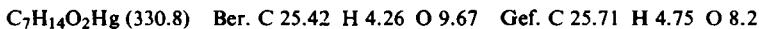


Neopentylbromid geschah nach L. H. SOMMER²¹⁾, die Umsetzung mit Quecksilberchlorid nach F. C. WHITMORE und Mitarbb.²²⁾. Hierbei entstand als Nebenprodukt eine erhebliche Menge *Neopentyl-quecksilberchlorid*, Schmp. 117–118° (aus Äthanol), das analog dem Verfahren von H. GILMAN und G. F. WRIGHT²³⁾ mit Hydrazinhydrat in methanol. Natronlauge ebenfalls in *Di-neopentyl-quecksilber* (Sdp._{3,5} 70–71°, Schmp. 39–40°) übergeführt wurde.

Neopentyl-quecksilberacetat: 0.58 g *Di-neopentyl-quecksilber* in 20 ccm Äthanol wurden mit 5.4 g *Quecksilberacetat* unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde aus Petroläther kristallisiert: Kurze Prismen, Schmp. 71–71.5°. Ausb. 0.8 g.



Mit CaCl_2 wurde *Neopentyl-quecksilberchlorid* erhalten.

Oxydation von Di-neopentyl-quecksilber: 25.7 g *Di-neopentyl-quecksilber* wurden mit 33.7 g *Bleitetraacetat* in 250 ccm absol. Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und noch heiß vom *Blei(II)-acetat* (24.5 g) abgesaugt, wobei zwischen Saugflasche und Pumpe eine Kühlzelle geschaltet wurde. Filtrat und Kondensat wurden mit einer guten Füllkörperkolonne auf 75 ccm eingeengt, wobei alles unter 80° Siedende gesondert aufgefangen wurde. Der Rest des Lösungsmittels wurde i. Vak. abdestilliert und durch starkes Kühlen quantitativ aufgefangen. Hieraus ließen sich durch Fraktionierung i. Vak. 2.5 g (26%) *tert.-Amylacetat* vom Sdp.₆₆ 58–65°, n_{D}^{20} 1.4050, gewinnen. Identifizierung durch Vergleich von Refraktion und IR-Spektrum mit einem synthet. Präparat. Das Spektrum von *Neopentylacetat* ist recht verschieden.

Aus dem unter 80° siedenden Anteil konnten mit Brom 0.7 g *Trimethyläthylen-dibromid* hergestellt und durch Fraktionierung isoliert werden. Sdp.₁₀ 48–50°, n_{D}^{20} 1.5055. Auch hier stimmte das IR-Spektrum mit dem eines synthet. Vergleichspräparats überein. Aus den Verdampfungsrückständen konnten 24.0 g rohes *Neopentyl-quecksilberacetat* isoliert werden. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 69–70°.

HEINZ PAUL und IRMGART WENDEL

Über Bicyclo-[0.3.3]-octane, II¹⁾

SYNTHESE VON 1-ALKYL-BICYCLO-[0.3.3]-OCTANONEN-(2)

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 5. April 1957)

α -[Cyclopentanonyl-(2)]-acylessigsäureester liefern bei der Ketonspaltung semicyclische 1,4-Diketone, die durch innermolekulare Kondensation unter Cyclopentenonringschluß 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) ergeben.

Hydrierungen liefern die 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanone-(2).

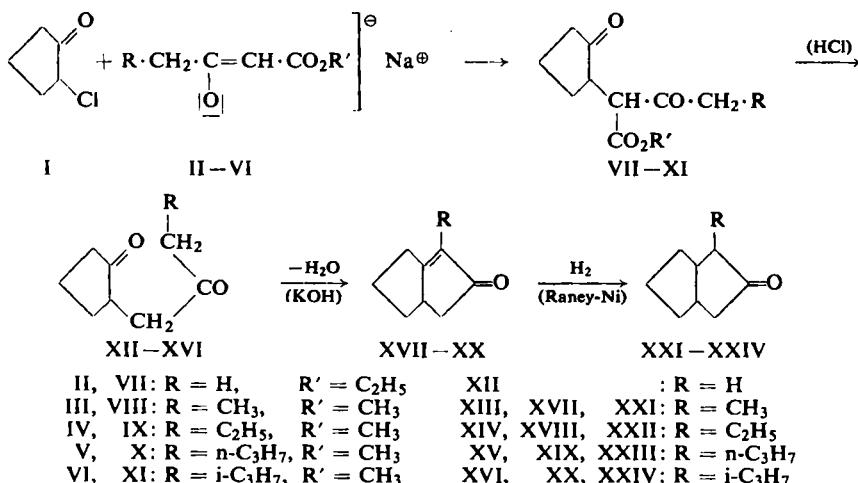
Eine einfache und ergiebige Synthese von 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanonen-(2) ist bisher nicht bekannt¹⁾. Sie gelingt ausgehend von semicyclischen 1,4-Diketonen, die dazu auf folgendem Wege erhalten werden:

21) L. H. SOMMER, H. D. BLANKMAN und P. C. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 803 [1954].

22) J. Amer. chem. Soc. **61**, 1585, 1591 [1939].

23) J. Amer. chem. Soc. **55**, 3308 [1933]; vgl. auch G. F. WRIGHT, Canad. J. Chem. **30**, 275 [1952].

1) I. Mitteil.: H. PAUL, Chem. Techn. **8**, 189 [1956].

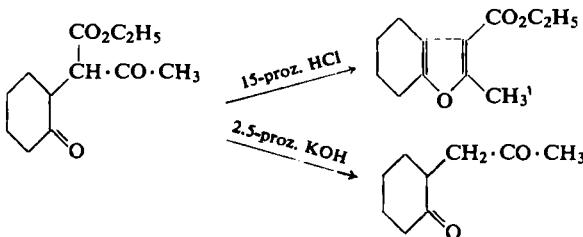


I. α -[CYCLOPENTANONYL-(2)-ACYLESSIGSÄUREESTER UND 2-[β -OXO-ALKYL]-CYCLOPENTANONE

Die Umsetzung von Natriumacylessigsäureestern mit 2-Chlor-cyclopentanon in heißem Benzol führt zu α -[Cyclopentanonyl-(2)-acylessig-säureestern. Diese geben mit Eisen(III)-chlorid, der HENECKASchen Regel folgend, violette bis rotviolette Färbungen²⁾.

Die Ketonspaltung durch Kochen mit 20–25-proz. Salzsäure liefert die zur weiteren Synthese geeigneten 1,4-Diketone vom Typ des 2-[β -Oxo-alkyl]-cyclopentanons. Die Spaltung lässt sich auch durch Behandlung mit wässriger Kaliumcarbonatlösung durchführen; dabei sind die Ausbeuten jedoch nicht so gut wie bei der sauren Spaltung.

Die Ergebnisse der Kondensation von Natriumacylessigester mit Chlorcyclopentanon überraschen, wenn man sie mit dem Verhalten des 2-Chlor-cyclohexanons gegenüber Natriumacetessigsäureester vergleicht. F. EBEL, F. HUBER und A. BRUNNER³⁾ erhielten daraus unter milden Bedingungen den α -[Cyclohexanonyl-(2)-acetessig-säureester in 24 % Ausbeute. Der Spaltversuch mit Säure gelang nicht, sondern führte zum 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-carbonsäure-(3)-äthylester. Die alkalische Spaltung lieferte in nur 3-proz. Ausbeute das 2-Acetyl-cyclohexanon:



²⁾ H. HENECKA, Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, S. 113.

³⁾ Helv. chim. Acta 12, 16 [1929].

II. 1-ALKYL-BICYCLO-[0.3.3]-OCTEN-(1)-ONE-(2)

Der Cyclopentenonringschluß an 1,4-Diketonen wurde zuerst von C. PAAL⁴⁾ sowie W. BORSCHE^{5,6)} und dann von E.-E. BLAISE⁷⁾ studiert. Eine große Anzahl derartiger Ringschlüsse beschreibt H. HUNSDIECKER⁸⁾.

Die 2-[β -Oxo-alkyl]-cyclopentanone ergeben beim Kochen mit 3—5-proz. wäßriger Kalilauge in guter Ausbeute die 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2). Mit wachsendem Alkylrest müssen energischere Cyclisierungsbedingungen angewandt werden. Der α -[Cyclopentanonyl]-propionylsäure-methylester wurde mit 5-proz. Kalilauge unter vorhergehender Ketonspaltung auch direkt zum 1-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) cyclisiert. Optimale Bedingungen wurden für diese Reaktion nicht gesucht.

Die Bicyclooctenone sind farblose Flüssigkeiten von kräftigem terpenartigem Geruch. Ihre Siedepunkte liegen niedriger als die der entsprechenden 1,4-Diketone. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPH) sind im Gegensatz zu den gelben Bis-[2,4-DNPH] der Diketone kräftig rot.

BLAISE⁷⁾ sowie HUNSDIECKER⁸⁾ weisen darauf hin, daß endständige Methylgruppen neben dem Carbonyl die Ringschlußreaktion nur schwierig gestatten. Diese Methylgruppen bleiben stets intakt, wenn neben der anderen Ketogruppe eine Methylengruppe steht. Bisher ist es nicht gelungen, das Bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) aus dem Cyclopentanonyl-(2)-aceton zu gewinnen. Entweder tritt Verharzung ein oder das Ausgangsprodukt wird zurückerhalten.

Aus dem Destillationsvorlauf eines solchen Ansatzes kann in sehr geringer Menge ein rotes 2,4-DNPH neben viel gelbem Bis-[2,4-DNPH] des Diketons erhalten werden. Es beweist, daß Ringschluß erfolgt, aber sekundäre Reaktionen, wahrscheinlich Michael-Addition, zur Verharzung führen. Auch die Anwendung der schonenden Bedingungen von R. M. ACHESON und R. ROBINSON⁹⁾, die es gestatten, Methylcyclopentenon durch Cyclisierung von Acetonylacetone zu erhalten, versagten hier.

III. 1-ALKYL-BICYCLO-[0.3.3]-OCTANONE-(2)

Die katalytische Hydrierung der 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) in Methanol lieferte die 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanone-(2). Als Katalysator wurde mit Vorteil Raney-Nickel verwendet. Es ist bekannt, daß sekundär-tertiäre und tertiäre Doppelbindungen, die in Konjugation zur Carbonylgruppe stehen, an Raney-Nickel selektiv hydriert werden können¹⁰⁾. Diese Regel bestätigt sich auch bei den vorliegenden Verbindungen mit tertiärer Doppelbindung. Die 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanone-(2) sind farblose Öle, die noch kräftigeren, terpenartigen Geruch und

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2865 [1883]; **17**, 2756 [1884].

⁵⁾ W. BORSCHE und A. FELS, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1809, 1922 [1906].

⁶⁾ W. BORSCHE und W. MENZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 190 [1908].

⁷⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **158**, 708 [1914].

⁸⁾ H. HUNSDIECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 455 [1942]; Amer. Pat. 2387587; zit. nach C. A. **40**, 3131 [1946].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 1127.

¹⁰⁾ R. SCHRÖTER, Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren, in W. Foerst, Neuere Methoden der präparat. organ. Chemie; Verlag Chemie, Berlin 1944, S. 95.

niedrigeren Siedepunkt aufweisen als die ungesättigten Verbindungen. Ihre 2,4-DNPH sind orange bis gelb.

Durch den konstitutionsbedingten, verständlichen Wechsel der Farbe dieser Derivate vom semicyclischen 1,4-Diketon (gelb) zum Alkylbicyclooctenon (tiefrot) und dem Alkylbicyclooctanon (orange) ist eine bequeme Indikation für den Erfolg einer Cyclisierung oder Hydrierung gegeben.

Für gewissenhafte Anfertigung der Analysen haben wir Fräulein U. SCHRÖTER und Fräulein H. BURWITZ zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -[Cyclopentanonyl-(2)]-acylessigsäureester (VII–XI)

α -[Cyclopentanonyl-(2)]-propionylessigsäure-methylester (VIII): Im Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 7.6 g Natriumstaub unter 150 ccm Benzol gerührt und portionsweise mit 43.7 g Propionylessigsäure-methylester in 100 ccm Benzol versetzt. Anschließend wird solange gekocht, bis alles Natrium umgesetzt ist. Nach dem Abkühlen gibt man 39.5 g 2-Chlor-cyclopentanon in 50 ccm Benzol tropfenweise zu. Das Gemisch kommt dabei zum Sieden, und es entsteht eine klare, rotbraune Lösung, die 5 Std. in gelindem Sieden gehalten wird. Nach dem Abkühlen wird das schleimig oder kristallin abgeschiedene Natriumchlorid mit je 250 und 150 ccm Wasser im Scheidetrichter vorsichtig weggelöst, abgetrennt und die Benzolschicht über Natriumsulfat getrocknet. Die weitere Aufarbeitung und Destillation i. Vak. ergibt 48.9 g α -[Cyclopentanonyl-(2)]-propionylessigsäure-methylester (VIII) als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 155–157° (70.2% d. Th.). In dieser Art wurden Ansätze bis zu 2 Mol bei wenig schwankenden Ausbeuten durchgeführt.

Tab. 1. α -[Cyclopentanonyl-(2)]-acylessigsäureester

Nr.	VII–XI α -[Cyclopentanonyl-(2)]-	Eigenschaften	Ausb. %	Analyse
VII	acetessigsäure- äthylester	farbloses Öl Sdp. ₄ 124–127° n_D^{20} 1.4721	71	$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.26 H 7.60 Gef. C 61.90 H 7.74
VIII	propionylessigsäure- methylester	farbloses Öl Sdp. ₁₂ 155–157° n_D^{20} 1.4726	70	$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.26 H 7.60 Gef. C 62.03 H 7.54
IX	n-butrylessigsäure- methylester	farbloses Öl Sdp. _{0.7} 128–129° n_D^{20} 1.4722	62	$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 Gef. C 63.83 H 7.99
X	n-valerylessigsäure- methylester	farbloses Öl Sdp. ₄ 152° n_D^{20} 1.4705	58	$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.97 H 8.39 Gef. C 65.20 H 8.27
XI	isovalerylessigsäure- methylester	farbloses Öl Sdp. ₁₀ 167–169° n_D^{20} 1.4713	60	$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.97 H 8.39 Gef. C 65.02 H 8.55

VII–XI geben mit Eisen(III)-chlorid in Methanol eine rotviolette Enolreaktion.

I -[β -Oxo-alkyl]-cyclopentanone-(2) (XII–XVI)

I -[β -Oxo-butyl]-cyclopentanon-(2) (XIII): a) 145 g α -[Cyclopentanonyl-(2)]-propionylessigsäure-methylester (VIII) werden mit 400 ccm 20-proz. Salzsäure so lange unter Rückfluß gekocht, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr zu beobachten ist, oder die Eisen(III)-

chloridreaktion negativ ausfällt (ca. 3—4 Stdn.). Das erkaltete Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit 15-proz. Natronlauge neutralisiert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Nach Trocknen des Ätherauszuges mit Calciumchlorid wird das Lösungsmittel ab-

Tab. 2. 1-[β -Oxo-alkyl]-cyclopentanone-(2) und Derivate

Nr.	XII—XVI	Eigenschaften	Ausb. %	Analyse
XII	1-Acetyl-cyclopentanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₉ 105—107° n_D^{20} 1.4623	80	$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.22 H 8.66
XII/1	Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]	gelbe Mikrokristalle Schmp. 217—219° (Zers.)	90	$C_{20}H_{20}O_8N_8$ (500.4) Ber. C 48.00 H 4.03 N 22.39 Gef. C 47.90 H 3.97 N 22.18
XII/2	Bis-[<i>p</i> -nitrophenylhydrazon]	braunrote Mikrokristalle Schmp. 193° (Zers.)	65	$C_{20}H_{22}O_4N_6$ (410.4) Ber. C 58.54 H 5.41 N 20.48 Gef. C 58.39 H 5.35 N 20.61
XII/3	Bis-[<i>o</i> -nitrophenylhydrazon]	braunrote Mikrokristalle Schmp. 191° (Zers.)	45	$C_{20}H_{22}O_4N_6$ (410.4) Ber. C 58.54 H 5.41 N 20.48 Gef. C 58.55 H 5.60 N 20.44
XII/4	Bis-[semicarbazone]	farbloses krist. Pulver Schmp. 221° (Zers.)	69	$C_{10}H_{18}O_2N_6$ (254.3) Ber. C 47.23 H 7.14 Gef. C 47.96 H 7.17
XIII	1-[β -Oxo-butyl]-cyclopentanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₂ 129—135° n_D^{18} 1.4727	78	$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.43 H 8.91
XIII/1	Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]	gelbe Mikrokristalle Schmp. 188—190°		$C_{21}H_{22}O_8N_8$ (514.5) Ber. C 49.02 H 4.31 N 21.78 Gef. C 49.40 H 4.41 N 21.71
XIII/2	Bis-[semicarbazone]	farblose Mikrokristalle Schmp. 208°		$C_{11}H_{20}O_2N_6$ (268.3) Ber. C 49.25 H 7.51 N 31.31 Gef. C 49.10 H 7.53 N 31.16
XIV	1-[β -Oxo-pentyl]-cyclopentanon-(2)	farbloses Öl Sdp. _{1.5} 97—99° n_D^{20} 1.4636	81	$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.41 H 9.59 Gef. C 71.58 H 9.50
XIV/1	Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]	eigelbe Mikrokrist. Schmp. 182—183° aus Äthanol äthanohaltig; über P_2O_5 getrocknet	96	$C_{22}H_{24}O_8N_8$ (528.5) Ber. C 49.99 H 4.58 Gef. C 50.27 H 4.73
XV	1-[β -Oxo-hexyl]-cyclopentanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₀ 142—146° n_D^{20} 1.4632	79	$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.08 H 9.92
XV/1	Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]	feine gelborange Krist., Schmp. 175° aus Essigester		$C_{23}H_{26}O_8N_8$ (542.5) Ber. N 20.66 Gef. N 20.82
XVI	1-[β -Oxo- γ -methyl-pentyl]-cyclopentanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₀ 130—133° n_D^{20} 1.4601	75	$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.21 H 9.81
XVI/1	Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]	zitronengelbe Mikrokristalle Schmp. 185—186°	95	$C_{23}H_{26}O_8N_8$ (542.5) Ber. N 20.66 Gef. N 20.44

Die Bis-[2,4-DNPH] und die anderen Derivate wurden durch einfaches Auskochen mit Alkohol leicht analysenrein erhalten.

destilliert und das verbleibende braune Öl i. Vak. destilliert. Man erhält 82 g *1-β-Oxo-butyl]-cyclopentanon-(2) (XIII)* als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 129–135° (80% d. Th.).

b) 24 g *VIII* werden mit 1000 ccm 5-proz. wäßriger Kaliumcarbonatlösung 5 Stdn. unter Rühren in gelindem Sieden gehalten. Nach Abkühlen, Ausäthern und Trocknen mit Calciumchlorid wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl ergibt bei der Destillation i. Vak. 10.7 g *XIII* (61% d. Th.).

1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) (XVII–XX)

I-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-on-(2) (XVII): a) 12.7 g *1-β-Oxo-butyl]-cyclopentanon-(2) (XIII)* werden mit 500 ccm 5-proz. Kaliumhydroxydlösung im dunklen, elektrisch beheizten Luftbad 5 Stdn. unter ständigem Rühren und unter Rückfluß im Sieden gehalten. Die erkaltete braune Lösung wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Nach Trocknen des Ätherauszuges über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Es werden 9.4 g *I-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-on-(2) (XVII)* von terpenartigem Geruch und Sdp.₁₄ 107–108° erhalten (82.5% d. Th.).

b) 37.8 g α -[*Cyclopentanonyl-(2)]-propionylsäure-methylester (VIII) werden in 1000 ccm 5-proz. wäßr. Kalilauge 10 Stdn. im abgedunkelten Luftbad von 115° im schwachen Sieden gehalten. Der entstehende dunkelbraune, ölige Bodensatz wird durch Ausäthern aus der schwach braunen Lösung isoliert. Nach Waschen mit wenig Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Aus 18.5 g Rohprodukt werden i. Vak. über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne 7.9 g *XVII* vom Sdp.₁ 83–85° erhalten (32.6% d. Th.).*

Tab. 3. 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) und Derivate

Nr.	XVII–XX	Eigenschaften	Ausb. %	Analyse
XVII	1-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-on-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₄ 107–108° n_D^{25} 1.5144	83	$C_9H_{12}O$ (136.2) Ber. C 79.36 H 8.88 Gef. C 78.97 H 8.80
XVII/1	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone	feine rote Nadeln Schmp. 187°	91	$C_{15}H_{16}O_4N_4$ (316.3) Ber. N 17.71 Gef. N 17.85
XVIII	1-Äthyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-on-(2)	farbloses Öl Sdp. ₉ 101–102° n_D^{25} 1.5049	85	$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.40 Gef. C 80.71 H 9.71
XVIII/1	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone	rote Nadeln Schmp. 233°	90	$C_{16}H_{18}O_4N_4$ (330.3) Ber. C 58.18 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.22 H 5.32 N 16.86
XIX	1-n-Propyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-on-(2)	farbloses Öl Sdp. ₃ 99–102° n_D^{20} 1.5059	73	$C_{11}H_{16}O$ (164.2) Ber. C 80.45 H 9.82 Gef. C 80.09 H 9.93
XIX/1	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone	rote Blättchen Schmp. 181° aus Äthanol	89	$C_{17}H_{20}O_4N_4$ (344.4) Ber. N 16.27 Gef. N 16.36
XX	1-Isopropyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-on-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₀ 117–119° n_D^{21} 1.5024	73	$C_{11}H_{16}O$ (164.2) Ber. C 80.45 H 9.82 Gef. C 78.97 H 9.44
XX/1	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone	feine hellrote Nadeln Schmp. 184–187°	90	$C_{17}H_{20}O_4N_4$ (344.4) Ber. N 16.27 Gef. N 16.46

I-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanone-(2) (XXI-XXIV)

I-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) (XXI): 6.16 g *Methylbicyclooctenon (XVII)*, in 35 ccm Methanol gelöst, werden in einer Wasserstoffatmosphäre unter Schütteln an Raney-Nickel aus 5 g Legierung hydriert. Nach Verbrauch von 1 Mol. *Wasserstoff* sinkt die Aufnahmgeschwindigkeit deutlich ab, und die Hydrierung wird unterbrochen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Methanol verdampft und das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Man erhält 5.06 g *I-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) (XXI)* von sehr kräftigem terpenartigem Geruch und Sdp.₁₀ 85-87° (82% d. Th.).

Tab. 4. *I-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanone-(2) und Derivate*

Nr.	XXI-XXIV	Eigenschaften	Ausb. %	Analyse
XXI*)	1-Methyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₀ 85-87° n_D^{21} 1.4758	81	$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.22 H 10.21 Gef. C 78.33 H 10.53
XXI/1	2.4-Dinitrophenyl-hydrazone	gelborange Nadeln Schmp. 108-109°	94	$C_{15}H_{18}O_4N_4$ (318.3) Ber. N 17.60 Gef. N 17.75
XXI/2**) Semicarbazone		farblose, verwachsene Blättchen, aus Äthanol Schmp. 179°		$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3) Ber. N 21.52 Gef. N 21.85
XXII	1-Äthyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₂ 101-102° n_D^{20} 1.4751	80	$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.91 H 10.60 Gef. C 79.06 H 10.69
XXII/1	2.4-Dinitrophenyl-hydrazone	orange Blättchen, aus Äthanol Schmp. 143°	95	$C_{16}H_{20}O_4N_4$ (332.4) Ber. N 16.86 Gef. N 16.77
XXII/2	Semicarbazone	farblose Kristalle Schmp. 178°		$C_{11}H_{19}ON_3$ (209.3) Ber. N 20.08 Gef. N 20.27
XXIII	1-n-Propyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₁₅ 110-111° n_D^{20} 1.4736	90	$C_{11}H_{18}O$ (166.3) Ber. C 79.44 H 10.91 Gef. C 79.46 H 10.77
XXIII/1	2.4-Dinitrophenyl-hydrazone	orange Blättchen, aus Äthanol Schmp. 116.5-117°		$C_{17}H_{22}O_4N_4$ (346.4) Ber. N 16.17 Gef. N 16.56
XXIII/2	Semicarbazone	farblose Blättchen, aus Äthanol Schmp. 183-185°		$C_{12}H_{21}ON_3$ (223.3) Ber. C 64.54 H 9.48 Gef. C 64.41 H 9.26
XXIV	1-Isopropyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)	farbloses Öl Sdp. ₉ 103-106° n_D^{20} 1.4752	76	$C_{11}H_{18}O$ (166.3) Ber. C 79.44 H 10.91 Gef. C 79.14 H 10.81
XXIV/1	2.4-Dinitrophenyl-hydrazone	orangegegelbe Blättchen, aus Äthanol Schmp. 130°	95	$C_{17}H_{22}O_4N_4$ (346.4) Ber. N 16.17 Gef. N 16.11
XXIV/2	Semicarbazone	farblose Prismen, aus Äthanol Schmp. 145-147°		$C_{12}H_{21}ON_3$ (223.3) Ber. C 64.54 H 9.48 Gef. C 64.78 H 9.30

*) XXI wurde zur Analyse über das Semicarbazone und dessen Zersetzung durch Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Oxalsäure gereinigt. Die Ketone XXI-XXIV sind leicht wasser dampfflüchtig.

**) F. ŠORM, Z. ŠORMOVÁ und L. ŠEDIVÝ¹¹⁾ geben 204° als Schmelzpunkt für XXI/2 an. Ihr Keton wird als Nebenprodukt einer Methylazulensynthese in geringer Menge erhalten.

¹¹⁾ Collect. czechoslov. chem. Commun. 12, 554 [1947].