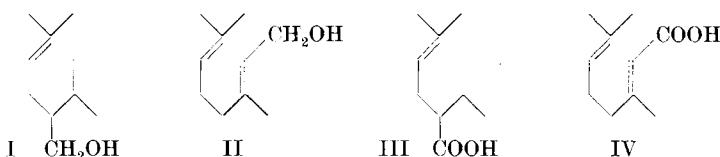


## 253. Über die Lavandulylsäure und ihre Umwandlungsprodukte

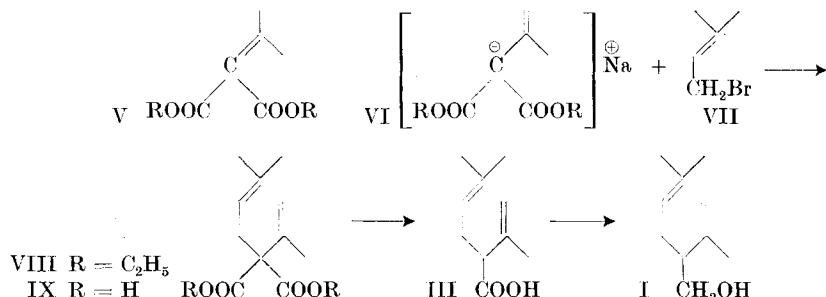
von W. Kuhn<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(26. VIII. 52.)

In den letzten Jahren haben wir nach verschiedenen Methoden den dem Geraniol (II) ähnlichen Monoterpenalkohol Lavandulol (I) sowie eine Anzahl mit ihm verwandter aliphatischer und cyclischer Verbindungen synthetisch bereitet. Es fehlte uns aber bisher die dem Lavandulol entsprechende Säure, die sog. Lavandulylsäure (III). Diese Substanz ist wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit der Geranumsäure (IV) von Interesse, zu der sie strukturell im gleichen Verhältnis steht wie das Lavandulol zum Geraniol.



Wir konnten nun die Lavandulylsäure auf einfache Art und in guter Ausbeute herstellen. Die Synthese beruht auf einer Anwendung der von A. C. Cope & E. M. Hancock<sup>2)</sup> beschriebenen Kondensation von Isopropyliden-malonester (V) mit Alkylbromiden.



Das Natriumenolat VI wurde mit Isoprenhydrobromid (VII) zur Reaktion gebracht. Den erhaltenen Isopentenyl-isopropenyl-malonester (VIII) verseifte man zur entsprechenden Dicarbonsäure IX und unterwarf diese der Decarboxylierung bei  $170^{\circ}$  unter verminderter Druck; dabei erhielt man die Lavandulylsäure (III).

Entscheidend für das Gelingen der Synthese ist die Tatsache, dass die durch die Bildung des Natrium-isopropyliden-malonesters (VI)

<sup>1)</sup> Vgl. die demnächst erscheinende Diss. W. Kuhn.

<sup>2)</sup> Am. Soc. **60**, 2644 (1938).

aus der  $\alpha, \beta$ - in die  $\beta, \gamma$ -Stellung umgelagerte Doppelbindung beim Übergang von IX in III ihre Lage nicht merklich ändert. Das UV.-Spektrum der Säure III zeigt kontinuierliche Absorption zwischen ca. 320 und 220 m $\mu$  (Endabsorption  $\log \epsilon = 3,4$ ). Im IR.-Spektrum (Fig. 1) ist keine  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 1620 cm $^{-1}$  vorhanden; das Produkt kann deshalb keinen grösseren Betrag der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten „Isolavandulysäure“<sup>1)</sup> enthalten. Die Kurve zeigt im übrigen die für die ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ )-Gruppierung charakteristische  $\delta(\text{CH})$ - und  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 902 bzw. 1651 cm $^{-1}$ . Ferner sind  $\delta(\text{CH})$ -Banden der dreifach sub-

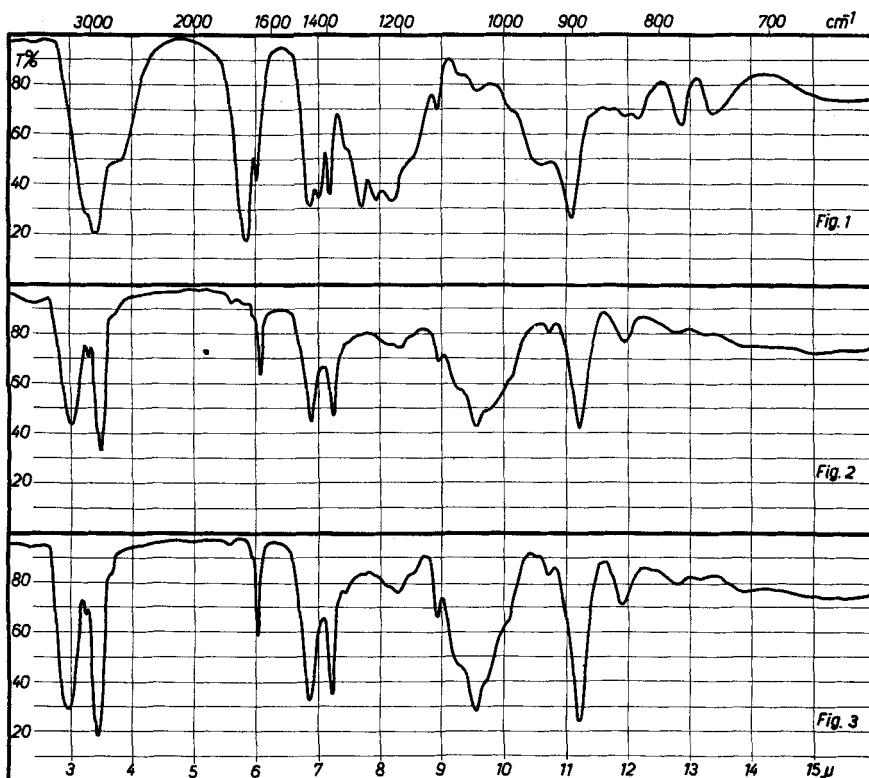


Fig. 1: Lavandulysäure (III):  $\delta(\text{CH})$  902<sup>2)</sup>,  $\nu(\text{CC})$  1651;  $\delta(\text{CH})$  822, 838<sup>3)</sup>;  $\nu(\text{OH})$ —COOH ca. 2650 (breit);  $\nu(\text{CO})$ —COOH 1704.

Fig. 2: Lavandulol (I):  $\delta(\text{CH})$  892,  $\nu(\text{CC})$  1647;  $\delta(\text{CH})$  840,  $\nu(\text{CC})$  1672;  $\delta(\text{OH})$  1050,  $\nu(\text{OH})$  3400.

Fig. 3: Lavandulol, (-)-drehend, natürlich: identisch mit Fig. 2.

<sup>1)</sup> Nomenklatur analog dem „Isolavandulol“ von H. Schinz & J. P. Bourquin, Helv. 25, 1591 (1942).

<sup>2)</sup> Die Zahlen bedeuten die Wellenzahlen („wave numbers“) in cm $^{-1}$ .

<sup>3)</sup> Die entsprechende  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei ca. 1675 cm $^{-1}$  ist nicht beobachtbar, da sie durch die  $\nu(\text{CO})$ —COOH-Bande verdeckt ist.

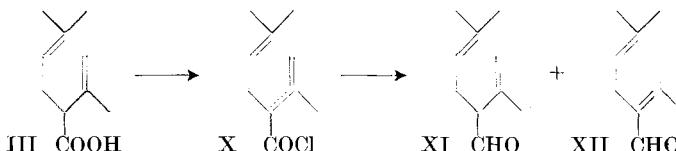
stituierten Doppelbindung vom andern Ende der Molekel ( $>\text{C}=\text{CH}-$ ) bei 822 und  $838 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar<sup>1)</sup><sup>2)</sup>.

Die Lavandulylsäure ist eine Flüssigkeit vom Sdp.  $_{0,03} = 87-88^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9470$ ;  $n_D^{20} = 1,4702$ .

Durch Reduktion der Säure III mit  $\text{LiAlH}_4$  erhielt man Lavandulol (I), welches die folgenden Daten zeigte:  $d_4^{19} = 0,8799$ ;  $n_D^{19} = 1,4702$ . Das Allophanat schmolz bei  $117-118^\circ$ . Mischschmelzpunkte mit gleichschmelzenden Präparaten aus synthetischem ( $\pm$ )-Lavandulol und aus natürlichem (—)-Lavandulol ergaben keine Depressionen. Das IR.-Spektrum (Fig. 2) weist bei  $892$  und  $1647 \text{ cm}^{-1}$  typische Banden der endständigen Methylengruppe auf. Die  $\delta(\text{CH})$ -Bande der dreifach substituierten Doppelbindung liegt bei  $840 \text{ cm}^{-1}$ ; bei  $1672 \text{ cm}^{-1}$  tritt die  $\nu(\text{CC})$ -Bande auf. Das IR.-Spektrum ist praktisch identisch mit demjenigen von reinem natürlichem (—)-Lavandulol (aus dem Allophanat vom Smp.  $117-118^\circ$  regeneriert), welches zum Vergleich ebenfalls aufgenommen wurde (Fig. 3).

Es liegt hier somit ein neuer Weg zur Darstellung von Lavandulol vor, der den bisherigen Synthesen dieser Verbindung durch seine Einfachheit überlegen ist.

Bei der Umsetzung der Lavandulylsäure (III) mit Thionylchlorid erhielten wir das Säurechlorid X. Dieses wurde nach Rosenmund in Gegenwart von 4-proz. Palladium-Calciumcarbonat ohne Inhibitor in siedendem Toluol zur Aldehydstufe reduziert. Während dieser Operation — vielleicht auch schon bei der Bereitung des Säurechlorids — fand teilweise Verschiebung der Doppelbindung in die  $\alpha, \beta$ -Lage zur Carbonylgruppe statt, und man erhielt ein nicht analysenreines Gemisch von Lavandulal (XI) und Isolavandulal (XII).



Die isomeren Aldehyde wurden durch die 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert. Die Hauptmenge bestand aus roten Nadeln vom Smp.  $155^\circ$  (XII), daneben wurden wenig gelbe Blättchen vom Smp.  $93^\circ$  (XI) isoliert<sup>3)</sup>. Das erste der beiden Präparate war nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Derivat des von *A. Lauchenauer & H. Schinz*<sup>4)</sup> nach ihrem Spezialverfahren erhaltenen Aldehyds. Aus

<sup>1)</sup> Die entsprechende  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei ca.  $1675 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht beobachtbar, da sie durch die  $\nu(\text{CO})$ -Bande verdeckt wird.

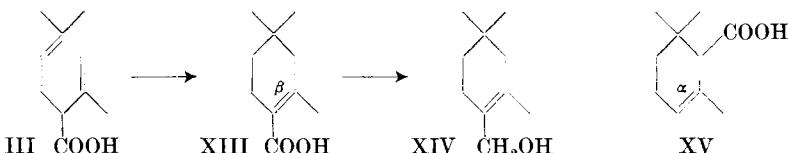
<sup>2)</sup> Vgl. den eingehenderen Kommentar der IR.-Spektren am Fuss der Figuren.

<sup>3)</sup> Wahrscheinlich tritt bei der Herstellung der Dinitrophenylhydrazone weitere Isomerisierung von XI zu XII ein.

<sup>4)</sup> Helv. **32**, 1265 (1949).

dem Rohsemicarbazon des Aldehydgemisches wurde beim Umkristallisieren das dem Lavandulal (XI) entsprechende Derivat vom Smp. 128–129° gewonnen.

Die Lavandulylsäure (III) wurde schliesslich cyclisiert. Dazu benutzten wir die von *K. Bernhauer & R. Forster*<sup>1)</sup> zur Gewinnung von Cyclogeraniumsäure aus Geraniumsäure angegebene Vorschrift. Die Methode besteht darin, dass man die aliphatische Ausgangssäure mit einem Gemisch von Ameisensäure und wenig konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehen lässt. Die erhaltene Cyclosäure kristallisierte nach einmaliger Destillation und zeigte nach Reinigung den Smp. 109–110°.



Das UV.-Spektrum der Cyclolavandulylsäure zeigt  $\lambda_{\max}$  225 m $\mu$ , log  $\varepsilon = 3,95$ ; die Doppelbindung befindet sich also in Konjugation zur COOH-Gruppe, d. h. die Verbindung besitzt die Formel XIII einer  $\beta$ -Cyclosäure<sup>2)</sup>. Sie erwies sich auf Grund der Mischprobe als identisch mit der von *A. Brenner & H. Schinz*<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Cyclogeraniolen synthetisch erhaltenen  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure vom Smp. 110–111°, welche auch das gleiche UV.-Spektrum zeigt. Die IR.-Spektren der beiden auf verschiedenen Wegen bereiteten Cyclosäuren sind ebenfalls praktisch identisch (Fig. 4 und 5). Beide weisen auf das Vorliegen der  $\beta$ -Form bei Abwesenheit des  $\alpha$ - und des  $\gamma$ -Isomeren, da bei 1621 bzw. 1623 cm<sup>-1</sup> deutliche Banden vorhanden sind, dagegen diejenigen bei 800–840 cm<sup>-1</sup> und bei 890–900 cm<sup>-1</sup> fehlen.

In der Cyclolavandulylsäure liegt das Analogon der Cyclogeraniumsäure vor. Beim Ringschluss der Geraniumsäure erhält man indessen vorwiegend  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure (XV), da in diesem Fall die benachbarte gem.-Dimethylgruppe die Wanderung der Doppelbindung in die zur Carboxylgruppe konjugierte Stellung erschwert.

Bei der Reduktion der  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure mit LiAlH<sub>4</sub> wurde  $\beta$ -Cyclolavandulol (XIV) erhalten, dessen Allophanat bei 162–163° schmolz. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat von *A. Brenner & H. Schinz* (Smp. 163–164°) zeigte keine Erniedrigung des Smp. Auch das IR.-Spektrum der Verbindung XIII (Fig. 6) war mit demjenigen des  $\beta$ -Cyclolavandulols der genannten Autoren weitgehend identisch<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> J. pr. 147, 199 (1936).

<sup>2)</sup> Über die Benennungen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bei den vom Cyclolavandulol abgeleiteten Verbindungen vgl. *U. Steiner & H. Schinz*, Helv. 34, 1510, Anm. 4 (1951).

<sup>3)</sup> Helv. 35, 1615 (1952).

<sup>4)</sup> Vgl. Kurve von *A. Brenner & H. Schinz*, I. c.

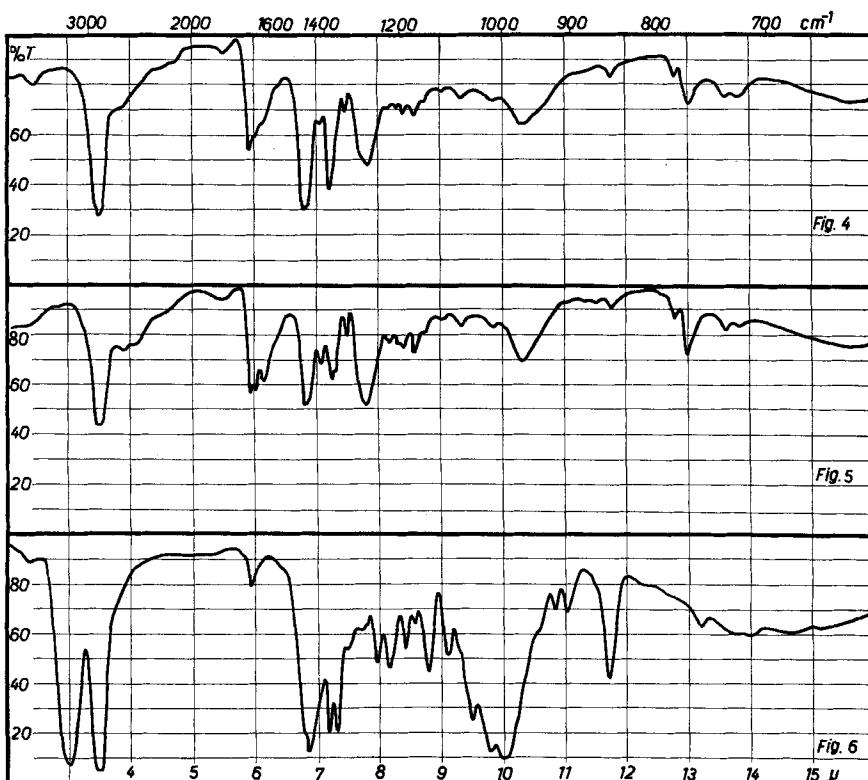


Fig. 4:  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure Smp. 109—110° (XIII)<sup>1</sup>:  $\nu(\text{CC}) \beta$  1621;  $\delta(\text{CH}) \alpha$  800—840 und  $\delta(\text{CH}) \gamma$  890—900 fehlen;  $\nu(\text{OH})$ —COOH ca. 2500;  $\delta(\text{OH})$ —COOH 970;  $\nu(\text{CO})$ —COOH 1683, 1661; gem. Dimethyl Dublett 1383, 1371 S<sup>2</sup>.

Fig. 5:  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure Smp. 110—111°, von Brenner & Schinz:  $\nu(\text{CC}) \beta$  1623;  $\delta(\text{CH}) \alpha$  800—840 und  $\delta(\text{CH}) \gamma$  890—900 fehlen;  $\nu(\text{OH})$ —COOH ca. 2500;  $\delta(\text{OH})$ —COOH 970;  $\nu(\text{CO})$ —COOH 1680, 1661 gem. Dimethyl Dublett 1381, 1371 S.

Fig. 6:  $\beta$ -Cyclolavandulol (XIV):  $\nu(\text{CC}) \beta$  1680, 1667 S;  $\delta(\text{CH}) \alpha$  800—840 und  $\delta(\text{CH}) \gamma$  890—900 fehlen;  $\delta(\text{OH})$  1000;  $\nu(\text{OH})$  3330; gem. Dimethyl Dublett 1392, 1371.

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

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

Isopentenyl-isopropenyl-malonester (VIII). Isoprenhydrobromid (VII). Das Bromid VII wurde durch Bromieren von  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allylalkohol (sog. primärer Isoprenalkohol) mittels  $\text{PBr}_3$  in Petrolätherlösung in Gegenwart von 0,15 Mol abs. Pyridin gewonnen<sup>4</sup>. Sdp.<sub>100</sub> 68—70°; Ausbeute 75%. Der Isoprenalkohol (Sdp.<sub>100</sub> 85—86°) war

<sup>1)</sup> Die Spektren der festen Substanzen (entspr. Fig. 4 und 5) sind in Nujol aufgenommen. <sup>2)</sup> S = Schulter.

<sup>3)</sup> Die Smp.sind im Kupferblock bestimmt. Die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

<sup>4)</sup> Für eine genaue Beschreibung vgl. H. L. Simon, A. Kaufmann & H. Schinz, Helv. **29**, 1137 (1946); hier diente Dimethyl-vinylcarbinol (sog. tertärer Isoprenalkohol) als Ausgangsmaterial; bei der Bromierung tritt Allylumlagerung ein, und man erhält das gleiche primäre Bromid wie aus dem primären Isoprenalkohol. Im exp. Teil der Arbeit dieser Autoren, S. 1137, wurde vergessen anzugeben, dass ein Zusatz von 15% Pyridin verwendet worden war.

durch Reduktion von Dimethyl-acrylsäure mit  $\text{LiAlH}_4^1$ ), die Dimethyl-acrylsäure durch Oxydation von Mesityloxyd mit 10-proz.  $\text{NaOCl}$ -Lösung<sup>2</sup>) gewonnen worden.

**Kondensation.** 3 g Na-Pulver wurden mit  $300 \text{ cm}^3$  abs. Äther überdeckt und unter starkem Röhren bei Zimmertemperatur langsam tropfenweise mit einer Lösung von 25 g Isopropyliden-malonsäurediäthylester<sup>3</sup>) in  $100 \text{ cm}^3$  Äther versetzt. Nach kurzer Zeit begann das Enolat VI auszufallen. Man erhitzte hierauf das Gemisch 15 Std. am Rückfluss<sup>4</sup>) und versetzte es dann mit 22 g Isoprenhydrobromid (VII). Nach weiterem 36stündigem Kochen am Rückfluss reagierte das Produkt neutral. Es wurde in Wasser gegossen und die ätherische Schicht abgetrennt. Den nach Waschen mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand schüttelte man 12 Std. mit  $50 \text{ cm}^3$  40-proz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung<sup>5</sup>) und nahm darauf das Öl wieder in Äther auf. Den aus der neutral gewaschenen Lösung gewonnenen Rohester destillierte man im Vigreux-Kolben. Erhalten 26 g (78%) Dicarbonester VIII,  $\text{Sdp}_{0,03}$  93°;  $d_4^{20} = 0,9868$ ;  $n_D^{20} = 1,4581$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4 \frac{1}{2}$  73,84; gef. 74,22.

3,767 mg Subst. gaben 9,231 mg  $\text{CO}_2$  und 2,994 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$  Ber. C 67,13 H 9,02% Gef. C 66,87 H 8,89%

**Lavandulylsäure (III).** 9,4 g Dicarbonester VIII wurden mit  $27 \text{ cm}^3$  25-proz. methanolischer Kalilauge 1 Std. am Rückfluss gekocht. Nach kurzer Zeit fiel Dikaliumsalz aus. Nach Abdestillieren des Methanols wurde der kristalline Rückstand in Wasser gelöst. Spuren Neutralteile entfernte man durch Ausziehen mit Äther. Durch Ansäuern der Kaliumsalzlösung mit der berechneten Menge konz. HCl unter Kühlung wurde die Dicarbonsäure IX in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das so gewonnene Produkt erhitzte man bei 100 mm auf 175° (Badtemperatur). Die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bewirkte deutliche Senkung des Vakuums. Rektifikation mit einer Widmer-Kolonne lieferte 3,98 g (65%) Lavandulylsäure (III).  $\text{Sdp}_{0,03}$  87–88°;  $d_4^{20} = 0,9470$ ;  $n_D^{20} = 1,4702$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 \frac{1}{2}$  48,96; gef. 49,58.

3,672 mg Subst. gaben 9,570 mg  $\text{CO}_2$  und 3,114 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,12 H 9,49%

UV.-Spektrum:  $\lambda$  340  $\mu\text{m}$ :  $\log \epsilon = 1,5$ ; 320 : 1,9; 300 : 2,1; 280 : 2,05; 260 : 2,4; 240 : 3,0; 220 : 3,4.

IR.-Spektrum, s. Fig. 1.

**Lavandulol (I).** 2 g  $\text{LiAlH}_4$  wurden in  $50 \text{ cm}^3$  abs. Äther aufgeschlemmt, dazu wurde unter kräftigem Röhren eine Lösung von 4,8 g Lavandulylsäure (III) in  $20 \text{ cm}^3$  abs. Äther eingetropft und das Gemisch noch  $\frac{1}{2}$  Std. weitergerührt. Dann zerstörte man das überschüssige  $\text{LiAlH}_4$  durch vorsichtige tropfenweise Zugabe von Wasser, löste das gebildete  $\text{Al(OH)}_3$  mit 20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trennte die beiden Schichten. Der Ätherrückstand wurde aus einem Vigreux-Kolben destilliert. Man erhielt 3,34 g (75%) Lavandulol (I) vom  $\text{Sdp}_{11}$  96°.  $d_4^{19} = 0,8799$ ;  $n_D^{19} = 1,4702$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \frac{1}{2}$  48,97; gef. 48,92.

3,260 mg Subst. gaben 9,283 mg  $\text{CO}_2$  und 3,431 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,71 H 11,78%

IR.-Spektrum, s. Fig. 2. Vergleichsspektrum von natürlichem (–)-Lavandulol (aus Allophanat Smp. 117–118°)<sup>6</sup>) s. Fig. 3.

<sup>1)</sup> Die Reduktion wurde bereits von A. Bolleter, K. Eiter & H. Schmid beschrieben, Helv. **34**, 191 (1951).

<sup>2)</sup> Ibidem; vgl. auch Org. Synth. **23**, 27.

<sup>3)</sup> Hergestellt nach B. C. Cope & E. M. Hancock, Am. Soc. **60**, 2644 (1938).

<sup>4)</sup> Bei kürzerer Kochdauer ist die Umsetzung unvollständig.

<sup>5)</sup> Dabei wird nicht in Reaktion getretener Isopropyliden-malonester zu Aceton und Malonsäureamid zersetzt, vgl. Cope & Hancock, I. c.

<sup>6)</sup> Präparat beschrieben von H. Schinz & C. F. Seidel, Helv. **25**, 1572 (1942).

Allophanat Smp. 117—118° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

3,746 mg Subst. gaben 8,248 mg  $\text{CO}_2$  und 2,853 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,09 H 8,53%

Mischproben mit gleichschmelzenden Kontrollpräparaten aus ( $\pm$ )-Lavandulol (Synthese von Schinz & Schäppi<sup>1)</sup>) und aus natürlichem (-)-Lavandulol ergaben keine Depressionen.

Lavandulol (XI) und Isolavandulol (XII). *Lavandulylsäurechlorid (X)*. Zu einer Lösung von 6 g Lavandulylsäure (III) in 25 cm<sup>2</sup> abs. Äther wurden unter Röhren bei 0° 10 g  $\text{SOCl}_2$  in 20 cm<sup>2</sup> Äther zugetropft. Dann wurde das Gemisch langsam auf Zimmertemperatur gebracht und schliesslich 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Äthers und des überschüssigen  $\text{SOCl}_2$  erhielt man 5,0 g (75%) Säurechlorid X vom Sdp.<sub>11</sub> 87—89°.

*Reduktion nach Rosenmund*. Zur Reduktion des Säurechlorids wurde der Apparat von P. Bächli<sup>2)</sup> benutzt. In das Reaktionsgefäß gab man zuerst 50 cm<sup>2</sup> reines abs. Toluol und destillierte einige cm<sup>2</sup> davon ab. Dann trug man eine Lösung von 5 g Säurechlorid X in wenig Toluol, sowie 1,5 g 4-proz.  $\text{Pd}—\text{CaCO}_3$  ein und erwärmt das Ganze auf 135° (Badtemperatur). Der  $\text{H}_2$ -Strom wurde so reguliert, dass der Katalysator fein verteilt blieb. Den Verlauf der Reaktion verfolgte man durch Titration des entweichenden  $\text{HCl}$ . Nach 8 Std. kam die Reaktion zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert und aus dem Filtrat das Toluol im partiellen Vakuum mit einer doppelt wirkenden Widmer-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand destillierte man aus einem Vigureux-Kolben. Der auf diese Weise erhaltene, nicht analysenreine Aldehyd zeigte Sdp.<sub>11</sub> 65—70°. Die Ausbeute betrug infolge von Verlusten durch das hochsiedende Lösungsmittel nur 1,8 g (43%).

UV.-Absorptionskurve:  $\lambda$  300 m $\mu$ : log  $\varepsilon$  = 2,0; 280: 2,3; 260: 2,85; 240: 3,05; 220: 3,3.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Hauptmenge nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  rote Nadeln vom Smp. 155° (Präparat A). Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Dinitrophenylhydrazone von A. Lauchenauer & H. Schinz<sup>3)</sup> zeigte keine Erniedrigung. Aus den leichtest löslichen Anteilen der Mutterlaugen wurde eine geringe Menge gelber Blättchen vom Smp. 95° isoliert (Präparat B).

A. 3,667 mg Subst. gaben 7,776 mg  $\text{CO}_2$  und 1,997 mg  $\text{H}_2\text{O}$

B. 3,220 mg Subst. gaben 6,822 mg  $\text{CO}_2$  und 1,734 mg  $\text{H}_2\text{O}$

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

Gef. Präparat A: C 57,87 H 6,09% Präparat B: C 57,82 H 6,02%

Semicarbazon: Smp. 128—129° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $\lambda_{\text{max}}$  232 m $\mu$ , log  $\varepsilon$  = 4,15

3,740 mg Subst. gaben 8,632 mg  $\text{CO}_2$  und 3,007 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$  Ber. C 63,12 H 9,15% Gef. C 62,99 H 9,00%

$\beta$ -Cyclolavandulylsäure (XIII). 2 g Lavandulylsäure (III) wurden unter kräftigem Schütteln und unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 6 g  $\text{HCOOH}$  (100-proz.) und 0,5 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und das Ganze über Nacht stehengelassen. Die nach dieser Zeit auskristallisierten 200 mg Cyclosäure wurden abgenutscht, vom Filtrat die  $\text{HCOOH}$  abgesaugt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 10-proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung das Natriumsalz gebildet. Zur Entfernung von wenig Neutralteilen wurde die alkalische Lösung 3mal mit Äther ausgezogen. Die beim Ansäuern mit  $\text{HCl}$  1:1 (Eiskühlung) gewonnene Säure wurde durch Extraktion mit Äther isoliert. Der Rückstand der Ätherlösung wurde destilliert, Sdp.<sub>0,09</sub> 83°. Rückstand 0,7 g. Das Destillat wurde analysiert.

3,164 mg Subst. gaben 8,254 mg  $\text{CO}_2$  und 2,684 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,19 H 9,49%

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 1483 (1947).

<sup>2)</sup> Diss. P. Bächli, ETH., 1950, S. 59; vgl. eine kurze Beschreibung P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1164 (1951).

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

Die Substanz erstarre rasch und fast vollständig. Sie wurde mit den oben abgetrennten 0,2 g vereinigt und aus wässrigem CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert. Smp. 109—110°.

3,718 mg Subst. gaben 9,722 mg CO<sub>2</sub> und 3,210 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 71,36 H 9,66%

Bei der Mischprobe mit einem Kontrollpräparat von *A. Brenner & H. Schinz*<sup>1)</sup> (Smp. 110—111°) wurde der Smp. nicht erniedrigt.

UV.-Spektrum:  $\lambda$  280 m $\mu$ : log  $\epsilon$  = 2,0; 260 : 2,6; 240 : 3,7; 225 : 3,95 (Maximum); 220 : 3,9.

IR.-Spektrum, s. Fig. 4; Kontrollpräparat, s. Fig. 5.

$\beta$ -Cyclolavandulol (XIV). 2 g LiAlH<sub>4</sub> wurden in 70 cm<sup>3</sup> abs. Äther aufgeschlemmt und unter Turbinieren mit einer Lösung von 5,3 g  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure (XIII) in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther versetzt. Die Aufarbeitung ergab 3,5 g (72%) Alkohol XIV vom Sdp.<sub>11</sub> 100—101°. d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9161; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4811; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 47,24; gef. 47,92.

3,683 mg Subst. gaben 10,462 mg CO<sub>2</sub> und 3,819 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,52 H 11,60%

IR.-Spektrum, s. Fig. 6.

Allophanat: Smp. 162—163° (4 mal aus CH<sub>3</sub>OH).

3,738 mg Subst. gaben 8,182 mg CO<sub>2</sub> und 2,740 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 59,73 H 8,22%

Mischsmp. mit einem Kontrollpräparat von *Brenner & Schinz* (Smp. 163—164°) keine Erniedrigung.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der UV.-Spektren besorgte Herr A. Habbeis, diejenige der IR.-Spektren Herr A. Hübscher. Die Interpretation der IR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. H. H. Günthard.

### Zusammenfassung.

Lavandulylsäure wurde durch Kondensation von Isoprenhydrobromid mit Isopropyliden-malonester, Verseifung und Decarboxylierung des Reaktionsproduktes hergestellt.

Damit ist auch das Lavandulol, das aus Lavandulylsäure durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> entsteht, auf eine Art zugänglich geworden, die einfacher ist als alle bisherigen Synthesen.

Ferner wurde aus Reduktion durch Lavandulylsäure nach Rosenmund ein Gemisch von Lavandulal und Isolavandulal hergestellt.

Bei der Cyclisation der Lavandulylsäure mit Ameisensäure-Schwefelsäure wurde  $\beta$ -Cyclolavandulylsäure erhalten, welche bei der Reaktion mit LiAlH<sub>4</sub>  $\beta$ -Cyclolavandulol lieferte.

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

<sup>1)</sup> Helv. 35, 1615 (1952).