

144. Darstellung und einige Umsetzungen des 2-Bromcyclohexyliden-essigsäureesters

von H. Schmid und P. Karrer.

(21. IV. 48.)

Im Rahmen einer anderen Problemstellung interessierten wir uns für Derivate des Cyclohexans, die in Stellung 1 und 2 semicyclische Doppelbindungen aufweisen. Im folgenden wird als Beispiel für solche Verbindungen die Synthese der 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure (X) beschrieben.

Als Ausgangsmaterial diente Cyclohexyliden-essigsäuremethyl-ester (II), den wir durch vorsichtige Methylierung der nach O. Wallach¹⁾ hergestellten Cyclohexyliden-essigsäure (I) mittels Diazomethan bereiteten. Der Ester II liess sich mit Bromsuccinimid nach Ziegler umsetzen. Dabei entstand ein Gemisch, das neben dem cis-2-Bromcyclohexyliden-essigsäuremethyleneester (III) hauptsächlich den trans-2-Bromcyclohexyliden-essigester (IV) enthielt.

Das genannte bromierte Estergemisch liess sich nämlich mit Zink und Benzaldehyd nach *Reformatzky* in Reaktion bringen. In 30 bis 35-proz. Ausbeute bildete sich hierbei der trans-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigäuremethyleneester (V) vom Smp. 106,5°. Verseifung lieferte die freie Säure VI (Smp. 158°), die sich im Hochvakuum unverändert sublimieren liess.

Als zweites Produkt der *Reformatzky*-Reaktion konnten wir in etwa 15-proz. Ausbeute eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_2$ vom Smp. 155° isolieren. Dem Körper muss die Formel VII zukommen, da beim vorsichtigen Verseifen eine bei 124—126° schmelzende Oxysäure VIII entstand, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wieder leicht in das Lacton VII überging. VII liess sich zwar mit Diazomethan umsetzen; während der schonend ausgeführten Aufarbeitung trat aber schon Lactonisierung unter Methanolabspaltung ein. Im $C_{15}H_{16}O_2$ -Körper muss daher ein γ -Lactonring entsprechend Formel VII vorliegen und es folgt daraus, dass bei der Bromierung von II keine Verschiebung der semicyclischen Doppelbindung in den Ring stattgefunden hat.

Das Bariumsalz der Oxysäure VIII gab bei der Decarboxylierung einen krystallisierten Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ vom Smp. 100°, dessen Konstitution aber nicht feststeht. Vermutlich handelt es sich um 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen, von dem der Smp. 103° angegeben wird.

¹⁾ A 347, 328 (1906); 365, 255 (1909).

Zur Einführung der zweiten semicyclischen Doppelbindung haben wir V mit Phosphortribromid umgesetzt und aus dem entstandenen Bromid mittels Collidin Bromwasserstoff abgespalten. Wir erhielten dabei den doppelt ungesättigten Ester IX, der aber, wie unten dargelegt wird, noch eine gewisse Menge einer isomeren, kurzwellig absorbierenden Verbindung enthielt. Sein UV-Absorptionspektrum ist in Fig. 1 wiedergegeben.

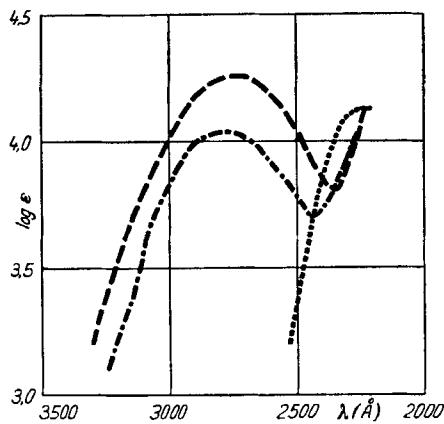
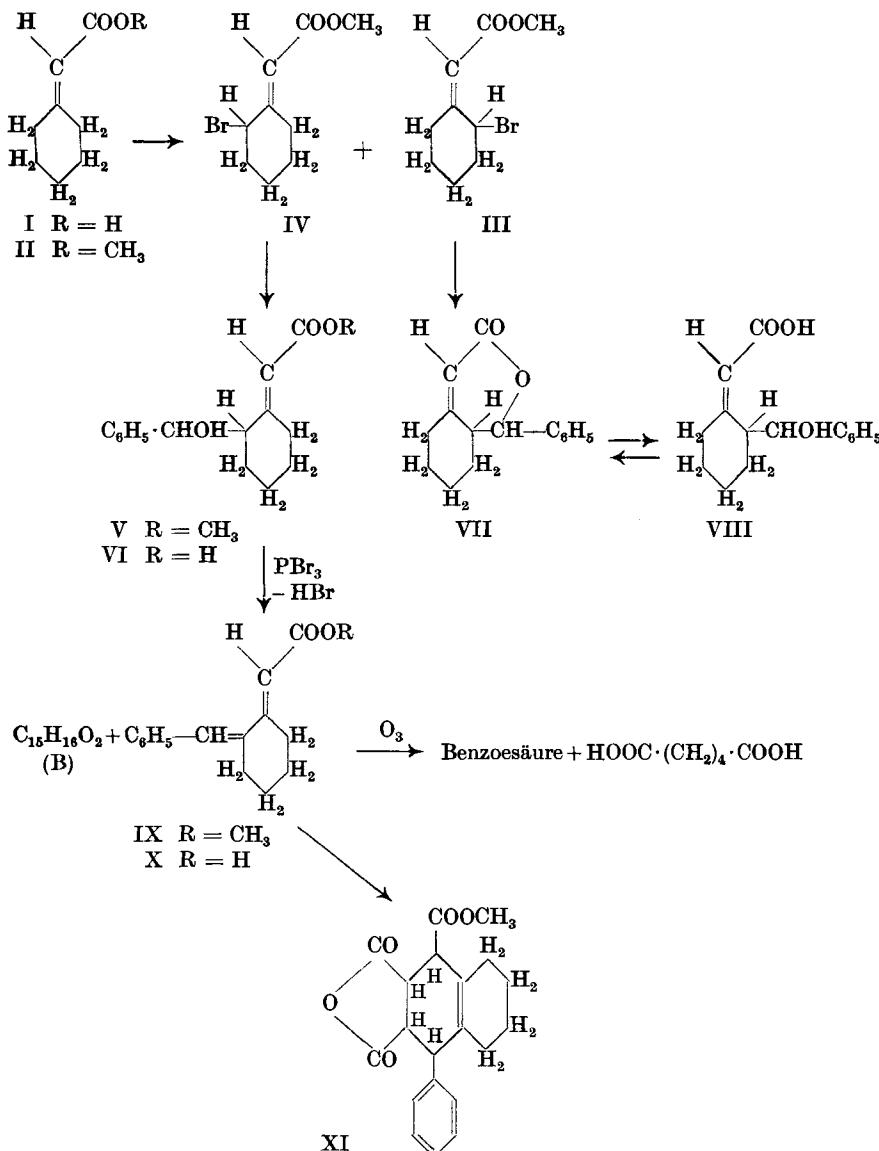


Fig. 1.

— X in Alkohol - - - IX in Alkohol - - - „B“ in Alkohol

Das Estergemisch gab nämlich bei der Verseifung mit Alkali in Dioxan-Wasser ein Gemisch von zwei kristallisierten Carbonsäuren, die durch Auslesen getrennt werden konnten. Die in der Hauptmenge gebildete Säure (A) schmolz bei 153—154°. Ihr UV-Absorptionspektrum zeigt ein Maximum bei $274 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 4,26$) (Fig. 1). Bei der Ozonisation erhielten wir Benzoesäure und Adipinsäure als Abbauprodukte. Der Säure A muss daher die Konstitution X der 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure zukommen. Von dieser Formel leitet sich auch das Dien-addukt XI ab, welches aus dem rohen Ester IX mit Maleinsäureanhydrid gebildet wurde.

Die zweite Säure (B) aus V ist isomer zu X und besitzt den Smp. 150—151°. Aus dem in Fig. 1 wiedergegebenen Absorptionspektrum geht hervor, dass sie mit einem Wert $\lambda_{\max} = 223 \text{ m}\mu$ keinen Abkömmling des Phenylbutadiens darstellen kann. B nahm bei der Hydrierung 4 Mol Wasserstoff auf und ging dabei in eine kristallisierte Octahydrocarbonsäure $C_{15}H_{24}O_2$ über. Diese Verbindung erwies sich gegenüber Tetranitromethan als vollkommen gesättigt. In „B“ muss daher eine tricyclische Carbonsäure vorliegen mit einer zum Benzolkern konjugiert liegenden Doppelbindung. Die Konstitution ist aber noch unbekannt. Offensichtlich trat die Cyclisierung bei der Abspaltung von HBr aus dem bromierten Oxyester V ein.



Experimenteller Teil.

Cyclohexyliden-essigsäure (I).

Diese Säure haben wir im wesentlichen nach den Angaben von *O. Wallach*¹⁾ hergestellt. Aus 48,6 g Cyclohexanon, 75,8 g Bromessigsäureäthylester und 33 g aktivierte Zinkgrieß in 243 cm³ trockenem Benzol erhielt man 58,3 g (74,5% der Theorie) krystallisierte 1-Oxy-cyclohexan-1-essigsäure vom Smp. 59—60°. Die Wasserabspaltung

¹⁾ A 347, 328 (1906); 365, 255 (1909).

zur Cyclohexyliden-essigsäure wurde mit Essigsäureanhydrid ausgeführt und die ungesättigte Säure durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Aus dem Destillat schieden sich etwa 20 g der gesuchten Verbindung aus. Die mit Kochsalz gesättigte Mutterlauge hat man mit Äther extrahiert und den nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand bei 140—148°/12 mm aus einem Kugelrohr destilliert und so eine weitere Menge der Cyclohexyliden-essigsäure gewonnen. Nach dem Umlösen aus tiefesiedendem Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 90—91,5°. Ausbeute 24,8 g (42,2% der Theorie).

Cyclohexyliden-essigsäuremethylester (II).

Diese Verbindung ist schon früher aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid erhalten worden¹⁾. Besser ging man wie folgt vor: Man löste 21,75 g reine Cyclohexyliden-essigsäure in 45 cm³ trockenem Methanol und fügte bei 0° unter ständigem Umschwenken eine frisch destillierte, ätherische Diazomethanlösung zu, bis das Reaktionsgemisch gegenüber feuchtem Lackmuspapier neutral reagierte. Nach Zugabe eines geringen Diazomethantüberschusses liess man 10 Minuten bei 0° stehen und gab dann einige Tropfen Essigsäure zu. Die mit Natriumhydrogen-carbonatlösung gewaschene Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine Widmer-Kolonne abdestilliert. Durch Destillation bei 18 mm fiel der Cyclohexyliden-essigsäuremethylester als farbloses Öl vom Sdp. 97,5—98,5° an. Die Ausbeute betrug 23,25 g (98% der Theorie).

$C_9H_{14}O_2$	Ber. C 70,08	H 9,16	OCH ₃ 20,14%
(154,11)	Gef. „	69,72	, 9,57 „ 19,08%

2-Bromcyclohexyliden-essigsäuremethylester (III und IV). (Gemisch von cis- und trans-Form.)

Man erwärme ein Gemisch von 10,0 g des oben genannten Methylesters, 11,56 g reinem Bromsuccinimid und 40 cm³ Tetrachlorkohlenstoff am Rückflussküller zum Sieden, bis zum Verschwinden des aktiven Broms. (Ein Zusatz von Peroxyd ist nicht notwendig.) Nach dem Kühlen mit Eis wurde vom Succinimid abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum bei 35° entfernt, der ölige Rückstand bei 12 mm destilliert und die zwischen 125—144° übergehende Fraktion aufgefangen (10,9 g). Dabei trat geringe Abspaltung von HBr auf. Den reinen bromierten Ester erhielt man durch Destillation bei 1,2 mm, wobei die Hauptmenge als farbloses Öl bei 97—100° überging. Die Ausbeute betrug bei mehreren Versuchen 65—75% der Theorie. Die Verbindung kann im Eisschrank längere Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden.

$C_9H_{13}O_2Br$	Ber. C 48,35	H 5,58	OCH ₃ 13,32%
(233,03)	Gef. „	46,35	, 5,51 „ 13,10%

Reformatsky-Reaktion mit dem bromierten Cyclohexyliden-essigester.

9,26 g des oben beschriebenen 2-Bromcyclohexyliden-essigesters, 5,47 g frisch destillierter Benzaldehyd und 2,64 g mit Salzsäure vorbehandelte und dann getrocknete Zinkwolle hat man mit 50 cm³ Benzol-Äthergemisch (4:1) 3½ Stunden zum Sieden erhitzt. Man trennte hierauf von nicht umgesetztem Zink (0,46 g) ab und goss die kalte Lösung in eiskalte, mit Ammoniumchlorid gesättigte Salzsäurelösung. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und der wässrige Teil noch zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten benzolischen Auszüge hat man mit einer Ammoniumchloridlösung und Wasser gewaschen. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Öl wurde zunächst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Badtemperatur 140—150° von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit und dann bei 0,005 mm im Kugelrohr fraktioniert destilliert: Vorlauf bis 115°; Fraktion I 115—155°; Rückstand.

Fraktion I schied aus einem Gemisch von wenig Äther mit viel Leichtbenzin 4,36 g farblose Krystalle aus. Aus der eingeeengten Mutterlauge liessen sich noch weitere 0,2 g derselben Krystall-Fraktion gewinnen.

¹⁾ K. Auwers und Ph. Ellinger, A 387. 200 (1912).

Zur weiteren Reinigung löste man die Krystalle in Äther und trennte nach mehreren Stunden von Krystallen des Lactons (siehe unten) ab (0,35 g). Aus der Mutterlauge schied sich beim Versetzen mit tiefesiedendem Petroläther der bereits recht reine trans-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäuremethylester (V) ab. (Smp. 98—101°, 3,81 g). Nach öfterem Umlösen aus Äther-Petroläther erhielt man schliesslich farblose Nadelchen vom Smp. 106,5° (3,25 g). Im Durchschnitt mehrerer Versuche lag die Ausbeute bei etwa 30—35% der Theorie (auf 2-Bromcyclohexyliden-essigester bezogen).

$C_{16}H_{20}O_3$	Ber. C 73,82	H 7,75	OCH ₃ 11,92%
(260,32)	Gef. , ,	74,01 7,90	, , 12,22%

2,014 mg Substanz in 183,46 mg Tetrabrommethan ($K = 87,06$, Smp. 93,18°) gaben eine Schmelzpunkt-Erniedrigung $\Delta T = 3,91^\circ$. M gef. = 255.

Der Rückstand der Hochvakuumdestillation gab nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther 0,78 g rohes Lacton der cis-2-Oxy-benzylcyclohexyliden-essigsäure (VII). Mit der schon früher erhaltenen, entsprechenden Krystallfraktion vereinigt, bildete das Lacton nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther 0,97 g farblose Plättchen vom Smp. 155°. Die durchschnittliche Ausbeute lag bei 15% der Theorie.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,91	H 7,02%
(228,11)	Gef. , ,	78,75 7,24%; kein OCH ₃

Cis-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäure (VIII).

Man schüttelte 0,95 g des oben erhaltenen Lactons mit 1,5 cm³ Dioxan und 10,7 cm³ 5-proz., wässriger Kalilauge 2 Tage bei 20°, wobei eine klare Lösung eintrat. Unter vorsichtiger Kühlung mit Eis (Verhinderung der Krystallisation des Dioxans) stellte man die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf kongosaure Reaktion und nutschte die ausgeschiedene Säure ab. Ausbeute 1,01 g (98% der Theorie). Zur Reinigung wurde sie in wenig kaltem Methanol gelöst, die Lösung filtriert und vorsichtig mit kaltem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen im Eisschrank schied sich die Oxysäure krystallisiert aus. Die im Hochvakuum bei 20° getrocknete Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen bei 124—126° unter Wasserabspaltung, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweitenmal bei 153—154°, dem Schmelzpunkt des Lactons. Ein Mischschmelzpunkt mit letzterem ergab keine Erniedrigung der Schmelztemperatur. Bei langsamem Erhitzen beobachtete man nur Sintern bei etwa 124° und den Schmelzpunkt des Lactons.

$C_{15}H_{18}O_3$	Ber. C 73,12	H 7,37%
(246,15)	Gef. , ,	73,11 7,23%

Beim Versuch, die cis-2-Oxy-benzyl-cyclohexyliden-essigsäure mit ätherischer Diazo-methanolösung in ihren Methylester überzuführen, erhielt man auch bei sehr schonender Aufarbeitung unter Abspaltung von Methanol stets das Lacton (identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt).

Kohlenwasserstoff aus cis-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäure.

Das Bariumsalz der obengenannten Säure erhielt man durch Versetzen einer Lösung der Säure in Methanol mit Barytlauge bis zur schwachen Rötung von Phenolphthalein. 1,1 g getrocknetes Ba-Salz wurden mit 0,22 g Naturkupfer „C“ verrieben und im Kugelröhren bei 11 mm der zersetzen Destillation unterworfen. Aus der zwischen 145—210° übergehenden Fraktion liessen sich durch zweimalige Destillation etwa 200 mg eines bei 135—145°/11 mm übergehenden Öles erhalten. Nach dem Umlösen aus tiefesiedendem Petroläther erhielt man farblose Krystalle vom Smp. 100°.

$C_{14}H_{14}$	Ber. C 92,25	H 7,75%
(182,11)	Gef. , ,	92,43 7,89%

trans-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäure (VI).

200 mg des Methylesters obiger Säure wurden mit 5-proz. wässriger-methanolischer Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der Zugabe von Wasser entfernte man das Methanol im Vakuum und fällte anschliessend die Säure durch Zugabe von Salzsäure aus. Die *trans*-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäure schmolz nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser und Äther-Petroläther bei 157—158°. Die Verbindung lässt sich bei 0,05 mm und 135—145° (Badtemperatur) ohne Veränderung sublimieren.

$C_{15}H_{18}O_3$	Ber. C 73,12	H 7,37%
(246,15)	Gef. „ 72,74	„ 7,47%

2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäuremethylester (IX).

3,2 g *trans*-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäuremethylester hat man in 15 cm³ trockenem Benzol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0,904 cm³ Phosphortribromid in 15 cm³ Benzol versetzt. Unter Feuchtigkeitsausschluss liess man 2½ Tage bei 20° stehen, goss dann in Eiswasser und schüttelte mit Benzol aus. Der mit Natriumhydrogen-carbonatlösung gewaschene und dann getrocknete Benzolauszug wurde bei 25° (Badtemperatur) im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand sofort mit 19 cm³ Collidin unter Durchleiten eines reinen Stickstoffstromes während 20 Minuten auf 200° (Badtemperatur) erhitzt. Man hielt 2 Stunden in gelindem Sieden, goss nach dem Abkühlen in eiskalte Salzsäure (1:10) und ätherte aus. Der Ätherauszug gab nach dem gründlichen Waschen mit verdünnter Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung ein gelbliches Öl, das durch mehrmalige Destillation bei 0,008 mm Druck und 95—108° (Luftbadtemperatur) gereinigt wurde (2,68 g). Die Ausbeute an 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäuremethylester lag zwischen 70—80%.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,54	H 7,66%
(242,15)	Gef. „ 79,29	„ 7,49%

Wie aus dem UV.-Absorptionsspektrum und der nachstehend beschriebenen Verseifung hervorgeht, war die Verbindung aber nicht ganz einheitlich.

Maleinsäureanhydrid-addukt.

728 mg des oben erhaltenen Esters wurden mit 0,30 g frisch destilliertem Maleinsäureanhydrid in 3 cm³ Toluol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Man dampfte hierauf im Vakuum ein, nahm in wenig Äther auf und versetzte vorsichtig mit Petroläther. Die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle wusch man mit Äther-Petroläther (1:2) und krystallisierte sie aus Methanol um. Smp. 164,5—165,5°. Ausbeute 220 mg.

$C_{20}H_{20}O_5$	Ber. C 70,55	H 5,93	OCH ₃ 9,12%
(340,16)	Gef. „ 70,55	„ 5,97	„ 9,55%

Verseifung des rohen Esters der 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure.

2,68 g Methylester hat man mit 30 cm³ 5-proz. wässriger Kalilauge und 22 cm³ Dioxan so lange auf der Maschine geschüttelt (20°), bis Lösung eingetreten war. Die alkalische Lösung wurde öfters mit Äther ausgezogen. Aus dem ätherischen Auszug erhielt man nach üblicher Aufarbeitung 0,527 g unverseiften Methylester zurück.

Die wässrige Lösung hat man unter Eiskühlung mit 2-n. Salzsäure angesäuert und nach längerem Stehen die ausgeschiedene Säure abgesaugt (1,7 g vom Smp. 115—120°).

Zur Reinigung wurde sie aus einem Gemisch von drei Teilen Äther und einem Teil Petroläther langsam bei Raumtemperatur krystallisiert gelassen. Dabei bildeten sich grobe Nadeln (A) und feine, zu Büscheln vereinigte Nadelchen (B) aus, die durch Auslesen getrennt wurden. Die Mutterlauge hat man in gleicher Weise krystallisieren lassen und die verschiedenen Krystallarten wieder durch Auslesen getrennt. Man erhielt 1,01 g A und 0,321 g B.

Die „A“-Krystalle wurden aus Äther-Petroläther unter Animpfen mit A umgelöst und schliesslich noch bei 140° (Badtemperatur) bei 0,01 mm sublimiert. Smp. 153—154°. Es handelt sich um die 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure (X).

$C_{15}H_{16}O_2$ Ber. C 78,91 H 7,02%
(228,11) Gef. „ 78,84 „ 6,94%

Die „B“-Krystalle wurden ebenfalls aus Äther-Petroläther umgelöst, wobei sich noch 49 mg A abtrennen liessen. Nach nochmaligem Umkristallisieren schmolzen die B-Krystalle bei 150—151°. Im Gemisch mit den A-Krystallen trat eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung ein (116—118°), ebenso wie im Gemisch mit dem Lacton der cis-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäure. Die B-Verbindung lässt sich im Hochvakuum als schwach gelblich gefärbtes Öl (140° Badtemperatur; 0,01 mm) destillieren, das beim Anreiben mit einem Lösungsmittel durchkristallisiert. Es handelt sich um eine tricyclische Säure von unbekannter Konstitution.

$C_{15}H_{16}O_2$ Ber. C 78,91 H 7,02%
(228,11) Gef. „ 78,81 „ 7,22%

Hydrierung der B-Säure.

8,355 mg Substanz in 4 cm³ Eisessig mit PtO₂ und Wasserstoff geschüttelt, nahmen bei 19,5° und 728 mm Druck 3,87 cm³ Wasserstoff, entsprechend 4,21 Mol H₂ auf.

18,104 mg B-Säure in 4 cm³ Eisessig mit PtO₂ und Wasserstoff geschüttelt, nahmen bei 21,0° und 733 mm Druck 8,30 cm³ Wasserstoff auf, was 4,18 Mol entspricht. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft; durch Destillation bei 0,04 mm und 155—165° (Luftbadtemperatur) wurde ein dickes, farbloses Öl erhalten. Nach dem Umlösen aus Petroläther und Äther-Petroläther lag der Schmelzpunkt der Octahydroverbindung bei 122,5—123,5°. Mit Tetranitromethan trat keine Farbreaktion auf.

$C_{15}H_{24}O_2$ Ber. C 76,21 H 10,24%
(236,19) Gef. „ 76,16 „ 10,26%

Ozonabbau der 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure (A) (X).

Man löste 200 mg Substanz in 7 cm³ trockenem Chloroform und leitete unter Eis-Kochsalzkühlung während 35 Minuten 7 Liter eines 1,8 proz. Ozon-Sauerstoffgemisches durch obige Lösung. Hierauf wurde das Lösungsmittel unter Wasserausschluss im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 45 cm³ Wasser ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. In der Kälte fügte man 2 cm³ 30-proz. Wasserstoffsperoxyd und 5,5 cm³ 1-n. Kalilauge zu, liess längere Zeit bei 20° stehen und erhitzte dann noch 1 Stunde zum Sieden. Die erkaltete Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Kaliumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Den Ätherrückstand haben wir im Hochvakuum destilliert. Die bis 200° übergehende Fraktion wurde nochmals bei 0,02 mm aus dem Kugelröhren destilliert und dabei die folgenden Fraktionen aufgefangen: Fraktion I: 80—100° (Luftbadtemperatur) Sublimat; Fraktion II: 140—160° (Luftbadtemperatur) Sublimat.

Fraktion I wurde nochmals im Hochvakuum fraktioniert und aus Äther-Petroläther umgelöst. Die erhaltenen farblosen Krystalle schmolzen bei 120° und gaben im Gemisch mit Benzoesäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Fraktion II wurde aus Aceton-Petroläther umkristallisiert, bei 140—150°/0,02 mm sublimiert und aus Äther unter Druck umgelöst. Smp. 151—152°. Keine Schmelzpunktserniedrigung im Gemisch mit Adipinsäure.

$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,29 H 6,90%
(146,08) Gef. „ 49,01 „ 6,82%

70 mg rohe 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure in 2,5 cm³ absolutem Äther und 95 mg Carbo-di-p-dimethyl-aminophenylimid¹⁾ in 2,5 cm³ Äther erwärmt man 3 Stunden zum Sieden. Man liess über Nacht stehen, saugte von den ausgeschiedenen Krystallen ab und wusch mit Äther nach. Das erhaltene, leicht gelb gefärbte basische Ureid schmolz nach dem Umlösen aus Aceton bei 158—160° unter Zersetzung.

$C_{32}H_{38}O_2N_4$ Ber. C 75,54 H 7,14%
(508,32) Gef. „ 75,54 „ 6,96%

¹⁾ F. Zetzsche und G. Röttger, B. 72, 1599, 2095 (1939).

Zusammenfassung.

Es wird die Synthese der 2-Benzal-cyclohexyliden-essigsäure (X) mit zwei semicyclischen Doppelbindungen in den Stellungen 1 und 2 des Cyclohexans beschrieben. Diese Säure entsteht durch eine *Reformatsky*-Reaktion aus dem trans-2-Brom-cyclohexyliden-essigsäure-methylester (IV), der neben der cis-Verbindung III durch Bromieren des Cyclohexyliden-essigsäuremethylesters (II) mittels N-Bromsuccinimid gewonnen wird. Die *Reformatsky*-Reaktion von III mit Benzaldehyd führt zum Lacton der cis-2-Oxybenzyl-cyclohexyliden-essigsäure (VII).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

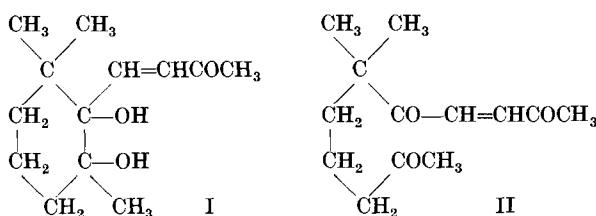
145. Zur Kenntnis der 1,2-Epoxyde und verwandter Verbindungen

von P. Karrer und E. Rodmann.

(21. IV. 48.)

Die vorliegende Mitteilung betrifft einige Substanzen, welche aus dem vor einiger Zeit¹⁾ beschriebenen 2,3-Dioxy-2,3-dihydro-β-ionon (I) hergestellt worden sind.

Durch Oxydation dieser Verbindung mit Bleitetraacetat wurde das 6-Dimethyl-undecen-(8)-tron-(2,7,10) (II) erhalten. Dieses liess sich durch Einwirkung von Alkalilauge zu einem Anhydroderivat (III) cyclisieren, über welches wir später Näheres berichten werden.



Die Ketone II und III sind gut krystallisierte Substanzen. Bei der Darstellung von III wurde indessen noch eine flüssige Verbindung gleicher analytischer Zusammensetzung erhalten, die möglicherweise eine isomere Form des krystallisierten Ketons III oder eine Mischung von beiden ist.

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an β-Jonon-2,3-epoxyd (IV) erhielten wir ein Chlor-oxy-2,3-dihydro-β-ionon, für welches die Formeln V und VI in Betracht zu ziehen sind. Eine sichere Entscheidung zwischen ihnen können wir zur Zeit nicht treffen; der Umstand, dass dieses Chlor-oxy-2,3-dihydro-β-ionon durch Collidin

¹⁾ P. Karrer und H. Stürzinger, Helv. 29, 1820 (1946).