

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.

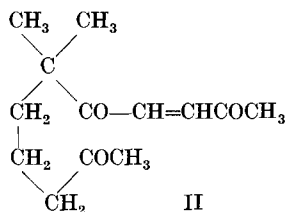
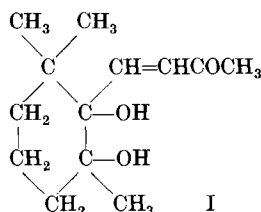
145. Zur Kenntnis der 1,2-Epoxyde und verwandter Verbindungen

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)-trion-(2,7,10) (II) erhalten. Dieses liess sich durch Einwirkung von Alkalilauge zu einem Anhydroderivat (III) cyclisieren, über welches wir später Näheres berichten werden.

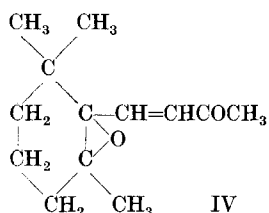


Die Ketone II und III sind gut krystallisierte Substanzen. Bei der Darstellung von III wurde indessen noch eine flüssige Verbindung gleicher analytischer Zusammensetzung erhalten, die möglicherweise eine isomere Form des krystallisierten Ketons III oder eine Mischung von beiden ist.

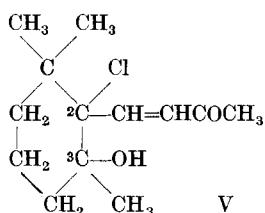
Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an β -Jonon-2,3-epoxyd (IV) erhielten wir ein Chlor-oxy-2-,3-dihydro- β -ionon, für welches die Formeln V und VI in Betracht zu ziehen sind. Eine sichere Entscheidung zwischen ihnen können wir zur Zeit nicht treffen; der Umstand, dass dieses Chlor-oxy-2,3-dihydro-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

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

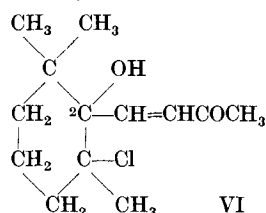
vollständig wieder in das Epoxyd IV zurückverwandelt wird, spricht eher zugunsten der Struktur V. Aus VI würde die Chlorwasserstoffabspaltung vermutlich teilweise zum 2-Oxy- α -ionon geführt haben.



IV

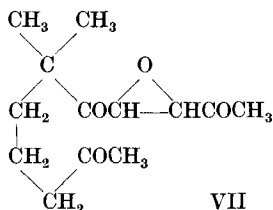


V

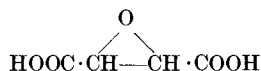


VI

Das Triketon II haben wir durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung in das Epoxyd VII übergeführt, da uns dessen Verhalten gegenüber Jodwasserstoffsäure interessierte.



VII



VIII

Die oxydierenden Eigenschaften der Glycidssäureester und der Epoxyde, die sich von α, β -ungesättigten Ketonen ableiten, wurden darauf zurückgeführt¹⁾, dass durch die negativen Substituenten ($-\text{COOR}$, $>\text{CO}$ usw.) eine teilweise Polarisierung der Epoxydgruppe eintritt, so dass das Oxido-Sauerstoffatom in einen Bindungszustand gelangt, der einer semipolaren Bindung ähnlich ist. Wenn diese Auffassung zu Recht besteht, so wird man erwarten, dass Epoxygruppen, die von zwei gleichen negativen Substituenten von entgegengesetzter Seite beeinflusst werden, geringer oder gar nicht polarisiert sind. Ein Beispiel dieser Art ist die Äthylenoxyd-1,2-dicarbonsäure (VIII), der in der Tat jede Oxydationswirkung abgeht. — Dagegen scheidet das Epoxyd VII aus angesäuerter Jodkalilösung, besonders in der Wärme, Jod ab. Es scheint daher, dass der in bezug auf die Epoxygruppe unsymmetrische Bau dieser Molekel eine völlig unpolare Struktur der Epoxygruppe verhindert.

Experimenteller Teil.

6-Dimethyl-undecen-(8)-trion-2, 7, 10 (II).

2,26 g 2,3-Dioxy-2,3-dihydro- β -ionon²⁾ wurden in einigen cm³ eines Gemisches von 92% trockenem Benzol und 8% völlig wasserfreiem Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 4,43 g Bleitetraacetat in 86 cm³ desselben Lösungsmittelgemisches gegeben. Hierauf erwärmte man die Flüssigkeit auf 40° und liess sie über Nacht bei 40° im Thermostaten stehen. Sie nahm dabei gelbe Farbe an.

¹⁾ P. Karrer, Helv. **30**, 1780 (1947).

²⁾ Helv. **29**, 1835 (1946).

Nachdem das gesamte Tetraacetat verbraucht war, goss man die Lösung in einen Scheidetrichter, setzte 200 cm³ Wasser hinzu, schüttelte durch und trennte die Benzolphase von der Wasserschicht. Erstere wurde 2mal mit n. Schwefelsäure, hierauf mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Unter 0,05 mm Druck ging im Kugelrohr bei 105–108° Luftbadtemperatur ein Vorlauf über, zwischen 108–115° folgte die Hauptfraktion. Diese liess sich aus Petroläther, dem etwas Äther zugesetzt war, bei der Temperatur der Kältemischung von festem CO₂ und Aceton krystallisieren. Nach mehreren solchen Umkrystallisationen schmolz das so erhaltene 6-Dimethyl-undecen-(8)-trion-(2,7,10) bei +28,5°. Die Ausbeute war bei verschiedenen Versuchen wechselnd und erreichte bisweilen 75% der Theorie.

C ₁₃ H ₂₀ O ₃	Ber. C 69,64	H 8,92%
(224,18)	Gef. „ 69,55	„ 9,04%

Anhydroderivat des 6-Dimethyl-undecen-(8)-trions-(2,7,10).

1,2 g des vorbeschriebenen Triketons wurden in einer kleinen Menge 2-proz. methylalkoholischer Kalilauge gelöst. Die Mischung blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde hierauf im Vakuum etwas eingengt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Den Rückstand des Ätherextraktes haben wir in der Kugelhöhre unter 0,015 mm Druck destilliert. Bei der Luftbadtemperatur 115–120° ging ein Öl über, das nach einiger Zeit in der Vorlage teilweise erstarrte. Die Substanz wurde in wenig Äther gelöst; nach Zusatz von Petroläther trat unter starker Kühlung allmählich Krystallisation ein. Diese krystallisierte Fraktion, deren Menge 0,26 g betrug, schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 110°. — In den Mutterlaugen verblieb ein Öl, das sich nicht krystallisieren liess und das daher durch nochmalige Hochvakuumdestillation gereinigt wurde. Da es dieselben Analysenresultate wie die krystallisierte Verbindung aufwies, scheint es eine isomere Form oder eine Mischung von Isomeren zu sein.

C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Ber. C 75,67	H 8,86%
(206,17)	Gef. „ 75,63	„ 8,95%

Anlagerungsprodukt von Chlorwasserstoff an β-Jonon-2,3-epoxyd¹⁾. (V oder VI).

Man schüttelt eine Lösung von 5 g β-Jonon-2,3-epoxyd in möglichst wenig Alkohol eine Viertelstunde mit 40 cm³ 20-proz. Salzsäure. Sollte nach der Zugabe der Salzsäure ein farblos Niederschlag auftreten, so bringt man diesen durch einige Tropfen Alkohol wieder in Lösung. Allmählich scheidet sich ein brauner Niederschlag ab; nach 15 Minuten wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand krystallisiert leicht aus einer Mischung von Äther und Petroläther.

Nach wiederholter Krystallisation und Sublimation schmolz das Chlor-oxy-2,3-dihydro-β-ionon bei 112°.

C ₁₃ H ₂₁ O ₂ Cl	Ber. C 63,79	H 8,64%
(244,62)	Gef. „ 64,03	„ 8,80%

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Chlor-2,3-dihydro-β-ionon.

Die vorbeschriebene Chlorverbindung wurde mit überschüssigem Collidin 1 Stunde auf 170° erhitzt, wobei sich Collidin-hydrochlorid ausschied. Nach dem Erkalten hat man das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die nach dem Eindampfen der Ätherlösung zurückgebliebene Substanz wurde im Hochvakuum destilliert, worauf sie in der Vorlage krystallin erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie wie β-Jonon-2,3-epoxyd bei 49°²⁾; der Mischschmelzpunkt lag gleich hoch und auch in allen übrigen Eigenschaften bestand Übereinstimmung.

¹⁾ Helv. **29**, 1835 (1946).

²⁾ Früher (Helv. **29**, 1835 (1946)) war für dieses Epoxyd der Schmelzpunkt 46° angegeben worden. Er liess sich durch weitere Krystallisationen auf 49° erhöhen.

Epoxyd des 6-Dimethyl-undecen-(8)-trions-(2, 7, 10).

4 g des genannten Triketons wurden in 25 cm³ Methanol gelöst. Dazu liess man unter Rühren bei 0° 4,46 cm³ 4-n. Kalilauge und 5,3 cm³ 15-proz. Wasserstoffperoxyd gleichzeitig zutropfen und stellte die Lösung in den Eisschrank (0°). Nach zwei und nach vier Tagen wurden je 2,5 cm³ 50-proz. Wasserstoffperoxyd neu hinzugefügt und gleichzeitig so viel Methanol, dass sich kein Öl ausschied. Am 6. Tag hat man den Niederschlag, bestehend aus Kaliumperoxyd, abgenutscht, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl haben wir im Hochvakuum destilliert. Nach einem Vorlauf ging im Kugelrohr bei 128° Luftbadtemperatur (0,03 mm Druck) die Epoxyd-Fraktion über.

C ₁₃ H ₂₀ O ₄	Ber. C	64,97	H	8,41%
(240,1)	Gef. „	64,92	„	9,0%

Zusammenfassung.

Durch Oxydation von 2,3-Dioxy-2,3-dihydro- β -jonon mit Bleitetracetat wurde das 6-Dimethyl-undecen-(8)-trion-(2,7,10) dargestellt.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an β -Jonon-2,3-epoxyd ergab ein Chlorhydrin, aus welchem durch Collidin das ursprüngliche Epoxyd zurückerhalten wurde.

Aus dem 6-Dimethyl-undecen-(8)-trion-(2,7,10) liess sich ein Epoxyd gewinnen, welches Jodwasserstoffsäure oxydiert. Einige weitere Betrachtungen galten der Polarisierbarkeit der Epoxyde.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

146. Synthèses de produits macrocycliques à odeur musquée.

10e Communication¹⁾.

Transformation du cyclohexadécane-diol-1,2
en cyclohexadécane-époxyde-1,2 et cyclohexadécane

par M. Stoll et A. Commarmont.

(22 IV 48)

Dans une communication précédente²⁾, l'un de nous a décrit différentes méthodes de transformation directe des cyclanolones en cyclanones. Le présent mémoire traite des méthodes qui utilisent comme produits intermédiaires les cyclane-diols-1,2 et les cyclanépoxydes-1,2.

Ainsi que nous l'avons déjà exposé ailleurs³⁾, la réduction catalytique des cyclanolones mène aux glycols correspondants avec des rendements presque quantitatifs. D'après les résultats obtenus avec

¹⁾ 9e communication Helv. **31**, 554 (1948).

²⁾ M. Stoll, Helv. **30**, 1837 (1947).

³⁾ M. Stoll et J. Hulstkamp, Helv. **30**, 1816 (1947).