

Nach dem Erkalten hat man das Reaktionsprodukt mit 40 cm³ Petroläther verdünnt, eine Stunde stehen gelassen, die Lösung filtriert, mit 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge und hierauf mit 5-proz. Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde im Kugelrohr destilliert. Das unter 0,03 mm Druck bei 65—72° übergehende Öl gab folgende Analysenwerte:

C ₁₅ H ₂₄ O	Ber. C 81,82	H 10,98%
C ₁₅ H ₂₂	Ber. C 89,03	H 10,97%
(202,17)	Gef. „, 86,50	„, 11,46%

Wasserabspaltung war somit nur teilweise erfolgt.

b) Mit Oxalsäure: 650 mg des Alkohols D wurden mit 1,0 g frisch entwässerter Oxalsäure drei Stunden auf 90—100° erwärmt; hierauf setzte man weitere 0,6 g Oxalsäure zu und erhitzte zwei Stunden weiter. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde eine im Kugelrohr bei 0,03 mm zwischen 70—75° (Luftbadtemperatur) übergehende Flüssigkeit erhalten, deren Analyse erkennen liess, dass auch in diesem Fall kein reiner Kohlenwasserstoff vorlag:

C ₁₅ H ₂₂	Ber. C 89,03	H 10,97%
	Gef. „, 86,68	„, 11,29%

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Acetylen auf β -Ionon in flüssigem Ammoniak wird ein Alkohol erhalten, welcher nach seinen Eigenschaften das 1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-penten-(2')-in-(4')-yliden]-cyclo-hexan (Formel C) zu sein scheint. Die partielle Reduktion dieser Acetylenverbindung führt zum entsprechenden Äthylenderivat (1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-pentadien-(2',4')-yliden]-cyclo-hexan).

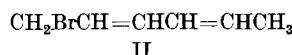
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

63. Über Bromierungsprodukte des Diallyls III¹⁾²⁾

von P. Karrer und P. Schneider.

(29. I. 48.)

Aus Diallyl wurde mittels Bromsuccinimid kürzlich¹⁾ eine Monobromverbindung hergestellt, für welche die Formeln I und II^{1,2)} in Betracht kamen. Auch die Konstitution des aus dem Bromid mit Silberacetat erhaltenen Alkohols bzw. seines Essigsäureesters war noch offen, indem für diesen die Formeln III oder IV in Frage standen.

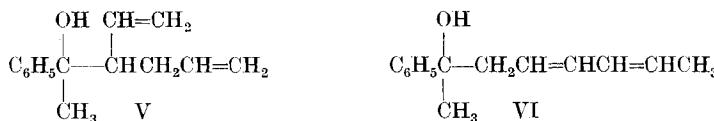


¹⁾ P. Karrer und W. Ringli, Helv. **30**, 863 (1947).

²⁾ P. Karrer und W. Ringli, Helv. **30**, 1771 (1947).

Zur Abklärung der Konstitution des Alkohols haben wir dessen Essigsäureester¹⁾ mit Wasserstoff und Platin zur gesättigten Verbindung reduziert und diese verseift. Dabei bildete sich n-Hexanol-(1), charakterisiert durch sein 3,5-Dinitrobenzoylderivat (Smp. 56—57°, Mischsmp. 56—57°). Der 1. c.¹⁾ beschriebene Alkohol war somit Hexadien-(2,4)-ol-(1) (Formel IV).

Die Konstitution des aus Diallyl und Bromsuccinimid erhaltenen Monobromids¹⁾ liess sich in folgender Weise abklären. Wir brachten es mit Benzophenon und Magnesium zur Reaktion, wobei sich ein Alkohol bildete, dessen Struktur der Formel V oder VI entsprechen musste, je nachdem ob das verwendete Bromid die Formel I oder II hatte.



Es ist leicht ersichtlich, dass die Verbindung V beim Abbau durch Ozon 2 Mol Formaldehyd, die Verbindung VI 1 Mol Acetaldehyd liefern müsste. Der Versuch zeigte, dass sich bei diesem oxydativen Abbau ca. 72 % der für 2 Mol berechneten Menge Formaldehyd bildeten, dagegen kein Acetaldehyd.

Damit ist für das Bromid Formel I sichergestellt. Die Überführung des Bromids in den Alkohol ist mit einer Allylumlagerung verbunden.

Experimenteller Teil.

Hydrierung von 1-Acetoxy-hexadien-2,4 zu 1-Acetoxyhexan.

3,3 g frisch destilliertes 1-Acetoxy-hexadien-2,4 wurden in der 10-fachen Menge absolutem Äthanol gelöst und mit Platin als Katalysator in der Schüttelente hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Einengen der Lösung über einer kleinen Widmer-Kolonne auf ca. 30 cm³ haben wir die Substanz direkt weiterverarbeitet.

n-Hexanol-(1).

Ca. 3,3 g Acetoxyhexan in 30 cm³ absolutem Äthanol wurden mit 5 g fester Kalilauge versetzt und die Lösung 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf hat man mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand fraktioniert. Die Hauptmenge (1,0 g) destillierte bei 153°. Daraus stellten wir ein 3,5-Dinitrobenzoylderivat her. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen im Vakuum fanden wir dessen Smp. bei 56—57°. Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat von 3,5-Dinitrobenzoësäure-n-hexyl-ester 57—58°.

Kondensation von 3-Bromhexadien mit Acetophenon.

10 g frisch destilliertes 3-Bromhexadien-(1,5) (Sdp. 11 mm 42—47°) und 8,5 g Acetophenon in 5 cm³ absolutem Äther wurden zu 1,7 g Mg-Spänen, welche mit 15 cm³ absolutem Äther bedeckt gehalten worden waren, zutropfen gelassen. Die Reaktion konnte mit einem Körnchen Jod und etwas Erwärmen in Gang gebracht werden. Die darauf

¹⁾ P. Karrer und W. Ringli, Helv. **30**, 863 (1947).

folgende lebhafte Reaktion wurde durch Kühlen in mässigen Grenzen gehalten. Nachdem sie abgekühlt waren, erhitzten wir die Lösung weitere 2 Stunden. Nach dem Erkalten wurde zur Entfernung nicht umgesetzten Magnesiums über Glaswolle filtriert und das Filtrat mit Eiswasser versetzt. Nach dem Ansäubern mit verdünnter Salzsäure, Trennen der Schichten, Extrahieren der wässerigen Lösung mit Äther, Neutralwaschen der ätherischen Lösung und Trocknen über Na_2SO_4 fraktionierten wir den Rückstand. Dabei wurden zwei unscharf siedende Fraktionen erhalten, die erste Fraktion mit Sdp. (12 mm) bis 82°, die zweite bis 135°. Den höher siedenden Anteil (6,6 g) haben wir zwecks Entfernung evtl. noch vorhandenen Ketons mit *Girard*-Reagens P behandelt. 6,6 g Substanz, 100 cm³ absolutes Äthanol, 10 cm³ Eisessig und 5 g *Girard*-Reagens P wurden eine Stunde erhitzt, das Gemisch erkalten gelassen und in Eiswasser gegossen, das soviel Soda enthielt, als zur Neutralisation der Essigsäure erforderlich war. Der Lösung setzte man soviel Wasser zu, dass sich beim Extrahieren mit Äther keine Emulsion bildete. Trennen der Schichten, Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels.

Die Fraktionierung der ketonfreien Substanz unter 10—11 mm Druck ergab einen geringen Vorlauf (0,2 g) und einen Hauptanteil, siedend bei 130—131°. Dieser war eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, stark lichtbrechend und von aromatischem Geruch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. C 83,12 H 8,98%
(202,16) Gef. „ 83,30 „ 8,91%

Mikrohydrierung.

9,42 mg des erhaltenen 2-Phenyl-3-vinyl-hexen-(5)-ols-(2) wurden in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit Platin als Katalysator hydriert.

Aufgenommene Menge Wasserstoff . . . 2,24 cm³ (19° C, 716 mm)
Ber. für 2 Doppelbindungen . . . 2,37 cm³

Oxydation des 2-Phenyl-3-vinyl-hexen-(5)-ols-(2) mit Ozon.

0,5 g 2-Phenyl-3-vinyl-hexen-(5)-ol-(2) wurden in 20 cm³ 90-proz. Essigsäure während 1½ Stunden unter Kühlung ozonisiert (20 Liter O_3 ; 0,8-proz.). Als Vorlage dienten 50 cm³ schwach sodaalkalische 1-proz. Dimedonlösung. Während der Ozonisierung schied sich im Vorlagegefäß, das mit Eiswasser gekühlt wurde, eine geringe Menge eines weissen, festen Niederschlages aus. Dann wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gegossen, Zinkpulver zugesetzt und vorsichtig erwärmt. Nachdem die Lösung erkalte war, hat man mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Den wässerigen Anteil versetzten wir mit 1-proz. Dimedonlösung, wobei sich ein starker Niederschlag bildete. Er wurde abfiltriert und aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert. Weisse Nadeln, Smp. 187°.

Der Niederschlag aus der Vorlage wurde ebenfalls abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Weisse Nadeln, Smp. 187°. Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat von Formaldehyd-Dimedonverbindung 187—188°. Ausbeute an erhaltenem Formaldimedon 1,0 g = 72% der Theorie für 2 Mol. Formaldehyd.

Zusammenfassung.

Das aus Diallyl mittels Bromsuccinimid entstehende Monobromderivat wurde mit Acetophenon und Magnesium kondensiert. Aus der Untersuchung des entstandenen tertiären Alkohols (V) geht hervor, dass die genannte Bromverbindung das 3-Bromhexadien-(1,5) ist.

In dem aus der Bromverbindung durch Silberacetat gewonnenen Alkohol liegt das Hexadien-(2,4)-ol-(1) vor (Formel IV), das somit unter Allylumlagerung entstanden ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.