788 mg  $\text{CO}_2$  und 3,150 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,20 H 9,26%

$\beta$ -Apocyclolavandulol (XXXI). Die Reduktion der Säure XXX gab den Alkohol XXXI, Sdp.<sub>11</sub> 94—95°. Allophanat: Smp. 174° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

3,658 mg Subst. gaben 7,824 mg  $\text{CO}_2$  und 2,600 mg  $\text{H}_2\text{O}$

2,954 mg Subst. gaben 0,331  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (19°/716 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 58,39 H 8,02 N 12,38%

Gef. „ 58,37 „ 7,95 „ 12,34%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Das IR.-Spektrum verdanken wir Herrn Dr. H. H. Günthard; es wurde mit dem Infrarot-Spektrophotometer von Baird aufgenommen.

### Zusammenfassung.

A) Aus  $\gamma$ -Cyclolavandulol wurde über  $\beta$ -Cyclolavandulal  $\beta$ -Cyclolavandulyliden-aceton, ein mit dem  $\beta$ -Ionon verwandtes Keton hergestellt.

B)  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure,  $\beta$ -Cyclolavandulol und  $\beta$ -Cyclolavandulal wurden ausgehend von  $\alpha$ -Cyclogeraniolen über 1,1,3-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexen-(3) hergestellt.

Es wurde ein Weg ausprobiert, die gleichen Verbindungen über 1,1,3-Trimethyl-cyclohexanon-(4) zu gewinnen. Die Darstellung dieses Ketons sowie einiger anderer Zwischenprodukte wird beschrieben.

C) Es wurden ferner  $\beta$ -Isocyclolavandulylsäure und  $\beta$ -Apocyclolavandulylsäure und die entsprechenden Alkohole hergestellt.

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