

Vigreux). On obtient ainsi la cétone $C_{10}H_{14}O$ analytiquement pure. $E_{11} = 117^0$; $d_4^{20} = 0,9730$; $n_D^{20} = 1,5187$; RM_D calculée pour $C_{10}H_{14}O$ $\bar{=} 45,26$; 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 β -hydroxy- α, β -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 β, γ 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 α, β -ungesättigter, cyclischer Aldehyde von P. Seifert¹⁾ und H. Schinz.

(1. II. 51.)

Zur Herstellung α, β -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 II²⁾ wurden z. B. von J. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson & F. Sondheimer³⁾ aus den entsprechenden gesättigten Aldehyden I, für die ihrerseits mehrere Gewinnungsarten bekannt sind⁴⁾, durch Bromierung in α -Stellung und nachfolgenden Entzug von Bromwasserstoff hergestellt.

Ungesättigte Aldehyde der Formel IV erhielten L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & M. Pfeiffer⁵⁾ auf folgendem Weg: das Cycloketon

¹⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Diss. P. Seifert.

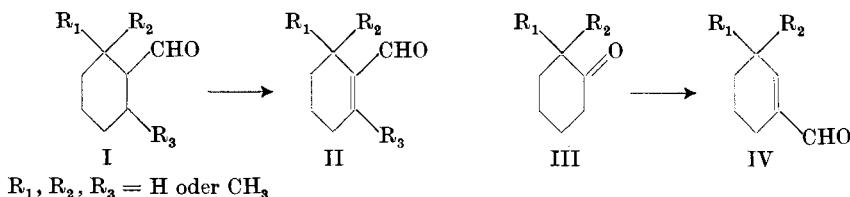
²⁾ Es wurden auch Aldehyde mit Substituenten an andern als den in Formel II bezeichneten C-Atomen dargestellt.

³⁾ Soc. 1949, 737.

⁴⁾ Vgl. J. C. Lunt & F. Sondheimer, Soc. 1950, 2957.

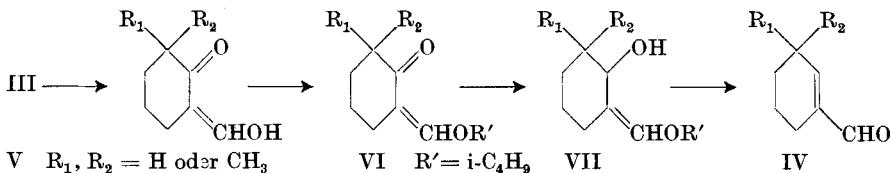
⁵⁾ Helv. 31, 422 (1948).

III wurde in die Oxymethylen-Verbindung übergeführt und daraus durch Umsetzen mit Ortho-ameisensäureester und Alkohol das Aldodiäthylacetal des β -Ketoaldehyds gewonnen; Reduktion der Ketogruppe mit Natrium und Alkohol lieferte die entsprechende Oxyverbindung, welche nach Dehydratation mit Thionylchlorid-Pyridin und Hydrolyse des Acetalrestes den Aldehyd IV ergab¹⁾.



Wir haben nun ein weiteres Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden des Typs IV entwickelt, das dem genannten ähnlich, jedoch einfacher und kürzer ist als dieses.

Die OH-Gruppe des Oxymethylenketons V wird durch den Alkylrest R' blockiert. Die Verätherung erfolgt durch Kochen von V mit einem einwertigen Alkohol (1,1 Mol) in Benzollösung unter Zusatz einer geringen Menge p-Toluolsulfosäure, wobei das entstehende Wasser mit dem Benzol fortlaufend azeotrop aus dem Gemisch abdestilliert wird²⁾. Die Reduktion des Äthers VI zur entsprechenden Oxyverbindung VII wird mit Lithiumaluminiumhydrid ausgeführt. Das erhaltene Reaktionsprodukt liefert beim Schütteln mit ca. 50-proz. Schwefelsäure in der Kälte unter Hydrolyse des Äthers und Verlust von Wasser direkt den ungesättigten Aldehyd IV.

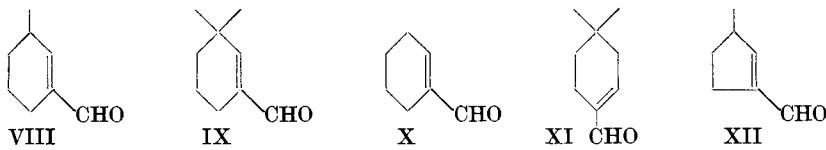


Wir verwendeten zur Verätherung meistens Isobutanol. Mit tiefer siedenden Alkoholen (Methanol, Isopropanol) erhält man, auch bei Anwendung gröserer Überschüsse, merklich geringere Ausbeuten an Methyl- bzw. Isopropyläther, weil der Alkohol zu rasch mit dem Benzol abdestilliert. Die Methyläther können auch durch Umsetzung der wässrigen Natriumenolat-Lösungen mit Dimethylsulfat gewonnen werden.

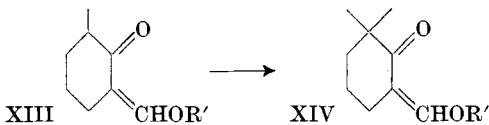
¹⁾ Die genannten Autoren stellten nach dieser Methode 1-Methyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) und 1,1,7-Trimethyl-cyclohepten-(2)-aldehyd-(3) dar.

²⁾ Nach der bisher üblichen Verätherungsmethode, die auf eine Vorschrift von Claisen zurückgeht, wird das Oxymethylenketon mit Alkyljodid in Gegenwart von K_2CO_3 in Aceton bis zum Kochen des Lösungsmittels erhitzt, vgl. K. v. Auwers, B. 71, 2082 (1938); W. S. Johnson & H. Posvic, Am. Soc. 69, 1361 (1947).

Vom Typ IV wurden die Vertreter VIII, IX und X hergestellt. Ferner gewann man auf analoge Art den Aldehyd XI (aus 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)¹) sowie den Cyclopentenaldehyd XII.

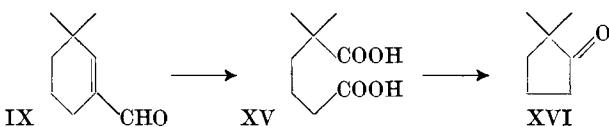


Zur Herstellung von 1,1-Dimethyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) (IX¹), der uns besonders interessierte, ist es vorteilhaft, statt von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) von 1-Monomethyl-cyclohexanon-(2) auszugehen und den Oxymethylenäther XIII zu XIV zu methylieren².



Wir prüften auch das Verhalten der Äther VI gegenüber Methylmagnesiumjodid. Man erhielt ein uneinheitliches Produkt, da wahrscheinlich Reaktion an der Ketogruppe und an der Doppelbindung stattfand.

Die Konstitution des Aldehyds IX wurde durch oxydativen Abbau mit Permanganat bewiesen. Dabei wurde eine im Rohzustand nicht kristallisierende Dicarbonsäure XV gewonnen. Diese lieferte beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd ein Keton, das sich mit Hilfe des 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 141–141,5° als 1,1-Dimethyl-cyclopantanone-(2) (XVI) identifizieren liess. Daneben schienen sich Spuren eines zweiten, isomeren Ketons gebildet zu haben, denn es wurde noch ein unscharf ca. 25° tiefer schmelzendes Dinitrophenylhydrazon der gleichen Zusammensetzung isoliert. Dieses könnte evtl. dem 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) entsprechen, das aus durch Isomerisieren von IX gebildetem 1,1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-aldehyd-(3) entstanden wäre.

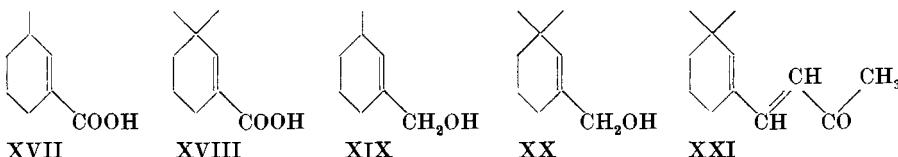


Aus den Aldehyden VIII und IX wurden durch Oxydation mit Silberoxyd die entsprechenden Carbonsäuren XVII und XVIII, durch

¹⁾ Da die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen den cyclischen Monoterpenen nahestehen, wählten wir aus praktischen Gründen die dort übliche Numerierung des Cyclohexanringes (C-Atom mit der geminalen Dimethylgruppierung = 1).

²⁾ Johnson & Posvic, loc. cit.

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die Alkohole **XIX** und **XX** hergestellt.



Ferner wurde der Aldehyd **IX** mit Aceton in Gegenwart von wässriger Bariumhydroxydlösung zum Keton **XXI** kondensiert, welches durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazone vom Smp. 187–188° charakterisiert wurde. Die Verbindung **XXI** ist konstitutionell mit dem β -Jonon verwandt. Die UV.-Absorptionskurve ist derjenigen des β -Jonons¹⁾ analog; das Maximum ist jedoch von 298 nach 285 $\mu\mu$ verschoben. Im Geruch zeigt das neue Keton keinerlei Ähnlichkeit mit den Jononen.

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

Experimenteller Teil²⁾.

1-Methyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) (VIII).

Verätherung von 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2). Ein Gemisch von 75 g 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2) (**VI**, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$)³⁾ und 54,5 g (entspr. 1,1 Mol.) Isobutanol wurde mit 200 cm³ Benzol verdünnt und nach Zusatz von ca. 50 mg p-Toluolsulfosäure 4 Stunden am Rückfluss unter Verwendung eines Wasserabscheiders gekocht. Dabei schieden sich ca. 80% der berechneten Menge Wasser ab. Zur Entfernung von Sulfosäure und nicht umgesetzter Oxymethylen-Verbindung wurde das Reaktionsprodukt mit verd. NaOH ausgeschüttelt. Der Rückstand der neutralen Benzol-lösung lieferte bei der Destillation 73,5 g = 71% Isobutyläther **XIII** vom Sdp._{0,05} = 105–110°; n_D²⁰ = 1,4860. Es hinterblieb ein harziger Rückstand.

Durch Umsetzung des Oxymethylenketons mit Isopropanol wurde der Isopropyl-äther hergestellt. Sdp._{0,05} = 74–78°.

Der Methyläther wurde folgendermassen gewonnen: man löste die Oxymethylen-Verbindung in 10-proz. NaOH und schüttelte diese Lösung mit Dimethylsulfat (Überschuss 50%) während 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf 1 Stunde bei 50°. Sdp.₁₁ = 95–100°. Ausbeute 45%.

Reduktion des Äthers XIII und Überführung in den Aldehyd VIII. Eine Lösung von 16 g der Verbindung **XIII** in 25 cm³ abs. Äther wurde unter Rühren langsam zu 2,8 g LiAlH₄ in 100 cm³ abs. Äther getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch noch 1/4 Stunde am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt zersetzte man bei –10° mit 12 cm³ Wasser und goss den Kolbeninhalt auf 35 g Eis. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden zur Verseifung der Äthergruppe und zur Wasserab-

¹⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel & G. Firmenich, Helv. **24**, 1436 (1941).

²⁾ Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

³⁾ Darstellung nach Johnson & Posvic, I. c.; vgl. auch Ruzicka, Seidel, Schinz & Pfeiffer, I. c.

spaltung 47 cm^3 konz. H_2SO_4 in dem Masse zugetropft, dass die Innentemperatur 50° nie überstieg. Darauf wurde das Gemisch noch eine Zeit lang weiter gerührt. Dauer der gesamten Behandlung 1 Stunde. Die Schichten wurden hierauf im Scheidetrichter getrennt und die Ätherlösung mit Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung lieferte schliesslich $8,05 \text{ g} = 80\%$ destillierten Aldehyd IX. Sdp.₁₁ $65—68^\circ$. Eine Analysenfraktion vom Sdp.₁₁ $= 66^\circ$ zeigte: $d_4^{20} = 0,9426$; $n_D^{20} = 1,4864$; M_D ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ $\bar{I} 36,49$; gef. $37,83$; $\text{EM}_D = +1,34$.

$3,860 \text{ mg Subst. gaben } 10,875 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,376 \text{ mg H}_2\text{O}$
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O} \quad \text{Ber. C } 77,37 \quad \text{H } 9,74\% \quad \text{Gef. C } 76,89 \quad \text{H } 9,79\%$

2,4-Dinitrophenylhydrazone nach 4maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol Smp. $197—199^\circ$.

$3,740 \text{ mg Subst. gaben } 7,557 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 1,748 \text{ mg H}_2\text{O}$
 $3,758 \text{ mg Subst. gaben } 0,466 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 (24^\circ; 726 \text{ mm})$
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4 \quad \text{Ber. C } 55,25 \quad \text{H } 5,30 \quad \text{N } 18,41\%$
 $\quad \quad \quad \text{Gef. } , , 55,14 \quad , , 5,23 \quad , , 18,55\%$

Semicarbazone Smp. $197,5—199^\circ$ (aus Methanol). Die Mischprobe mit einem authentischen Semicarbazone von 1-Methyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3)¹⁾ von gleichem Smp. zeigte keine Erniedrigung desselben.

1,1-Dimethyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) (IX).

Äther XIV durch Methylierung von XIII.²⁾ 50 g Kalium wurden in 1,3 Liter tert. Butanol gelöst und mit 73,5 g der Verbindung XIII und hernach mit 220 g Methyljodid versetzt. Unter Braunkärbung begann sich rasch NaJ abzuscheiden. Nach 20-stündigem Stehen wurde das Lösungsmittel weitgehend abgedampft und der Rückstand auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit Äther extrahiert und mit Wasser gewaschen. Man erhielt 38 g = 47% des Äthers XIV ($R' = i\text{-C}_4\text{H}_9$) vom Sdp._{0,1} $= 90—95^\circ$. Der Rest ist Harz.

Äther XIV ausgehend von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2). 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (III, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$)³⁾ wurde in die Oxymethylenverbindung übergeführt und diese in den Isopropyläther verwandelt (XIV, $R' = i\text{-C}_3\text{H}_7$). Sdp._{0,01} $= 81^\circ$; $d_4^{25} = 0,9613$; $n_D^{25} = 1,1837$; M_D ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $\bar{I} 56,61$; gef. 58,34; $\text{EM}_D = +1,73$.

$3,950 \text{ mg Subst. gaben } 10,611 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,575 \text{ mg H}_2\text{O}$
 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 \quad \text{Ber. C } 73,42 \quad \text{H } 10,27\% \quad \text{Gef. C } 73,31 \quad \text{H } 10,13\%$

Der entsprechende Methyläther (XIV, $R' = \text{CH}_3$) zeigte Sdp.₁₁ $= 111^\circ$; $d_4^{22} = 1,0006$; $n_D^{22} = 1,4950$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $\bar{I} 47,37$; gef. 49,03; $\text{EM}_D = +1,66$.

$3,706 \text{ mg Subst. gaben } 9,676 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,178 \text{ mg H}_2\text{O}$
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 \quad \text{Ber. C } 71,39 \quad \text{H } 9,59\% \quad \text{Gef. C } 71,25 \quad \text{H } 9,60\%$

Überführung des Äthers XIV in den Aldehyd IX. Die Reduktion von 34 g Methyläther XIV ($R' = \text{CH}_3$) mit 5,9 g LiAlH_4 und Behandlung des Reduktionsprodukts in der schon beschriebenen Weise lieferte 16,6 g = 60% Aldehyd IX vom Sdp.₁₄ $= 77—80^\circ$.

Eine Analysenfraktion vom Sdp.₁₁ $= 71^\circ$ zeigte: $d_4^{20} = 0,9333$; $n_D^{20} = 1,4834$; M_D ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ $\bar{I} 41,11$; gef. 42,32; $\text{EM}_D = +1,21$.

$3,192 \text{ mg Subst. gaben } 9,129 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 2,945 \text{ mg H}_2\text{O}$
 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} \quad \text{Ber. C } 78,21 \quad \text{H } 10,21\% \quad \text{Gef. C } 78,05 \quad \text{H } 10,32\%$

¹⁾ Dieses stammte von Ruzika, Seidel, Schinz & Pfeiffer, I. c. Diese Autoren fanden den Smp. bei etwas schnellerem Erhitzen zu $206—207^\circ$.

²⁾ Nach den von Johnson & Posvic, I. c., für die Methylierung des Methyläthers gemachten Angaben.

³⁾ Durch Methylieren von Methyl-cyclohexanon-(2) mit CH_3J und NaNH_2 hergestellt.

2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 187—189,5° (aus Chloroform-Methanol).

3,720 mg Subst. gaben 7,666 mg CO₂ und 1,837 mg H₂O

C₁₅H₁₈O₄N₄ Ber. C 56,59 H 5,70% Gef. C 56,24 H 5,53%

Oxydativer Abbau des Aldehyds IX mit KMnO₄. 1,38 g Aldehyd IX wurden in ca. 30 cm³ Petroläther vom Sdp. 38—45° (gegen KMnO₄ gesättigt) bei 0—5° unter Umschütteln mit 5,26 g KMnO₄ (5 „0“), welche portionenweise zugegeben wurden, oxydiert. Am Schluss blieb die Violettfärbung bestehen. Der Überschuss des Oxydationsmittels wurde hierauf durch kurzes Erwärmen mit etwas CH₃OH zerstört. Nach Abfiltrieren des MnO₂ wurde die Lösung auf 1/3 des Volumens eingedampft, dann angesäuert und mit Äther gut durchgeschüttelt. Die so gewonnene Rohsäure, die nicht kristallisierte, wurde mit 0,22 g Ba(OH)₂ erhitzt. Beim Steigern der Temperatur von 200 auf 400° ging zuerst etwas Wasser und darauf 0,7 g Öl von Ketongeruch über. Dieses lieferte 0,6 g Semicarbazon, das nach 4 maligem Umkristallisieren bei 180—182° schmolz.

3,756 mg Subst. gaben 7,811 mg CO₂ und 2,971 mg H₂O

C₁₅H₁₅ON₃ Ber. C 56,78 H 8,93% Gef. C 56,75 H 8,85%

100 mg Semicarbazon in 2 cm³ CH₃OH wurden mit 117 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 cm³ CH₃OH und 0,2 cm³ konz. HCl kurze Zeit erwärmt. Beim Abkühlen schied sich das gebildete 2,4-Dinitrophenylhydrazon in gelben Härtchen aus (140 mg). Nach 6 maligem Umkristallisieren wurde der konstante Smp. 141—141,5° erreicht.

3,720 mg Subst. gaben 7,291 mg CO₂ und 1,821 mg H₂O

C₁₃H₁₆O₄N₄ Ber. C 53,42 H 5,52% Gef. C 53,48 H 5,48%

Das Präparat gab mit einem gleichschmelzenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 1,1-Dimethyl-cyclopentanon-(2), welches auf anderm Wege erhalten worden war¹⁾, keine Erniedrigung des Smp.²⁾.

Aus den Mutterlaugen vom Umkristallisieren wurde ein zweites Präparat vom unscharfen Smp. 117—123° isoliert, dessen Menge weniger als 1/10 des ersten betrug.

3,784 mg Subst. gaben 7,386 mg CO₂ und 1,898 mg H₂O

C₁₃H₁₆O₄N₄ Ber. C 53,42 H 5,52% Gef. C 53,27 H 5,61%

Cyclohexen-(1)-aldehyd (X) (keine Substituenten). Der aus Oxymethylen-cyclohexanon in 70-proz. Ausbeute hergestellte Isobutyläther zeigte Sdp._{0,05} = 78—81°; n_D²⁶ = 1,4865. Eine Mittelfraktion vom Sdp.₁₁ = 132—133° wurde analysiert.

3,950 mg Subst. gaben 10,507 mg CO₂ und 3,590 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₂ Ber. C 72,48 H 9,96% Gef. C 72,59 H 10,18%

16,8 g Isobutyläther ergaben bei der Reduktion mit 2,4 g LiAlH₄ und Nachbehandlung des Reduktionsproduktes mit H₂SO₄ 2,4 g Aldehyd (23%). Ein großer Teil des Reaktionsproduktes war verharzt. Der Aldehyd X zeigte Sdp.₁₁ 60—61°; n_D¹⁹ = 1,4914.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 212—212,5°

3,712 mg Subst. gaben 7,304 mg CO₂ und 1,610 mg H₂O

C₁₅H₁₄O₄N₄ Ber. C 53,79 H 4,86% Gef. C 53,70 H 4,85%

1,1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-aldehyd-(4) (XI). 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)³⁾ wurde in die Oxymethylen-Verbindung verwandelt. Sdp.₁₁ 95—105°. Der Iso-

¹⁾ Wir verdanken das Präparat Herrn R. Fischer; das Keton war durch Oxydation von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit KMnO₄ mit nachfolgender Pyrolyse der hierbei erhaltenen Dicarbonsäure hergestellt worden.

²⁾ Der Smp. 180—182° unseres Semicarbazons stimmt dagegen nicht mit demjenigen der Literatur überein. P. D. Bartlett & A. Barley, Am. Soc. **60**, 2416 (1938), geben 191,5—191,8°, A. Haller & R. Cornubert, C. r. **179**, 315 (1924), 191° an. Der Grund der Diskrepanz dürfte darin liegen, dass bei unserm langsamen Erhitzen (2° pro Minute) das Semicarbazon teilweise Zersetzung erleidet und dann tiefer schmilzt.

³⁾ Darstellung nach G. Büchi, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **31**, 241 (1948).

butyläther entstand in 67% Ausbeute. 6,3 g davon ergaben 1,93 g = 46% Aldehyd XI vom Sdp.₁₁ 80—85°.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Smp. 231—232° (Chloroform-Methanol).

3,820 mg Subst. gaben 7,900 mg CO₂ und 1,900 mg H₂O

C₁₅H₁₈O₄N₄ Ber. C 56,59 H 5,70% Gef. C 56,44 H 5,57%

Cyclopenten-(1)-aldehyd (XII). 4 g Cyclopentanon wurden in die Oxy-methylen-Verbindung verwandelt. Sdp.₁₁ 90—95°, kristallisiert bei längerem Stehen. Daraus wurden 2,2 g Isobutyläther erhalten; Sdp.₁₁ = 134—136°. Dieser gab bei der Reduktion mit 0,3 g LiAlH₄ und Behandlung des Reduktionsproduktes mit H₂SO₄ 0,37 g Aldehyd XII. Sdp.₁₂ 40—42°.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Smp. 209—210° (Chloroform-Methanol).

3,804 mg Subst. gaben 7,266 mg CO₂ und 1,464 mg H₂O

C₁₂H₁₂O₄N₄ Ber. C 52,17 H 4,38% Gef. C 52,13 H 4,31%

1-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(3) (XVII). 1,1 g Aldehyd VIII wurden mit 2,4 g Ag₂O in 2 cm³ Alkohol und 8 cm³ Wasser unter Zusatz einer Lösung von 1 g NaOH in 2 cm³ Wasser während 2 Tagen geschüttelt. Die filtrierte alkalische Lösung wurde von noch vorhandenen Neutralteilen mit Äther befreit, hierauf mit HCl angesäuert und das ausgeschiedene Öl ebenfalls in Äther aufgenommen. Man erhielt 1,1 g flüssige Carbonsäure XVII. Sdp._{0,05} 85°; d₄¹⁹ = 1,0508; n_D¹⁹ = 1,4936; M_D ber. für C₈H₁₂O₂ 38,01; gef. 38,81.

3,236 mg Subst. gaben 8,116 mg CO₂ und 2,460 mg H₂O

C₈H₁₂O₂ Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,44 H 8,51%

121 mg Subst. verbrauchten 8,7 cm³ 0,1-n. NaOH (Phenolphthalein) Mol.-Gew. ber. 140,2; gef. 139,1.

1,1-Dimethyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(3) (XVIII). 1,5 g Aldehyd IX gaben 1,57 g beim Abkühlen erstarrende Säure XVIII. Nach 2maliger Sublimation im Hochvakuum Smp. 83—86°.

Benzylthiuroniumsalz Smp. 155—157° (Methanol-Wasser).

3,724 mg Subst. gaben 8,691 mg CO₂ und 2,527 mg H₂O

C₁₇H₂₄O₂N₂S Ber. C 63,72 H 7,55 Gef. C 63,69 H 7,59%

1-Methyl-3-oxymethyl-cyclohexen-(2) (XIX). 2,5 g Aldehyd VIII wurden unter Röhren zu einer Lösung von 0,5 g LiAlH₄ in 20 cm³ abs. Äther getropft. Dann wurde das Gemisch noch 1 Stunde weiter gerührt und hernach mit Wasser zersetzt. Nach Zusatz von verd. H₂SO₄ zur Lösung des Hydroxyd-Niederschlags wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mehrmals ausgewaschen. Man erhielt 2,1 g = 83% Alkohol XIX.

Eine Analysenfraktion zeigte: Sdp.₁₁ = 88°; d₄²¹ = 0,9428; n_D²¹ = 1,4830; M_D ber. für C₈H₁₄O 38,00; gef. 38,23.

3,648 mg Subst. gaben 10,187 mg CO₂ und 3,639 mg H₂O

C₈H₁₄O Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,21 H 11,16%

Allophanat: Smp. 172—173° (aus wässrigem Methanol).

3,731 mg Subst. gaben 7,740 mg CO₂ und 2,530 mg H₂O

2,800 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N₂ (18°, 723 mm)

C₁₀H₁₆O₃N₂ Ber. C 56,59 H 7,60 N 13,20%

Gef. „, 56,61 „, 7,59 „, 13,08%

1,1-Dimethyl-3-oxymethyl-cyclohexen-(2) (XX). Die Reduktion von 3,0 g Aldehyd IX mit 0,5 g LiAlH₄ gab 2,1 g Alkohol XX = 69% vom Sdp.₁₁ = 88—92°. Eine Mittelfraktion zeigte: Sdp.₁₁ = 87°; d₄²¹ = 0,9254; n_D²¹ = 1,4790; M_D ber. für C₉H₁₆O 42,62; gef. 42,97.

3,663 mg Subst. gaben 10,308 mg CO₂ und 3,780 mg H₂O

C₉H₁₆O Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. 76,80 H 11,55%

Allophanat: Smp. 163—164° (aus Methanol).

3,600 mg Subst. gaben	7,696 mg CO ₂	und 2,599 mg H ₂ O
2,900 mg Subst. gaben	0,318 cm ³	N ₂ (20°, 725 mm)
C ₁₁ H ₁₈ O ₃ N ₂	Ber. C 58,39	H 8,02 N 12,38%
	Gef. „ 58,34 „	8,08 „ 12,18%

Kondensation des Aldehyds IX mit Aceton. 5 g Aldehyd IX in 10 cm³ Aceton wurden mit 10 cm³ wässriger Bariumhydroxydlösung 4×24 Stunden geschüttelt. Die Lösung wurde hierauf 4mal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Man erhielt 3,5 g Öl vom Sdp._{0,1} = 70—80°. Da das Produkt auch nach 2 weiteren Destillationen noch nicht analysenrein war, wurde es mittels Girard-Reagens P gereinigt. Eine Analysenfraktion zeigte jetzt: Sdp._{0,06} = 74°; d₄²⁰ = 0,9488; n_D²⁰ = 1,5312; M_D ber. für C₁₂H₁₈O \bar{M} 54,49; gef. 58,14; EM_D = +3,65.

3,425 mg Subst. gaben	10,123 mg CO ₂	und 3,153 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O	Ber. C 80,85	H 10,18% Gef. C 80,66 H 10,30%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: rot, Smp. 187—188° (Chloroform-Methanol).

3,758 mg Subst. gaben	8,274 mg CO ₂	und 2,032 mg H ₂ O
2,810 mg Subst. gaben	0,396 cm ³	N ₂ (20°, 720 mm)
C ₁₈ H ₂₂ O ₄ N ₄	Ber. C 60,32	H 6,19 N 15,63%
	Gef. „ 60,08 „	6,05 „ 15,56%

UV.-Spektrum des Ketons XXI: λ_{max} 285 mμ, log ε = 4,1.

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

Zusammenfassung.

Einige cyclische Oxymethylenketone wurden durch Erhitzen mit einwertigen Alkoholen in Benzollösung azeotrop veräthert und die Keto-gruppe hierauf mit LiAlH₄ zum Hydroxyl reduziert. Beim Schütteln der Oxyverbindung mit Schwefelsäure wurden direkt die entsprechenden ungesättigten Aldehyde erhalten.

Aus diesen Aldehyden wurden die entsprechenden Carbonsäuren sowie die Alkohole hergestellt.

1,1-Dimethyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) wurde mit Aceton zu einem Produkt kondensiert, das konstitutionell mit β-Jonon Ähnlichkeit besitzt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
