

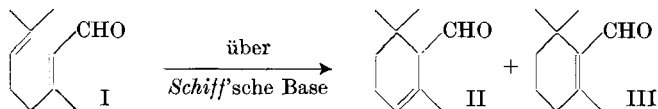
28. Cyclocitral, Dihydro-cyclocitral, Dihydro-jonon

von L. Colombi¹⁾, A. Bosshard²⁾, H. Schinz und C. F. Seidel.

(20. XII. 50.)

A. Cyclocitral.

In den letzten Jahren benötigten wir mehrmals Cyclocitral. Das übliche Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung nach D.R.P. 123747³⁾, welches darin besteht, dass Citral (I) in Form der *Schiff'schen* Base mit konz. Schwefelsäure cyclisiert wird, gibt nach der in der Patentschrift angegebenen Arbeitsweise Ausbeuten von nur wenigen Prozenten. Wir konnten dieses Verfahren durch Abänderung der Versuchsbedingungen so weit verbessern, dass jetzt 60–70% an Cyclocitral-Gemisch erhalten wird, welches, wie *R. Knhn & G. Wendt*⁴⁾ angeben, aus ca. $\frac{2}{3}$ der α - und $\frac{1}{3}$ der β -Form besteht. Die beiden Isomeren II und III können durch fraktionierte Destillation weitgehend getrennt werden. Durch Behandlung mit alkoholischem Alkali tritt nach *H. Köster*⁵⁾ fast vollständige Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der β -Form ein.



Unsere Abänderung des Verfahrens vom D.R.P. 123747 besteht darin, dass man die Schwefelsäure mit einer gewissen Menge Eiswasser und das Citralidenanilin mit Äther verdünnt und die Reaktion bei -15° unter tüchtigem Rühren ausführt. Im experimentellen Teil findet sich die genaue Beschreibung unserer Methode, die sich schon mehrfach bewährt hat⁶⁾.

B. Dihydro-cyclocitral.

Dihydro-cyclocitral (VI) wurde schon vor 40 Jahren von *A. Skita*⁷⁾ durch Hydrieren von β -Cyclocitral in Gegenwart von kolloidalem Palladium und später von *V. Prelog & H. Frick*⁸⁾ unter Verwendung von Palladium-Bariumcarbonat hergestellt.

Nach unsern Erfahrungen hat diese Methode den Nachteil, dass man beim Hydrieren nie zu einem vollständig gesättigten Produkt

¹⁾ Diss. ETH. 1949.

²⁾ Diss. ETH. 1946.

³⁾ *Haarmann & Reimer, Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. VI, 1238.

⁴⁾ B. **69**, 1555 (1936).

⁵⁾ B. **77**, 555 (1944).

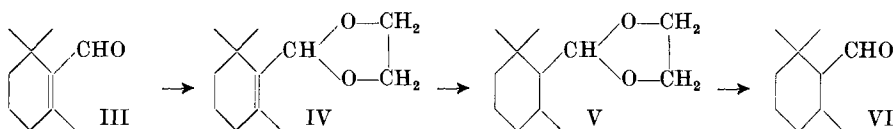
⁶⁾ Vgl. z.B. *V. Prelog & H. Frick*, *Helv.* **31**, 419 (1948).

⁷⁾ B. **42**, 1635 (1909).

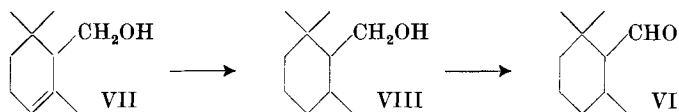
⁸⁾ L. c.

gelangt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das durch Isomerisieren des Gemisches der beiden Cyclocitrale gewonnene β -Cyclocitral immer noch eine gewisse Menge des α -Isomeren enthält, welches schwer hydrierbar ist¹⁾.

Da das als Katalysator verwendete Palladium zur Erreichung des Sättigungszustandes zu wenig wirksam ist und ein stärkerer Katalysator wegen der freien Carbonylgruppe nicht in Frage kommt, wurde diese mittels des Äthylenacetalrestes blockiert und das Acetal IV mit Hilfe von Platinosyd in Eisessiglösung zu V hydriert. Doch war auch dieser Weg unbefriedigend: auch hier wurde keine absolute Sättigung erreicht, ferner traten bei der Herstellung des Acetals IV und bei der Verseifung des Acetals zum freien Aldehyd VI Verluste ein.



Dagegen führte eine andere Variante zum Ziel. α -Cyclogeraniol (VII)²⁾ wurde in Eisessig unter Verwendung von Platinosyd hydriert, wobei man leicht zu einem ganz gesättigten Dihydrocyclogeraniol (VIII) gelangte. Dieses wurde nach *A. Lauchenauer & H. Schinz*³⁾ in guter Ausbeute zum entsprechenden Aldehyd VI oxydiert⁴⁾.



Das Dihydro-cyclogeraniol (Allophanat Smp. 144,5–145,5°) war, wie wir später zeigen konnten⁵⁾, sterisch nicht einheitlich; es bestand wahrscheinlich zum grössten Teil aus der *cis*-Form. Das gleiche gilt für das daraus gewonnene Dihydro-cyclocitral (Semicarbazon Smp. 206°⁶⁾).

¹⁾ Bei den Jononen und den Cyclogeraniumsäuren liegen die Verhältnisse umgekehrt: die β -Form ist schwerer hydrierbar als die α -Form.

²⁾ Durch Cyclisation von Geranylacetat und Verseifung des cyclischen Acetats erhalten; dabei entsteht das α -Isomere.

³⁾ *Helv.* **32**, 1265 (1949).

⁴⁾ *H. Barbier*, *Helv.* **23**, 524 (1940), hatte Dihydro-cyclocitral auf im Prinzip gleiche Weise gewonnen. Dihydro-cyclogeraniol wurde aus Dihydro-cyclogeranylamin und dieses durch Hydrieren von Cyclogeraniumsäurenitril hergestellt. Die Oxydation des Dihydro-cyclogeraniols zum Aldehyd erfolgte mit $K_2Cr_2O_7$ - H_2SO_4 . Die Ausbeuten sind in der Publikation nicht angegeben.

⁵⁾ Vgl. eine spätere Publikation von *P. Bächli & H. Schinz*.

⁶⁾ *Prelog & Frick* geben für das Semicarbazon des trans-Dihydrocyclocitrals den Smp. 206°, *Barbier* (*cis*-Form oder *cis-trans*-Gemisch) 185°.

C. Dihydro-jonon.

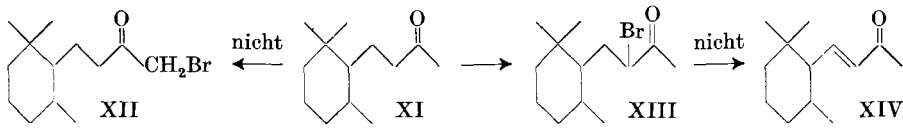
Trans-Form. Das bei B erhaltene Dihydro-cyclocitral ergab bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat ein kristallisiertes Dihydro-jonon (IX) vom Smp. 46–47°. Dieses war identisch mit dem Präparat von *Prelog & Frick* (Smp. 50°)¹⁾, dem diese Autoren unter Vorbehalt die trans(2,3)-Form zugeschrieben hatten. Man muss deshalb annehmen, dass bei unserer Kondensation im stark alkalischen Milieu Umlagerung der cis- in die trans-Form stattgefunden hatte.



Die Hydrierung des Ketons IX²⁾ in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat lieferte das bekannte trans-Tetrahydro-jonon³⁾ (X).

Cis-Form. Das cis-Dihydro-jonon ist als reines freies Keton in der Literatur noch nicht beschrieben. *Y.-R. Naves & P. Ardizio*⁴⁾ erwähnen aber einige kristallisierte Derivate dieser Verbindung, welche sie aus dem bei der partiellen Hydrierung von β -Jonon erhaltenen Reaktionsgemisch neben denjenigen des Dihydro- β -jonons abscheiden konnten. Dagegen ist das cis-Tetrahydro-jonon⁵⁾ längst bekannt. Es wird am besten durch Oxydation mit Chromsäure aus Tetrahydro-jonol hergestellt, das seinerseits durch Hydrierung von α - oder β -Jonon in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid leicht erhältlich ist.

Wir versuchten, cis-Dihydro-jonon (XIV) durch Bromierung von cis-Tetrahydro-jonon (XI) und Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem erhaltenen Bromketon XIII herzustellen. Das letztere liess sich am besten durch Bromieren von XI in wässriger Suspension in Gegenwart von Marmorpulver gewinnen; es ist jedoch nicht destillierbar.



¹⁾ Beim Erhitzen unter gleichen Bedingungen zeigten die beiden Präparate den gleichen Schmelzpunkt.

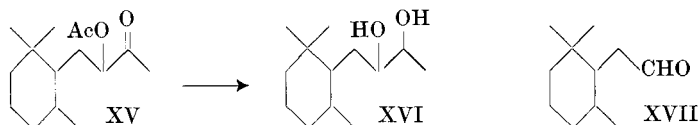
²⁾ Unsere Schreibweise der ungesättigten Seitenkette in den Formeln IX und XIV ist willkürlich gewählt. Wir können vorläufig nicht entscheiden ob sich die Substituenten an der Doppelbindung zueinander in cis- oder trans-Stellung befinden.

³⁾ Ebenfalls von *Prelog & Frick*, l. c., beschrieben.

⁴⁾ *Helv.* **32**, 206 (1949).

⁵⁾ Vgl. darüber die Ausführungen bei *Prelog & Frick*, l. c.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff zum Dihydro-jonon XIV gelang nicht. Beim Erhitzen mit Pyridin bildete sich ein wasserlösliches Reaktionsprodukt, welches wahrscheinlich aus einem Pyridiniumsalz bestand. Auch mit Collidin bei 150° entstanden wasserlösliche Anteile; daneben trat teilweise Verharzung ein, auch wurde etwas Tetrahydro-jonon gewonnen. Behandlung mit Silberoxyd in Benzol¹⁾ ergab Tetrahydro-jonon als Hauptprodukt. Die Bildung dieses Stoffes lässt sich durch Austausch des Bromatoms gegen Wasserstoff der Base bzw. des Benzols erklären²⁾³⁾.



Dass das Bromketon die Konstitution XIII und nicht XII besass, wurde durch folgenden Abbau gezeigt. Durch Umsetzen des Bromids mit Kaliumacetat in Eisessig wurde das entsprechende Ketolacetat hergestellt. Daraus gewann man bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf*⁴⁾ ein Diol und aus diesem durch Spaltung mit Bleitetraacetat nach *Criegée*⁵⁾ einen Aldehyd $C_{11}H_{20}O$, der als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wurde und dem die Formel des [1,1,3-Trimethyl-cyclohexyl]-acetaldehyds-(2) (XVII) zukommen muss. Diol, Ketolacetat und Bromketon besitzen demnach die Formeln XVI, XV und XIII. Ausser dem Aldehyd XVII erhielt man eine gewisse Menge der entsprechenden Säure, welche sich durch Autoxydation gebildet hatte.

Seither ist uns die Herstellung des cis-Dihydro-jonons auf einem andern Weg gelungen. Wir werden darüber in einer spätern Abhandlung berichten.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Scrs, Genf*, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁶⁾⁷⁾.

Herstellung eines Gemisches von α - und β -Cyclocitral.

Citralidenanilin. 15,2 g (0,1 Mol) frisch destilliertes Citral werden mit 15 cm³ Äther verdünnt. Diese Lösung versetzt man in einigen Portionen und unter Umschütteln mit einer solchen von 9,3 g (0,1 Mol) Anilin in 10 cm³ Äther. Allmählich scheiden sich

¹⁾ G. Büchi, K. Seitz & O. Jeger, *Helv.* **32**, 43 (1949).

²⁾ Solche Austauschreaktionen beobachteten F. Fleck, A. Rossi & H. Schinz, *Helv.* **32**, 998 (1949), bei der Einwirkung verschiedener organischer Substanzen auf α -Keto- β -methyl- β -brom- γ -lacton.

³⁾ Beim Versuch mit Collidin könnte das Tetrahydro-jonon, dessen Menge in diesem Falle klein war, vielleicht auch von unreinem Bromid herrühren.

⁴⁾ Nach einer Spezialvorschrift von Ch. Grundmann, *A.* **524**, 31 (1936). Die $OCOCH_3$ -Gruppe wird infolge Umesterung mit dem Isopropylalkohol während der Reaktion entfernt.

⁵⁾ B. **64**, 260 (1931).

⁶⁾ Mitbearbeitet von G. Bonetti, H. Favre & G. Moretti (Diplomarbeiten 1947 und 1948).

⁷⁾ Bei den Angaben der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

Wassertropfen ab. Man lässt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich die Menge abgeschiedenen Wassers noch vermehrt. Die Ätherlösung der Schiff'schen Base wird vom Wasser abdekantiert und direkt zur Cyclisation verwendet.

Cyclisation. 100 cm³ konz. H₂SO₄ werden unter Rühren und Aussenkühlung mit Kältemischung mit 10 g Eis versetzt und in die auf -15 bis -20° gekühlte Säure im Laufe von ca. 30 Minuten unter sehr gutem Turbinieren die oben beschriebene Ätherlösung des Citralidenanilins eingetropft. Man rührt darauf noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei -15° weiter. Dann giesst man das Ganze auf viel Eis, welches sich in einem grossen Langhalskolben befindet und unterwirft es der Destillation mit Wasserdampf. Die Hydrolyse vollzieht sich sehr rasch und die 25 cm³ Äther und nachher das Cyclocitral gehen schnell mit den Wasserdämpfen über. Nicht cyclisiertes Citral wird durch die Schwefelsäure quantitativ in p-Cymol verwandelt. Es ist nicht nötig, länger als ca. 2 Stunden Wasserdampf einzuleiten. Was nachher überdestilliert, sind höher siedende Nebenprodukte. Im Kolben bleibt ein dickes, braunes Öl zurück, das in der Kälte zu hartem Harz erstarrt. Das Wasserdampfdestillat wird mit NaCl gesättigt und das Cyclocitral in Äther aufgenommen. Geruch campherartig. Nach einmaliger Destillation im Claisen-Kolben erhält man neben etwas Vorlauf (Cymol) 11 g Produkt (entspricht 70%) vom Sdp. 80—105° (12 mm), das aus einem Gemisch von α - und β -Cyclocitral besteht.

β -Cyclocitral.

Isomerisierung des Aldehydgemisches. Die Überführung in β -Cyclocitral wurde nach H. Köster¹⁾ mit 8,5-proz. methanolischer Kalilauge unter Stickstoff bei 0° ausgeführt. Die bei 91—93° (12 mm) siedende, aus β -Cyclocitral bestehende Fraktion schied beim längeren Stehen Kristalle von β -Cyclogeraniumsäure ab. Das Benzyl-thiuroniumsalz schmolz bei 147°.

3,787 mg Subst. gaben 8,987 mg CO₂ und 2,684 mg H₂O

C₁₈H₂₆O₂N₂S Ber. C 64,63 H 7,84% Gef. C 64,76 H 7,93%

Hydrierung. Ein Versuch mit 2,9 g β -Cyclocitral in Gegenwart von 600 mg Pd(OH)₂—CaCO₃ in Feinspritzlösung ergab eine Absorption von 92% der theoretischen Menge H₂. Das Gemisch war gegen C(NO₂)₄ noch stark ungesättigt.

Acetalisierung. 7,6 g β -Cyclocitral (0,05 Mol) wurden mit 3,7 g Äthylenglykol (0,06 Mol) in 4,5 cm³ Benzol unter Zusatz von 5 mg Benzolsulfosäure 5 Stunden zum Kochen des Lösungsmittels erhitzt, wobei das gebildete Wasser mit dem Benzol azeotrop abdestilliert und mittels eines Wasserabscheiders kontinuierlich entfernt wurde²⁾. Man erhielt 6,2 g Acetal IV (63%) und 3,7 g Harz. Eine Analysenfraktion zeigte Sdp. 12 = 107—108°; d₄²⁵ = 1,0021; n_D²⁵ = 1,4841; M_D ber. für C₁₂H₂₀O₂ $\left[\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix} \right]$ 56,93; gef. 56,05.

3,624 mg Subst. gaben 9,724 mg CO₂ und 3,307 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,23 H 10,21%

Dihydro-cyclocitral (VI) (über Acetal).

Hydrierung des Acetals IV. Eine Lösung von 5,4 g Acetal IV in 10 cm³ Eisessig wurde mit 80 mg PtO₂ hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte rasch; zur Aufnahme der theoretischen Menge war jedoch mehrmaliges Aktivieren des Katalysators durch Schütteln mit Luft nötig. Probe mit C(NO₂)₄ noch schwach positiv. Erhalten 5 g Dihydroprodukt V. Sdp. 13 = 115°; d₄²¹ = 0,9871; n_D²¹ = 1,4755; M_D ber. für C₁₂H₂₂O₂ 56,50; gef. 56,61.

4,020 mg Subst. gaben 10,710 mg CO₂ und 4,090 mg H₂O

C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,68 H 11,18% Gef. C 72,71 H 11,38%

¹⁾ B. 77, 555 (1944); vgl. auch V. Prelog & H. Frick, Helv. 31, 420 (1948).

²⁾ Acetalisierungsmethode von E. I. Salmi, B. 71, 1803 (1938); vgl. auch M. Kühn, J. pr. [2] 156, 103 (1940).

Verseifung des Acetals V. 4,8 g gesättigtes Acetal wurden in 9 cm³ 10-proz. methanolischer HCl $\frac{1}{4}$ Stunde am kochenden Wasserbad erwärmt. Der Alkohol wurde sorgfältig in partiellem Vakuum entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Die Destillation bei 12 mm ergab:

1. 79—81° 2,25 g (60%); 2. 82—100 g 0,5 g. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 148—149° und war mit dem weiter unten beschriebenen Präparat identisch.

Beim Arbeiten mit dem Gemisch von α - und β -Cyclocitral über das Acetal wurden ähnliche Resultate erhalten.

Dihydro-cyclogeraniol (VIII).

α -Cyclogeraniol (VII). α -Cyclogeranylacetat¹⁾ wurde durch 8stündiges Kochen mit 10-proz. methanolischer KOH verseift. Ausbeute an Cyclogeraniol 90%; Sdp.₁₂ = 95—97°; n_D^{25} = 1,4833.

Hydrierung. 31,2 g α -Cyclogeraniol wurden mit 33 cm³ Eisessig verdünnt und nach Hinzufügen von 0,25 g PtO₂ hydriert. Dauer bis zur Beständigkeit gegen C(NO₂)₄ 8 Stunden. Das Hydroprodukt zeigte Sdp.₁₂ = 101—103°; d_4^{23} = 0,9238; n_D^{23} = 1,4718; M_D ber. für C₁₀H₂₀O 47,70; gef. 47,35.

Das Allophanat schmolz nach 2maligem Umkristallisieren aus wässrigem Methanol bei 144,5—145,5°.

3,727 mg Subst. gaben 8,099 mg CO₂ und 3,082 mg H₂O
C₁₂H₂₂O₃N₂ Ber. C 59,48 H 9,15 Gef. C 59,30 H 9,25%

Dihydro-cyclocitral (VI) (aus Dihydro-cyclogeraniol).

Oxydation von VIII. Die Oxydation des Dihydro-cyclogeraniols wurde schon von A. Lauchenaier und H. Schinz²⁾ beschrieben. Aus 7,8 g Alkohol VIII und 8,8 g Anisaldehyd wurden 5,8 g (75%) Rohaldehyd VI erhalten. Reaktionstemperatur 145—155° (im Ölbad gemessen). Die Destillation bei 12 mm ergab: 1. 79—81° 3,76 g; 2. 82—84° 1,08 g; 3. 85—93° 0,21 g.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 148—149° (aus CH₃OH—CHCl₃) und war nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem entsprechenden Präparat von Lauchenaier und Schinz.

Das Semicarbazon schmolz bei 199—201° (aus Benzol und dann aus Methanol).

Trans-Dihydro-jonon (IX).

Kondensation von VI mit Aceton. Ausführung nach den Angaben von Prelog & Frick³⁾. Aus 15,4 g Dihydrocyclocitral wurden bei der Destillation erhalten: 1. 43—120° 5,87 g; 2. 120—135° 8,8 g; 3. 135—150° 0,5 g.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden zusammen über die Verbindung mit Girard-Reagens P gereinigt. Man erhielt 6,15 g (32% der Theorie) reines Keton vom Sdp.₁₂ 125—127°. Das Produkt wurde beim Stehen fest. Smp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 46—47°. Ein Kontrollpräparat von Prelog & Frick schmolz unter den gleichen Bedingungen ebenfalls bei 46—47°. Die Mischprobe der beiden Ketone zeigte keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 163—164° (CHCl₃—CH₃OH).

3,768 mg Subst. gaben 8,401 mg CO₂ und 2,364 mg H₂O
C₁₉H₂₆O₄N₄ Ber. C 60,94 H 7,00% Gef. C 60,84 H 7,03%

¹⁾ Dieses wurde uns von der Firma Firmenich & Cie in Genf zur Verfügung gestellt.

²⁾ Helv. **32**, 1271 (1949); siehe dort physikalische Konstanten des Aldehyds und Analyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons.

³⁾ Helv. **31**, 420 (1948); vgl. auch Köster, B. **77**, 557 (1944).

Die Mutterlaugen vom Umkristallisieren des Ketons lieferten eine kleine Menge flüssiges Keton, aus dem ein Dinitrophenylhydrazon vom unscharfen Smp. 135–144° gewonnen wurde (Gemisch cis und trans).

3,843 mg Subst. gaben 8,573 mg CO₂ und 2,400 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₄N₄ Ber. C 60,94 H 7,00% Gef. C 60,88 H 6,99%

Kondensationsversuche von VI mit Aceton mit Hilfe von NaNH₂ einerseits, mit HCl-Gas andererseits blieben ohne Erfolg. Im ersten Fall trat vollständige Verharzung des Aldehyds ein, im zweiten wurde dieser unverändert regeneriert.

Trans-Tetrahydro-jonon (X).

1,5 g Keton IX vom Smp. 46–47° wurden in 25 cm³ Methanol mit 100 mg Pd–CaCO₃ (vorhydriert) der katalytischen Hydrierung unterworfen. Das Tetrahydroketon X zeigte: Sdp.₁₂ = 123°; d₄²² = 0,8999; n_D²² = 1,4631; M_D ber. für C₁₃H₂₄O 60,04; gef. 60,07¹⁾.

Das Semicarbazon schmolz bei 161–161,5° (aus CH₃OH) und zeigte bei der Mischprobe mit dem entsprechenden Präparat von *Prelog & Frick* keine Schmelzpunktserniedrigung²⁾.

Cis-Brom-tetrahydro-jonon (XIII).

Cis-Tetrahydro-jonon. Das Keton XI wurde durch Hydrierung von α-Jonon in Eisessiglösung mit Hilfe von PtO₂ bis zur Sättigung gegen C(NO₂)₄ und Reoxydation des dabei teilweise gebildeten Tetrahydro-jonols mit CrO₃ dargestellt³⁾. Semicarbazon roh Smp. 165°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und dann Benzol Smp. 182° konst. 47 g Semicarbazon vom Smp. 178–182° gaben bei der Spaltung mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom 35,4 g Keton vom Sdp.₁₁ = 122–122,5°; d₄¹⁵ = 0,9180; n_D¹⁵ = 1,4716; M_D ber. für C₁₃H₂₄O 60,04; gef. 59,84.

Bromierung. 12,8 g Tetrahydro-jonon XI, 25 cm³ Wasser und 7,0 g fein pulverisierter Marmor wurden intensiv verrührt und bei 45–50° unter Belichtung mit der Quarzlampe mit einer Lösung von 12,5 g Brom (20% Überschuss) in 10 cm³ CHCl₃ tropfenweise versetzt. Gegen Ende der Operation verlief die Substitution langsamer. Nach ³/₄ Stunden war die ganze Brommenge eingetragen. Die wässrige Lösung reagierte während der ganzen Bromierung neutral. Nach Zugabe von wenig NaHSO₃-Lösung wurde der noch braun gefärbte Kolbeninhalt beinahe wasserhell. Er wurde in Äther aufgenommen, der restliche Marmor mit 2-n. HCl zersetzt und die ätherische Lösung mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Man erhielt nach Trocknen und Vertreiben der Lösungsmittel 18,4 g Bromid XIII als schwach gelbes Öl von süßlichem Geruch. Es zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum teilweise und wurde deshalb für die folgenden Versuche roh verwendet.

Bromierung in saurer Lösung (Eisessig) gibt ein weniger schönes Produkt.

Versuche zur HBr-Abspaltung aus Bromketon XIII.

Mit Pyridin. 4,8 g Bromid XIII wurden mit 7 g Pyridin 2 Stunden auf 70° erwärmt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Äther und hernach mit HCl und schliesslich mit Na₂CO₃-Lösung aufgearbeitet. Fast die gesamte Substanz ging ins Wasser. Dieses wurde im Vakuum abgesogen und als Rückstand eine braune, glasharte, stark halogenhaltige, hygroskopische Substanz erhalten. Diese wurde darauf mit 8 g Collidin auf 175–185° (im Ölbad gemessen) erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser, HCl und Na₂CO₃ erhielt man 1,9 g ätherlösliche Anteile, die nicht destillierbar waren.

¹⁾ *Prelog & Frick* fanden d₄²² = 0,9064; n_D²² = 1,4634; M_D gef. 59,69.

²⁾ Nach *Prelog & Frick* 163°; beim Erhitzen unter gleichen Bedingungen zeigen beide Präparate den gleichen Schmelzpunkt.

³⁾ Vgl. *Y.-R. Naves & P. Bachmann*, *Helv.* **26**, 2163 (1943).

Mit Collidin. 3 g Bromid wurden mit 5 g Collidin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Abkühlen schieden sich helle Kristalle und ein zähflüssiger Klumpen ab. Das Ganze wurde mit Äther und Wasser geschüttelt und die Ätherschicht mit frischem Wasser nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt ging etwa zur Hälfte ins Wasser und zur Hälfte in den Äther. Aus der Ätherlösung gewann man ein Öl, das bei der Destillation 0,4 g Produkt vom Sdp. $_{0,01}$ = ca. 70° lieferte und aus nicht ganz reinem Tetrahydro-jonon bestand. Semicarbazon Smp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_3OH 179,5°. Die Mischprobe mit einem authentischen Präparat vom Smp. 182 zeigte keine Depression.

Mit Silberoxyd. 6 g Bromid wurden in 150 cm³ absolutem Benzol mit frisch gefälltem und getrocknetem Ag_2O (aus 6,6 g AgNO_3) 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Produkt zeigte nach der Aufarbeitung noch Halogengehalt und wurde deshalb einer zweiten Behandlung mit Ag_2O bei 80° während 3 Stunden unterworfen. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert. Das Destillat erwies sich als nicht ganz reines Tetrahydro-jonon. Es wurde mittels des Semicarbazons vom Smp. 178—179° und des 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 119°¹⁾ identifiziert.

Abbau von Brom-tetrahydro-jonon XIII zum [1,1,3-Trimethyl-cyclohexyl]-acetaldehyd-(2) (XVII).

Ketolacetat XV. In eine auf 130° erwärmte Lösung von 7,8 g frisch geschmolzenem, pulverisiertem Kaliumacetat in 30 cm³ Eisessig wurden 8,7 g Bromketon in 8 cm³ Eisessig zugetropft und das Gemisch 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Es trat schnelle Abscheidung von Kaliumbromid ein. Da das nach dem Aufarbeiten erhaltene Produkt noch bromhaltig war, wurde es 2 Stunden einer weiteren Behandlung unterworfen (Ölbad 150°). Das jetzt halogenfreie Ketolacetat XV zeigte Sdp. $_{0,01}$ = 92—93°. Eine Analysenfraktion hatte die Daten: $d_4^{23,5}$ = 0,9953; $n_D^{23,5}$ = 1,4678; M_D ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ 70,93; gef. 71,02.

3,820 mg Subst. gaben 9,888 mg CO_2 und 3,478 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ Ber. C 70,82 H 10,30% Gef. C 70,64 H 10,19%

Ketolbenzoat. 15,1 g Bromketon wurden mit 15,8 g Silberbenzoat in 50 cm³ absolutem Benzol 3 Stunden auf 165° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Das gewonnene Ketolbenzoat siedete bei 161—163° (0,05 mm). Da es nicht kristallisierte, wurde das Semicarbazon hergestellt. Smp. roh 159°, nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol 164,5°.

3,785 mg Subst. gaben 9,345 mg CO_2 und 2,780 mg H_2O

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. C 67,53 H 8,37 Gef. C 67,38 H 8,22%

Diol XVI. 3,7 g Ketolacetat XV wurden in 15 cm³ absolutem Isopropylalkohol und 0,8 g frisch destilliertem Al-isopropylat nach *Meerwein-Ponndorf* reduziert. Dauer 6 Stunden. Die $-\text{OCOCH}_3$ -Gruppe geht durch Alkoholyse in $-\text{OH}$ über. Das Reaktionsprodukt wurde nach Entfernung des Isopropylalkohols mit 10-proz. H_2SO_4 zersetzt. Man erhielt 2,6 g rohes Diol XVI. Es wurde von wenig nicht reduziertem Keton durch Behandlung mit Reagens P von *Girard & Sandulescu* befreit. Erhalten 2,4 g reines Diol vom Sdp. $_{0,03}$ = 100—101,5°. Sehr viskos. $d_D^{23,5}$ = 0,9704; $n_D^{23,5}$ = 1,4815; M_D ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 63,08; gef. 62,91.

3,296 mg Subst. gaben 8,783 mg CO_2 und 3,568 mg H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Ber. C 72,84 H 12,23% Gef. C 72,72 H 12,11%

550 mg Glykol XVI wurden mit 200 mg CH_3COCl und 200 mg Pyridin in wenig Äther acetyliert. Man liess zu diesem Zweck das Gemisch 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmte es darauf kurz zum Sieden des Äthers. Das Diacetat zeigte den Sdp. $_{0,03}$ 103—105°.

3,562 mg Subst. gaben 8,900 mg CO_2 und 3,173 mg H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Ber. C 68,42 H 10,13% Gef. C 68,17 H 9,97%

¹⁾ Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt nach *Y. R. Naves* bei 120—120,5°; *Helv.* **26**, 2163 (1943).

Spaltung des Glykols XVI. Eine Lösung von 0,55 g Diol in 20 cm³ absolutem Benzol wurde mit 1,20 g Pb(OAc)₄ in Benzol langsam versetzt. Es trat dabei leichte Erwärmung ein. Unter Rühren wurde durch die Lösung ein trockener, langsamer N₂-Strom geleitet, um die leichtflüchtigen Aldehyde überzutreiben, welche in einer Vorlage mit Wasser aufgefangen wurden (Schicht 5 cm hoch). Nach 1/2 Stunde erwärmte man das Gemisch kurz auf 150°, kühlte ab, filtrierte das Pb(OAc)₂ ab und wusch mit Benzol nach. Die vereinigten Benzollösungen wurden mit Wasser gewaschen, bis kein Blei mehr nachgewiesen werden konnte. Nach Durchwaschen mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser wurde das Benzol an einer Widmer-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand lieferte 101 mg Öl vom Sdp.₁₂ = 100–105°.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach Reinigung aus Alkohol konstant bei 118,5°.

3,776 mg Subst. gaben 8,121 mg CO₂ und 2,409 mg H₂O

C₁₇H₂₄O₄N₄ Ber. C 58,60 H 6,94% Gef. C 58,69 H 7,14%

Es liegt somit das Derivat des Aldehyds C₁₁H₂₀O (XVII) vor.

Der Na₂CO₃-Auszug von der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte lieferte 410 mg einer in der Kälte kristallisierenden Säure. Sdp._{0,1} = 116–118°. Sie konnte beim Umlösen aus CH₃OH nur in fettigen Tröpfchen erhalten werden. Es konnte kein kristallisierter p-Phenyl-phenacylester hergestellt werden.

Das Benzyl-thiuroniumsalz der Säure schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 150°. Dünne Blättchen, ziemlich zersetzlich.

3,770 mg Subst. gaben 8,938 mg CO₂ und 2,932 mg H₂O

C₁₉H₃₀O₂N₂S (aus C₁₁H₂₀O₂) Ber. C 65,10 H 8,63% Gef. C 64,70 H 8,70%

Die Wasservorlage von der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte lieferte mit Dimedon das Derivat des Acetaldehyds. Es war aber noch ziemlich unrein, nach mehrmaligem Umkristallisieren Smp. 128°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat aus Dimedon und Acetaldehyd vom Smp. 139° schmolz bei 131°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

A. Es wird ein gutes Verfahren zur Herstellung von Cyclocitral angegeben.

B. Ein vollständig gesättigtes Dihydro-cyclocitral wird gewonnen, indem man α-Cyclogeraniol hydriert und das Dihydro-cyclogeraniol nach *Lauchenauer & Schinz* zum Aldehyd oxydiert.

C. Bei der Kondensation von cis-Dihydro-cyclocitral mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat tritt Umlagerung der cis- in die trans-Form ein.

Bei der Einwirkung von Brom auf cis-Tetrahydro-jonon reagiert die zur Carbonyl benachbarte Methylengruppe.

Es gelang nicht, aus cis-Brom-tetrahydro-jonon cis-Dihydro-jonon herzustellen.

Organisch chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.