

## RÉSUMÉ.

Nous avons étudié quelques-uns des effets physico-chimiques qui se manifestent dans les solides finement divisés exposés à un flux de neutrons rapides, et mis en évidence les conditions expérimentales propices à la concentration superficielle et à l'extraction des radio-éléments formés. Nous avons mesuré dans quelques cas le taux de cette extraction et confronté les résultats expérimentaux obtenus avec les valeurs qui avaient été calculées sur la base d'une représentation simplifiée des phénomènes impliqués.

Zurich, Institut de Physique  
de l'Ecole Polytechnique Fédérale.

**79. Préparation de la p-menthadiène-1,4(8)-one-3  
(«pipériténone») à partir de l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydro-  
gérannique et de l'acide gérannique**

par Ch. Balant, Ch. A. Vodoz, H. Kappeler et H. Schinz.

(I II 51)

Au cours de nos essais de préparation de l'acide gérannique (II), l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydro-gérannique (I) a été traité à reflux avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre<sup>1</sup>). On avait constaté qu'en prolongeant l'opération, on obtenait environ 20 % d'une fraction de produits neutres.

Par distillation fractionnée, nous en avons séparé une partie Eb.<sub>11</sub> 114°. C'était un liquide jaunâtre, qui colorait intensément le tétranitrométhane, mais ne rougissait pas l'acide fuchsine-sulfureux. Son analyse, confirmée par celle de la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 185°, permit de lui attribuer la formule C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. On n'en obtint pas de semicarbazone cristallisée. Avec le réactif de *Girard & Sandulesco*, la réaction fut très incomplète. A l'hydrogénation dans l'acide acétique glacial, en présence d'oxyde de platine, le composé absorba rapidement 2 mol-g d'hydrogène puis, plus lentement, une troisième.

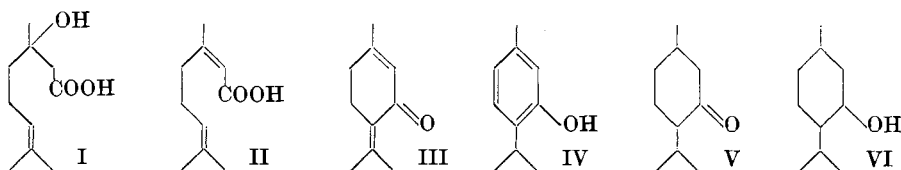
Le F. de la dinitro-phénylhydrazone et le mode de formation ont permis de conclure avec beaucoup de vraisemblance qu'il s'agissait de la p-menthadiène-1,4(8)-one-3 (III).

Cette cétone a été obtenue par A. A. Penfold, G. R. Ramage & J. L. Simonsen<sup>2</sup>) à partir du *l*- $\Delta^3$ -carène-époxyde-5,6 de l'essence de

<sup>1</sup>) Selon F. Tiemann, B. 31, 827 (1898); voir aussi Ch. A. Vodoz & H. Schinz, Helv. 33, 1313 (1950).

<sup>2</sup>) Soc. 1939, 1496.

*Ziera Smithii*, par l'intermédiaire de la dibromo-1,8-methone. Y. R. Naves<sup>1)</sup> a trouvé le même composé dans l'essence de menthe pouliot marocaine (*Mentha Pulegium* var. *Villosa* Benth.); il a désigné cette cétone par «pipériténone».



En effet, la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la cétone obtenue à partir de l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-géranique et celle de la pipériténone de l'essence de menthe pouliot<sup>2)</sup> sont pratiquement identiques à l'essai de mélange.

L'identité des deux cétones est, en outre, prouvée par les réactions suivantes:

1° En chauffant notre cétone à 230° pendant 3 heures en présence de charbon palladié<sup>3)</sup>, nous avons obtenu du thymol (IV).

2° Un essai d'hydrogénation en présence d'oxyde de platine dans l'acide acétique glacial, qui s'est arrêté après absorption d'environ 2,3 mol-g d'hydrogène, a fourni de la *d,l*-menthone (V) et du *d,l*-menthol (VI)<sup>3)4)</sup>.

La pipériténone se forme également à partir de l'acide géranique (II), par un traitement analogue à celui appliqué à l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-géranique (I). Il semble même qu'on obtient alors un produit brut plus facile à purifier qu'à partir de l'hydroxy-acide I. Il est probable que la réaction passe aussi dans le cas de l'hydroxy-acide par l'acide géranique comme stade intermédiaire.

En utilisant pour ces expériences un acide géranique préparé par oxydation du citral à l'oxyde d'argent et présentant la forme *trans*<sup>5)</sup>, la cétone obtenue a donné la dinitro-phénylhydrazone rouge F. 185°. Le même résultat a été obtenu à partir d'un acide géranique préparé par pyrolyse de l'ester  $\beta$ -acétoxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-géranique, consistant en un mélange des formes *cis* et *trans*<sup>6)</sup>. Dans les deux cas, malgré un fractionnement par recristallisations, seule la dinitro-phénylhydrazone F. 185° a pu être isolée.

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 732 (1942).

<sup>2)</sup> Nous remercions très sincèrement M. Naves de son envoi d'une préparation de pipériténone.

<sup>3)</sup> Selon les indications de Y. R. Naves, l. c.

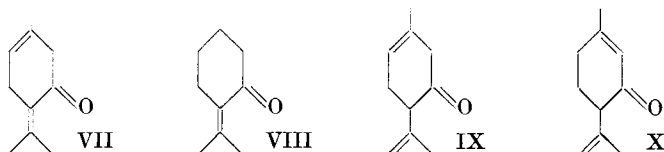
<sup>4)</sup> La menthone et le menthol formés contiennent probablement encore de l'isomenthone et de l'isomenthol.

<sup>5)</sup> Le citral commercial contient 90% de citral «a», F. Tiemann, B. **31**, 3330 (1898); le citral «a» présente la forme *trans*, O. Zeitschel, B. **39**, 1780 (1906).

<sup>6)</sup> Ch. A. Vodoz & H. Schinz, l. c.

En revanche, un acide géranique «synthétique», préparé à partir de l'hydroxy-ester au moyen de tribromure de phosphore et de pyridine, fournit, par un traitement analogue, une fraction cétonique qui, outre la dinitro-phénylhydrazone F. 185° (a), donne un second dérivé également rouge, de même composition, mais fondant à 127° (b). Celui-ci est plus soluble que le premier et nécessite des cristallisations laborieuses pour être isolé des eaux-mères.

La formation d'une seconde cétone n'est, dans ce cas, pas étonnante, car l'acide géranique «synthétique» utilisé contient des proportions notables d'isomères non saturés en  $\beta, \gamma^1$ .



Pour la nouvelle cétone, la structure hypothétique VII nous semble donc la plus plausible. La structure VIII paraît moins probable, car un composé ainsi constitué serait vraisemblablement isomérisé en III ou en VII dans les conditions de notre essai.

*Penfold, Ramage & Simonsen*<sup>2)</sup> signalent également l'obtention d'une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 127° à partir du *l*- $\Delta^3$ -carène-époxyde-5,6. Quant à la constitution de ce composé, ces auteurs n'énoncent aucune supposition.

Le même acide géranique «synthétique» nous a fourni, enfin, une troisième cétone isomère, caractérisée par une dinitro-2,4-phénylhydrazone orange-clair F. 135° (c). L'E<sub>b</sub>. de cette cétone doit être sensiblement plus bas que celui des deux premières, car le dérivé a été obtenu, avec un rendement minime, d'une fraction Eb.<sub>12</sub> = 72—75°.

Pour la cétone c, dont la proportion est encore plus petite que celle de la cétone b, la constitution hypothétique IX est prise en considération. La formule X («isopipériténone» de *Naves*) nous semble peu probable, car ce composé se serait également formé à partir des acides totalement non saturés en  $\alpha, \beta$ .

La purification des dinitro-2,4-phénylhydrazones est relativement aisée, alors que celle des cétones ne l'est pas du tout. Une préparation de cétone analytiquement pure, isolée par distillation fractionnée soignée des produits réunis de différents essais et constituée de pipériténone (a) avec un peu de l'isomère b avait les constantes suivantes:  $d_4^{20} = 0,9730$ ;  $n_D^{20} = 1,5187$ ;  $RM_D$  calc. pour  $C_{10}H_{14}O$  45,26; trouvée 46,83;  $EM_D = +1,57^3$ ).

<sup>1)</sup> *Vodoz & Schinz*, l. c.

<sup>2)</sup> L. c.

<sup>3)</sup> La pipériténone de *Naves & Papazian* (l. c.) a des données physiques assez différentes:  $d_4^{20} = 0,9774$ ;  $n_D^{20} = 1,5294$ ;  $RM_D$  trouvée 47,50;  $EM_D = +2,34$ .

La courbe d'absorption de cette préparation dans l'ultraviolet, déterminée en solution alcoolique, est presque identique à celle de la pipériténone à partir de l'essence de menthe pouliot et publiée par Y. R. Naves et G. Papazian<sup>1</sup>). Nous avons observé deux maxima prononcés aux longueurs d'ondes 243 m $\mu$  (log  $\varepsilon$  = 3,92); 276 m $\mu$  (log  $\varepsilon$  = 3,80) et une inflexion à 350 m $\mu$  (log  $\varepsilon$  = 2,10).

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge (fig. 1) de la même préparation accuse les bandes typiques suivantes: 820 cm<sup>-1</sup>, 1670 cm<sup>-1</sup> (>C=CH—);

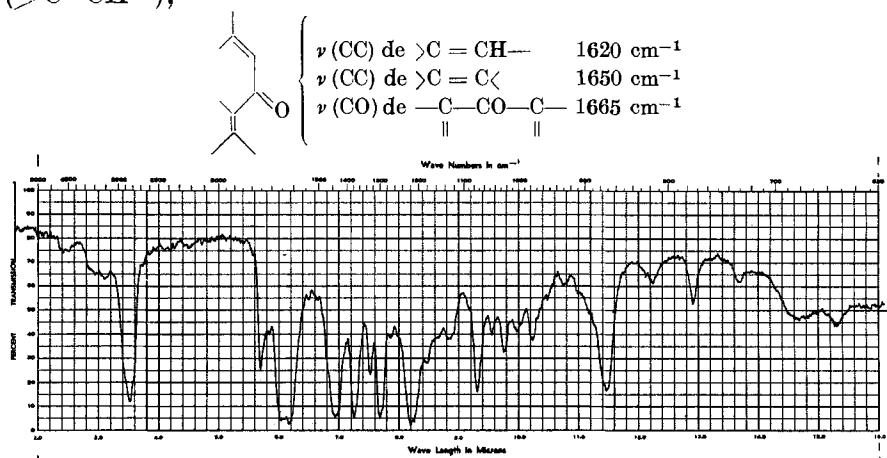


Fig. 1.

La préparation de la pipériténone à partir des acides gérannique et  $\beta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-gérannique constitue la première synthèse totale de cette cétone.

Dans le mémoire antérieur cité, nous avons décrit la conversion de l'acide gérannique en acide  $\alpha$ -cyclogérannique et celle de l'un de ses isomères non saturés en  $\beta,\gamma$  en acide allo-cyclogérannique. La transformation de l'acide gérannique en pipériténone et celle du mélange des isomères non saturés en  $\beta,\gamma$  en des isomères de la pipériténone représente donc encore un autre genre de cyclisation qui, lui, est accompagné de perte d'eau et conduit à des composés du type p-cymène.

Nous remercions la *Maison Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Sccrs, Genève*, d'avoir bien voulu encourager ce travail.

### Partie expérimentale<sup>2</sup>).

*Pipériténone (III) à partir de l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-gérannique (I).* — 1er essai. 16,3 g d'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-gérannique (I) sont chauffés à reflux pendant 6 h. avec 20 g d'anhydride acétique et 5 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  anhydre. Après traitement à l'eau et à l'éther on obtient par distillation 2 g de fraction de tête ( $E_{12} = 50-100^\circ$ ) et 7,8 g de cœur et de queue ( $E_{11} = 125-170^\circ$ )<sup>3</sup>).

<sup>1</sup>) Helv. **25**, 1030 (1942).

<sup>2</sup>) Les points de fusion sont corrigés.

<sup>3</sup>) Essai décrit par Vodoz & Schinz, Helv. **33**, 1318 (1950).

A cette dernière fraction on ajoute 21,8 g d'acide I, 20 g d'anhydride acétique et 10 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  anhydre. On chauffe à reflux le tout durant une nuit. On ajoute de l'eau, extrait à l'éther, qu'on lave abondamment à l'eau. Le produit brut, distillé sous 13 mm, donne les fractions suivantes: 1° jusqu'à 114° 5,5 g (contient de l'anhydride acétique); 2° 115—138° 7,3 g; 3° 147—152° 6,0 g; résidu 4,2 g.

La fraction 2, neutre, a été rectifiée deux fois. Une fraction  $E_8 = 114,5^\circ$  présente les constantes:  $d_4^{15,5} = 0,9792$ ;  $n_D^{15,5} = 1,5275$ ;  $RM_D$  calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$   $[\bar{2}]$  45,26; trouvée 47,20;  $EM_D = +1,94$ . La substance n'est cependant pas encore entièrement pure ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  Calc. C 79,95 H 9,39%; Trouvé C 79,45 H 9,07%).

La dinitro-2,4-phénylhydrazone rouge fond à 185° (constant)<sup>1)</sup>, après recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol. Poudre rouge.

3,786 mg subst. ont donné 8,056 mg  $\text{CO}_2$  et 1,797 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$  Calculé C 58,17 H 5,49% Trouvé C 58,07 H 5,31%

Mélangée avec le dérivé de la pipériténone de la menthe pouliot, elle n'en abaisse le F. que d'à peine 1°.

2e essai. 12 g d'acide I additionnés de 15 g d'anhydride acétique et de 5 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  anhydre sont chauffés à reflux énergiquement pendant 24 h. (bain d'huile 180—190°). Le produit de réaction brut, isolé comme lors du 1er essai, est lavé au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Obtenu: neutres 6,9 g, acides 3,8 g. Les parties neutres donnent à la distillation 3,62 g passant de 75—125° (10 mm). Résidu 3,0 g.

Par distillation fractionnée, on obtient 1,3 g de produit  $E_{11} = 112—117^\circ$ . Selon l'analyse d'une fraction de cœur, cette préparation n'est pas plus pure que celle du premier essai.

Isomérisation de la pipériténone (III) en thymol (IV). 2,40 g de cétone  $E_{11} 112—117^\circ$ , préparée à partir de l'hydroxy-acide I, sont chauffés à 223—230° (température du bain) en présence de charbon palladié à 10% en atmosphère d'azote, pendant 3 h. Le produit de réaction est extrait à l'éther, le thymol séparé par lavage à la lessive de soude à 10%. On obtient 1,82 g de neutres et 0,72 g de phénols. Ces derniers sont distillés. 0,33 g passent sous 11 mm de 108 à 108,5°. Le distillat se solidifie pendant la nuit; cristaux tabulaires volumineux, jaunâtres, F. 47—47,5° (49,5° clair). A l'essai de mélange avec une préparation authentique de thymol (F. 48—50°) on ne note aucune dépression du F.

Le dinitro-3,5-benzoate, recristallisé dans l'alcool, fond à 99—100,5°<sup>2)</sup>. Mélangé avec un produit de contrôle, il n'en abaisse pas le F.

3,714 mg subst. ont donné 8,071 mg  $\text{CO}_2$  et 1,566 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  Calculé C 59,30 H 4,68% Trouvé C 59,31 H 4,72%

Hydrogénation de la pipériténone (III). 1,3 g de cétone préparée à partir de l'hydroxy-acide I, dissous dans 15  $\text{cm}^3$  d'acide acétique glacial sont hydrogénés en présence de 30 mg de  $\text{PtO}_2$ . Après absorption d'env. 2,3 mol-g d' $\text{H}_2$ , la réaction s'arrête, le catalyseur étant empoisonné. Du produit résultant, les alcools sont séparés par phtalisation en solution benzénique, au bain marie bouillant pendant 2 h. La saponification des phtalates acides donne 100 mg d'un produit à odeur de menthe. Le dinitro-3,5-benzoate fond après 4 recristallisations dans l'alcool à 156°. A l'essai de mélange avec le dinitro-3,5-benzoate du *l*-menthol (F. 153°)<sup>3)</sup> on n'observe pas d'abaissement du F.

Les parties n'ayant pas réagi avec l'anhydride phtalique donnent 400 mg d'un produit  $E_{11} = 90—94^\circ$ . La dinitro-2,4-phénylhydrazone fond après 4 recristallisations dans le mélange  $\text{CHCl}_3—\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  à 146,5°<sup>4)</sup>.

3,933 mg subst. ont donné 8,268 mg  $\text{CO}_2$  et 2,254 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$  Calculé C 57,47 H 6,63% Trouvé C 57,37 H 6,41%

<sup>1)</sup> Naves indique F. 184—184,5°, Penfold, Ramage & Simonsen, l. c. 187°.

<sup>2)</sup> M. Phillips & G. L. Keenan, Am. Soc. 53, 1924 (1931), indiquent 103°.

<sup>3)</sup> J. Read & W. J. Grubb, Soc. 1933, 167, indiquent également 153°.

<sup>4)</sup> La dinitro-2,4-phénylhydrazone de la *d,l*-menthone fond selon Penfold, Ramage & Simonsen, Soc. 1939, 1501, à 141—142°; Ch. F. H. Allen, Soc. 1930, 2955, indique 145°.

*Pipériténone (III) à partir de l'acide géranique (II).* — A partir de l'acide II *trans*. 4,7 g d'acide géranique préparé à partir de citral par oxydation à l'Ag<sub>2</sub>O<sup>1)</sup> sont additionnés de 4,7 g d'anhydride acétique et de 1,7 g de CH<sub>3</sub>COONa anhydre. Le mélange est chauffé à reflux pendant 6 h (bain d'huile 180—185°). Le produit se colore peu à peu en brun-rouge. Après refroidissement, on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'eau et chauffe ensuite le tout au bain marie pendant 1 h. Le produit est extrait 3 fois à l'éther. Les solutions étherées sont lavées à l'eau et au Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Par distillation des neutres dans un ballon *Vigreux*, on obtient 0,7 g de fraction de cœur, E<sub>11</sub> = 111—117°, 0,2 g de fraction de tête et 2 g de fraction de queue et de résidu. Le cœur donne la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 185° (CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH), identique à celle de la cétone obtenue à partir de l'hydroxy-acide I (essai de mélange). La semi-carbazone ne cristallise pas.

A partir de l'acide II, mélange *cis-trans*. 4,7 d'acide géranique, préparé par thermolyse du β-acétoxy-α,β-dihydro-géraniate d'éthyle et saponification subséquente du produit déshydraté<sup>2)</sup> sont traités comme décrit ci-devant. Le produit brut est distillé: 1° —108° (11 mm) 0,15 g; 2° 112—117° (11 mm) 0,75 g; 3° 95—110° (0,1 mm) 1,88 g. La fraction 2 donne la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 185°, identique aux préparations déjà décrites (essai de mélange).

*Pipériténone (III) à partir d'un acide géranique renfermant des isomères non saturés en β,γ.* 10 g d'acide géranique «synthétique», préparé par traitement du β-hydroxy-α,β-dihydro-géraniate d'éthyle par le mélange PBr<sub>3</sub>-pyridine et saponification subséquente du produit de réaction<sup>3)</sup> sont traités avec 10 g d'anhydride acétique en présence de 3,5 g de CH<sub>3</sub>COONa de la façon décrite. La distillation des neutres livre 1° 72—108° (11 mm) 1,0 g; 2° 111—117° (11 mm) 0,8 g; 3° 98—102° (0,2 mm) 3,6 g.

De 0,2 g de la fraction 2 la dinitro-2,4-phénylhydrazone est préparée. Après des recristallisations répétées, celle-ci fond à 185° (CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH). Elle est identique aux dérivés des expériences précédentes (essais de mélange).

3,695 mg subst. ont donné 7,886 mg CO<sub>2</sub> et 1,858 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 58,17 H 5,49% Trouvé C 58,24 H 5,62%

Les eaux-mères sont évaporées à sec et le résidu est recristallisé dans CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH. On isole ainsi une nouvelle quantité du dérivé F. 185°. Les parties plus solubles, recristallisées dans CH<sub>3</sub>OH seul, donnent des aiguilles rouges F. 127° (constant).

3,699 mg subst. ont donné 7,880 mg CO<sub>2</sub> et 1,810 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 58,17 H 5,49% Trouvé C 58,14 H 5,48%

La fraction 1 est soumise à une seconde distillation sous 11 mm dans un ballon *Vigreux*. On obtient: 1a) 72—75° 0,2 g 1b) 80—108° 0,7 g.

La fraction 1a donne une dinitro-2,4-phénylhydrazone orange-clair qui, après plusieurs recristallisations du CH<sub>3</sub>OH, fond à 135° (constant). Mélangée avec le dérivé F. 127°, elle en abaisse le F. d'env. 10°.

3,676 mg subst. ont donné 7,827 mg CO<sub>2</sub> et 1,758 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 58,17 H 5,49% Trouvé C 58,11 H 5,35%

*Purification d'une pipériténone contenant un peu de l'isomère b.* Les fractions neutres E<sub>11</sub> = 111—117°, obtenues à partir des 3 préparations d'acide géranique de provenances différentes sont réunies et soumises à 3 distillations fractionnées subséquentes (ballon

<sup>1)</sup> K. Bernhauer & R. Forster, J. pr. **147**, 199 (1936).

<sup>2)</sup> Vodoz & Schinz, l. c.

<sup>3)</sup> Selon L. Ruzicka & H. Schinz, Helv. **23**, 959 (1940); voir aussi Ch. A. Vodoz & H. Schinz, Helv. **33**, 1038 (1950). Nous profitons de corriger une erreur d'impression dans ce dernier mémoire: Page 1038, ligne 4 lire ... zinc a été déshydraté par le tribromure de phosphore et la pyridine et le produit obtenu ensuite saponifié... au lieu de ... zinc a été saponifié...

*Vigreux*). On obtient ainsi la cétone  $C_{10}H_{14}O$  analytiquement pure.  $E_{11} = 117^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9730$ ;  $n_D^{20} = 1,5187$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{10}H_{14}O$   $\left[\frac{\bar{2}}{2}\right] 45,26$ ; Trouvée 46,83;  $EM_D = +1,57$ .

3,520 mg subst, ont donné 10,306 mg  $CO_2$  et 2,898 mg  $H_2O$

$C_{10}H_{14}O$  Calculé C 79,95 H 9,40% Trouvé C 79,90 H 9,20%

Les analyses et la détermination du spectre UV. ont été effectuées dans notre laboratoire de micro-analyse (direction M. W. Manser). Le spectre IR. a été déterminé par M. H. H. Günthard.

#### RÉSUMÉ.

La pipériténone est préparée avec un mauvais rendement à partir des acides  $\beta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-géranique et géranique par chauffage prolongé avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Un acide géranique «synthétique», renfermant des isomères non saturés en  $\beta,\gamma$  a donné, en outre, de faibles proportions de deux isomères de la pipériténone.

Laboratoire de Chimie organique de  
l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.

## 80. Zur Herstellung $\alpha,\beta$ -ungesättigter, cyclischer Aldehyde

von P. Seifert<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(I. II. 51.)

Zur Herstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter, cyclischer Aldehyde — und der entsprechenden Kondensationsprodukte mit Aceton — existieren ausser den Verfahren, welche auf Cyclisationsreaktionen beruhen, auch solche, die von Substanzen mit bereits vorhandener Ringstruktur ausgehen. Die letztern Methoden sind besonders dann erwünscht, wenn die Cyclisation aus irgend einem Grund nicht gelingt.

Ungesättigte Aldehyde der allgemeinen Formel II<sup>2)</sup> wurden z. B. von J. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson & F. Sondheimer<sup>3)</sup> aus den entsprechenden gesättigten Aldehyden I, für die ihrerseits mehrere Gewinnungsarten bekannt sind<sup>4)</sup>, durch Bromierung in  $\alpha$ -Stellung und nachfolgenden Entzug von Bromwasserstoff hergestellt.

Ungesättigte Aldehyde der Formel IV erhielten L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & M. Pfeiffer<sup>5)</sup> auf folgendem Weg: das Cycloketon

<sup>1)</sup> Vgl. die demnächst erscheinende Diss. P. Seifert.

<sup>2)</sup> Es wurden auch Aldehyde mit Substituenten an andern als den in Formel II bezeichneten C-Atomen dargestellt.

<sup>3)</sup> Soc. 1949, 737.

<sup>4)</sup> Vgl. J. C. Lunt & F. Sondheimer, Soc. 1950, 2957.

<sup>5)</sup> Helv. 31, 422 (1948).