

## Zusammenfassung.

Durch Abbau mit Ozon und Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wurde aus ( $\pm$ )- $\alpha$ -Iron  $\beta$ -Methyl-isogeronensäure, aus ( $\pm$ )- $\beta$ -Iron  $\beta$ -Methyl-geronsäure erhalten. Die Ketosäuren wurden durch die Semicarbazone charakterisiert.

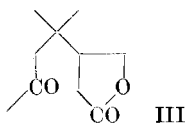
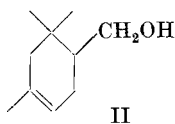
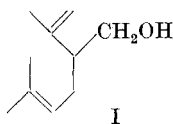
Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 143. Synthese von 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4)

von U. Steiner<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(27. IV. 51.)

In einer frühern Mitteilung<sup>2)</sup> wurde für Cyclolavandulol, das man bei Behandlung von Lavandulol (I) mit Ameisensäure erhält, die hypothetische Formel des 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexens-(4) (II) in Betracht gezogen. Sie stützte sich auf die Bildung eines Abbauproduktes der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_3$  (1 CO-Gruppe), für welches die Struktur III angenommen wurde. Wir haben nun den Alkohol II synthetisch hergestellt. Er war jedoch nicht identisch mit Cyclolavandulol.



Als Ausgangsmaterial diente uns der 1,1,5-Trimethyl-cyclohexen-(5)-aldehyd-(2) (VI), der aus 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) (IV) und Acrolein durch Dienkondensation nach *O. Diels & K. Alder*<sup>3)</sup> erhalten werden kann. Die Verbindung war schon vor mehr als 20 Jahren in unserm Laboratorium hergestellt worden<sup>4)</sup> und wurde später auch von *O. N. Jitkov & M. T. Bogert*<sup>5)</sup> gewonnen, welche überdies die Konstitution bewiesen: der Aldehyd wurde zur entsprechenden Carbonsäure X oxydiert und diese mit Selen zu 2,4-Dimethyl-benzoesäure dehydriert<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. *U. Steiner*, ETH., erscheint demnächst im Druck.

<sup>2)</sup> *H. L. Simon & H. Schinz*, *Helv.* **32**, 1568 (1949).

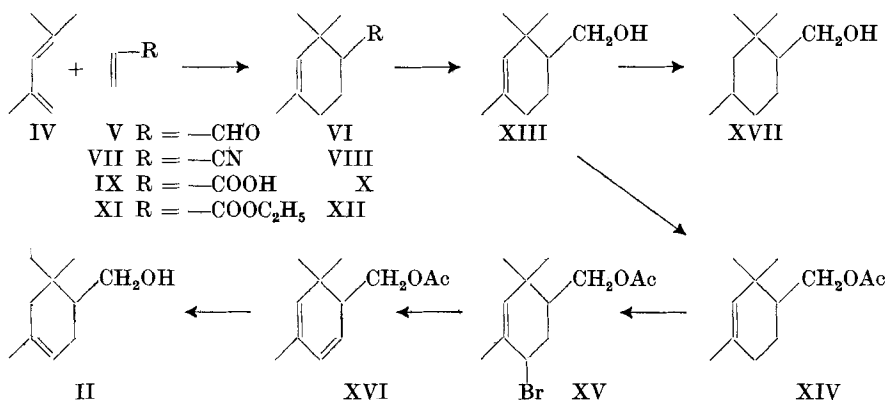
<sup>3)</sup> *A.* **470**, 62 (1929).

<sup>4)</sup> *M. Naef & Cie*, Genf, F.P. 672025; *C.* **1930** I, 2796.

<sup>5)</sup> *Am. Soc.* **63**, 1979 (1941); die Arbeit war uns wegen des Krieges erst nach 1945 zugänglich.

<sup>6)</sup> Wäre die Dienkondensation im Sinne der Bildung von 1,1,5-Trimethyl-cyclohexen-(4)-aldehyd-(3) verlaufen, so hätte die Dehydrierung 3,5-Dimethyl-benzoesäure liefern müssen.

Der Aldehyd VI wurde durch Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf*<sup>1)2)</sup> zum 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(5) (XIII) reduziert, das sich vom gewünschten Alkohol II nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet. Nachdem durch Anlagerung und Wiederabspaltung von HBr<sup>3)</sup> — auf der Aldehydstufe — nur eine teilweise Verschiebung der Äthylenbindung erreicht worden war, führte folgender Weg zum Ziel.



Das Acetat XIV des Alkohols XIII wurde mit N-Bromsuccinimid in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung in der Allylstellung zur Doppelbindung bromiert<sup>4)</sup>. Aus dem erhaltenen 1,1,5-Trimethyl-2-acetoxymethyl-4-brom-cyclohexen-(5) (XV)<sup>5)</sup> wurde durch Schütteln mit Silberoxyd in Benzol<sup>6)</sup> das Dienacetat XVI bereitet. Dieses wurde mit Natrium und Alkohol reduziert und die Acetatgruppe verseift. Für den auf diese Weise gewonnenen einfach ungesättigten Alkohol darf man Konstitution II annehmen, da die Anlagerung des Wasserstoffs mit grosser Wahrscheinlichkeit in 1,4-Stellung des konjugierten Systems erfolgt<sup>7)</sup>.

Zwecks Herstellung von II auf kürzerm Weg wurde bei der Dienkondensation die philodiene Komponente variiert. Durch Anlagerung von Acrylonitril (VII) an den Kohlenwasserstoff IV erhielt man das 1,1,5-Trimethyl-2-cyano-cyclohexen-(5) (VIII). Da diese Verbindung unter der Einwirkung von Mineralsäuren leicht verharzte, war sie zur Über-

<sup>1)</sup> H. Meerwein & R. Schmidt, A. **444**, 221 (1925); W. Ponndorf, Z. angew. Ch. **39**, 138 (1926); vgl. Jitkov & Bogert, l. c.

<sup>2)</sup> Die Arbeit stammt aus dem Jahre 1947; damals war das bequemere  $\text{LiAlH}_4$  bei uns im Handel noch nicht erhältlich.

<sup>3)</sup> Vgl. eine analoge Reaktion beim Isolavandulyl-acetat, H. Schinz & J. P. Bourquin, Helv. **25**, 1591 (1942).

<sup>4)</sup> K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann & E. Winkelmann, A. **551**, 80 (1942); dabei werden Methylengruppen schneller bromiert als Methylgruppen.

<sup>5)</sup> Die Konstitution dieser Verbindung wurde nicht bewiesen, sie kann aber auf Grund der nachfolgenden Reaktionen als richtig angenommen werden.

<sup>6)</sup> G. Büchi, K. Seitz & O. Jeger, Helv. **32**, 39 (1949).

<sup>7)</sup> Vgl. F. W. Semmler, B. **42**, 526 (1909).

führung in die entsprechende Säure X oder den Ester XII nicht geeignet. Dieser wurde deshalb direkt durch Kondensation von IV mit Acrylsäureester (XI) gewonnen. Letzterer ist aus Acrylonitril (VII) leicht zugänglich: VII wird in siedendem Alkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt und der so gewonnene  $\beta$ -Chlor-propionester über Collidin destilliert. Die Konstitution des Esters XII wurde durch Verseifung zur Säure X und Dehydrierung derselben zu 2,4-Dimethyl-benzoesäure bewiesen.

Der cyclische Ester XII sollte auf gleiche Art wie das Acetat XIV bromiert und das Bromid durch Entzug von HBr und Reduktion nach *Bouveault-Blanc* in II übergeführt werden. Die Bromierung mit N-Brom-succinimid verlief in diesem Falle träg und liess sich nur unter Zusatz von Dibenzoyl-peroxyd<sup>1)</sup> erreichen. Aus der erhaltenen Bromverbindung konnte kein Diencarbonester erhalten werden, da die Abspaltung von Halogenwasserstoff nach der bei XV angewandten Methode versagte, während unter energiereichen Bedingungen Verharzung eintrat. Dies hat seinen Grund vielleicht darin, dass die Bromierung in diesem Fall an der Methylgruppe stattgefunden hatte. Die Synthese von II liess sich also auf diese Weise nicht verwirklichen. Der Ester XII wurde deshalb nach *Bouveault-Blanc* zum Alkohol XIII reduziert.

Das Allophanat von 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4) (II) schmilzt bei 157–158°. Es gab bei der Mischprobe mit dem Allophanat von (+)-Cyclolavandulol vom Smp. ebenfalls 157–158°<sup>2)</sup>, sowie mit demjenigen von ( $\pm$ )-Cyclolavandulol vom Smp. 160°<sup>2)</sup> Schmelzpunktserniedrigungen von je ca. 15°. Da andererseits die Allophanester der Alkohole II und XIII der Smp. 157–158° bzw. 146–147° einen in der Mitte liegenden Mischschmelzpunkt von 149–150° zeigen, darf man schliessen, dass das Cyclolavandulol nicht nur nicht mit II identisch ist, sondern ein anderes Skelett besitzt als dieses.

Das durch Hydrieren von XIII erhaltene gesättigte 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexan (XVII) ergab ein bei 167° schmelzendes Allophanat. Dieses zeigte in Mischung mit demjenigen von ( $\pm$ )-Dihydro-cyclolavandulol vom Smp. 163–164°<sup>2)</sup> eine beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes. Damit liegt ein weiterer Beweis vor, dass das Cyclolavandulol nicht das Skelett von II bzw. XVII besitzt.

Beim oxydativen Abbau des Alkohols II mit Permanganat wurden, wie bei gleicher Behandlung des Cyclolavandulols, 3 „O“ rasch verbraucht. Man erhielt ebenfalls ein carbonylhaltiges Produkt  $C_{10}H_{16}O_3$ . Das Semicarbazon zeigte aber einen um ca. 30° tiefern Schmelzpunkt als dasjenige des Abbauproduktes von Cyclolavandulol. Das Oxydationsprodukt von II besitzt vielleicht wirklich die Formel III. Es könnte aber unter Umständen auch aus einer Ketosäure bestehen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Schmid & P. Karrer, Helv. **29**, 573 (1946).

<sup>2)</sup> J. P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schäppi, U. Steiner & H. Schinz, Helv. **32**, 1564 (1949).

<sup>3)</sup> Nämlich 1,1,5-Trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(2), vgl. die Interpretation des Abbauproduktes des Cyclolavandulols in der nächsten Mitteilung, sowie die Bildung der Ketosäure  $C_{10}H_{16}O_3$  aus der sogenannten Allo-cyclogeraniumsäure, Ch. A. Vodoz & H. Schinz, Helv. **33**, 1040 (1950).

Wir haben somit einen dreifachen Beweis dafür erbracht, dass das Cyclolavandulol nicht die Konstitution des 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexens-(4) (II) besitzt. In der nächsten Mitteilung wird die richtige Formel des Cyclolavandulols sowie eine Synthese desselben bekanntgegeben.

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

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>).

Isomerisierung von 1,1,5-Trimethyl-cyclohexen-(5)-aldehyd-(2) (VI).

Aldehyd VI. Ein Gemisch von 27,1 g 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) (IV)<sup>2)</sup> und 22,7 g Acrolein (V) (frisch destilliert und mit Hydrochinon stabilisiert) wurde in 2 Ampullen aus gewöhnlichem Glas eingeschmolzen und diese in einem Autoklaven, der zu einem Drittel mit tiefsiedendem Petroläther gefüllt war (zum Druckausgleich), 38 Stunden auf 145–150° erhitzt. Ausbeute 29,0 g (68%) Aldehyd VI vom Sdp.<sub>11</sub> 80–84°<sup>4)</sup>. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 161,5–162,5°<sup>5)</sup>.

3,838 mg Subst. gaben 8,131 mg CO<sub>2</sub> und 2,055 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 57,82 H 6,02% Gef. C 57,82 H 5,99%

Isomerisierung von VI. 5,0 g Aldehyd VI wurden bei 0° mit trockenem HBr gesättigt. Aufgenommene Menge 2,9 g (ber. 2,7 g). Nach 15stündigem Stehenlassen bei –2° wurde das Gemisch mit 10 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin versetzt. Unter schwacher Wärmeentwicklung schied sich Pyridin-hydrobromid ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch mit weitem 5 cm<sup>3</sup> Pyridin ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Produkt wurde hierauf in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit HCl und Wasser ausgewaschen. Am Schluss wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Bei der Destillation erhielt man 2,5 g Aldehyd vom Sdp.<sub>10</sub> 82°. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 156,5–157,5°.

3,773 mg Subst. gaben 8,011 mg CO<sub>2</sub> und 2,030 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 57,94 H 6,02%

In Mischung mit dem Derivat von VI wurde der Smp. 158–160° gefunden.

Reduktion des isomerisierten Aldehyds zum Alkohol. 2,5 g des isomerisierten Aldehyds wurden durch 3stündiges Erhitzen auf 130° in einem *Vigreux*-Kolben mit 0,5 g Al-isopropylat in 5 cm<sup>3</sup> abs. Isopropanol unter kontinuierlichem Abdestillieren des gebildeten Acetons reduziert. Erhalten 1,51 g Alkohol vom Sdp.<sub>12</sub> 109°. *Allophanat*: Smp. 149–150° (aus CH<sub>3</sub>OH).

3,842 mg Subst. gaben 8,425 mg CO<sub>2</sub> und 2,856 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,84 H 8,33%

1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(5) (XIII) aus Aldehyd VI.

Reduktion. In einem Rundkolben mit aufgesetzter doppelter *Widmer*-Kolonne wurden 29,0 g Aldehyd VI in 100 cm<sup>3</sup> Isopropanol mit 27,9 g Al-isopropylat auf 110–120° erhitzt, so dass das bei der Reaktion entstehende Aceton fortwährend abdestillierte. Nach 3 Stunden wurde das Ölbad auf 130° gebracht, bis die Hauptmenge des Isopropanols abdestilliert war. Der Rückstand wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

<sup>1)</sup> Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Mitbearbeitet von B. Willhalm, Diplomarbeit ETH. 1947.

<sup>3)</sup> Darstellung nach H. J. Waterman & C. de Kok, R. 52, 234 (1933).

<sup>4)</sup> Vgl. M. Naef & Cie, F.P. 672025, C. 1930 I, 2769; O. N. Jitkov & M. T. Bogert, Am. Soc. 63, 1979 (1941)

<sup>5)</sup> Jitkov & Bogert geben 164–165° an.

Das Destillat extrahierte man mit Äther. Bei der fraktionierten Destillation des so gewonnenen Produktes erhielt man 26,3 g (89%) Alkohol XIII vom Sdp.<sub>11</sub> 105–106°. *Allophanat*: Smp. 146–147° (aus CH<sub>3</sub>OH).

3,806 mg Subst. gaben 8,397 mg CO<sub>2</sub> und 2,813 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,21 H 8,27%

Acetylierung<sup>1)</sup>. Zu einem Gemisch von 35 g Alkohol XIII, 25 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden unter Rühren 25 g CH<sub>3</sub>COCl in 50 cm<sup>3</sup> Äther langsam zugetropft. Hierauf liess man das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Die Aufarbeitung lieferte 40,8 g (91,5%) Acetat XIV vom Sdp.<sub>11</sub> 114–116°.

#### 1,1,5-Trimethyl-2-acetoxymethyl-4-brom-cyclohexen-(5) (XV).

Eine Lösung von 23,0 g Acetat XIV in 200 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurde unter Zusatz von 22,8 g N-Bromsuccinimid zum Sieden erhitzt. Nach 1¾ Stunden befand sich kein Bromsuccinimid mehr auf dem Boden des Kolbens, während das Succinimid obenaufschwamm. Aus der filtrierten Lösung wurde der CCl<sub>4</sub> bei 60°/150–200 mm abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung zur Entfernung des gelösten Succinimids 2mal mit HCl ausgeschüttelt und mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Den Rückstand der Ätherlösung destillierte man im *Hickman*-Kolben. 28,5 g gingen bei 70–97° (0,15 mm) über. Bei der Redestillation im *Vigreux*-Kolben im N<sub>2</sub>-Strom erhielt man: 1. 59–80° (0,15 mm) 3,65 g Ausgangsmaterial; 2. 84–101° (0,15 mm) 23,60 g Bromid (73%).

Die schwach gelbe, dickflüssige Substanz ist stark lichtempfindlich. Eine Mittelfraktion vom Sdp.<sub>0,08</sub> 94° wurde analysiert.

3,610 mg Subst. gaben 6,947 mg CO<sub>2</sub> und 2,260 mg H<sub>2</sub>O

5,938 mg Subst. gaben 4,068 mg AgBr

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br Ber. C 52,37 H 6,96 Br 29,04%

Gef. „ 52,52 „ 7,01 „ 29,15%

#### 1,1,5-Trimethyl-2-acetoxymethyl-cyclohexadien-(3,5) (XVI).

Silberoxyd. 5 g AgNO<sub>3</sub> wurden in warmem Wasser gelöst und in kleinen Portionen mit soviel 2-n. NaOH versetzt, bis keine weitere Fällung mehr auftrat. Nachdem sich das Oxyd gesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und der Niederschlag bis zum Verschwinden der NaOH mit Wasser und 2mal mit Alkohol gewaschen. Dann wurde das Ag<sub>2</sub>O am Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

Abspaltung von HBr. Das Ag<sub>2</sub>O wurde mit abs. Benzol überdeckt und hierauf unter Kühlen mit Eis mit 4,0 g Bromid XV in 40 cm<sup>3</sup> Benzol versetzt. Das Gemisch wurde unter CaCl<sub>2</sub>-Abschluss 15 Stunden geschüttelt. Der feine Niederschlag (AgBr + Ag<sub>2</sub>O) wurde durch zweimaliges Filtrieren durch ein Faltenfilter abgetrennt. Das bei der Reaktion entstandene Wasser wurde mit dem Benzol abdestilliert (Aufsatz). Der Rückstand gab bei der Destillation im *Claisen*-Kolben 2,41 g (85%) Dienacetat XVI vom Sdp.<sub>10</sub> 101–108°. Eine Analysenfraktion zeigte: Sdp.<sub>12</sub> 105–106°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9718; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4754; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>  $\overline{2}$  56,13; gef. 56,32.

3,992 mg Subst. gaben 10,853 mg CO<sub>2</sub> und 3,325 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 74,20 H 9,32%

Bei andern, gleich grossen Ansätzen wurden geringere Ausbeuten (40–60%) erhalten.

#### 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4) (II).

11,8 g Dienacetat XVI wurden in 120 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und in kurzen Abständen portionenweise 16,8 g Na (10 Mol) und weitere 80 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. *Jitkov & Bogert*, l. c. Bei der Acetylierung haben wir durch Verwendung von weniger Pyridin die Verluste bei der Aufarbeitung bedeutend reduziert und daher eine höhere Ausbeute erreicht als diese Autoren.

Alkohol zugefügt, so dass das Gemisch von selbst immer in lebhaftem Sieden blieb. Darauf wurde das Reaktionsgemisch bis zur völligen Lösung des Na durch äussere Wärmezufuhr zum Sieden erhitzt, dann 12 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und zur Verseifung des Acetats ½ Stunde weitergekocht. Durch vorsichtige Destillation mit Wasserdampf wurde zuerst das Äthanol und dann das Reaktionsprodukt II abgeblasen. Das Äthanol enthielt noch etwas des Alkohols II, der durch sorgfältige fraktionierte Destillation abgetrennt wurde. Im ganzen wurden auf diese Weise 6,0 g Alkohol II vom Sdp.<sub>11</sub> 105–108° gewonnen. Eine Analysenfraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 110° zeigte:  $d_4^{20} = 0,9392$ ;  $n_D^{20} = 1,4810$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O  $\overline{1}$  47,24; gef. 46,72.

3,813 mg Subst. gaben 10,904 mg CO<sub>2</sub> und 3,966 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 78,04 H 11,64%

*Allophanat*: Smp. 157–158° (aus CH<sub>3</sub>OH). Bei der Mischprobe mit dem Allophanat von (+)-Cyclolavandulol vom gleichen Schmelzpunkt wurde eine Depression von 15° beobachtet.

3,598 mg Subst. gaben 7,895 mg CO<sub>2</sub> und 2,687 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,88 H 8,35%

#### Oxydativer Abbau des Alkohols II mit KMnO<sub>4</sub><sup>1)</sup>.

2,38 g Alkohol II in 20 cm<sup>3</sup> tiefsiedendem Petroläther wurden bei 0° mit einer Lösung von 4,87 g KMnO<sub>4</sub> (3 „O“) in 150 cm<sup>3</sup> Wasser geschüttelt. Nach 20 Minuten war Entfärbung eingetreten. Darauf wurde eine Lösung von 3,24 g KMnO<sub>4</sub> (2 „O“) in 150 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und die Mischung während 24 Stunden bei Zimmertemperatur weitergeschüttelt. Dabei wurde nur ein Teil des Oxydationsmittels verbraucht. Der Überschuss an KMnO<sub>4</sub> wurde mit 5 cm<sup>3</sup> 20-proz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung zerstört. Dann wurde der MnO<sub>2</sub> abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Die stark konzentrierte Lösung säuerte man mit HCl an und extrahierte die freigesetzte organische Säure mit Äther. Man erhielt auf diese Weise ein Produkt, von dem 1,4 g bei 140–160° (0,25 mm) überdestillierten. Aus dieser Fraktion erhielt man nach mehrwöchigem Stehen ein *Semicarbazon*, das nach 4maligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH den Smp. 169–170° zeigte.

3,674 mg Subst. gaben 7,329 mg CO<sub>2</sub> und 2,546 mg H<sub>2</sub>O  
2,884 mg Subst. gaben 0,448 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 727 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 54,75 H 7,94 N 17,42%  
Gef. „ 54,44 „ 7,76 „ 17,49%

#### 1,1,5-Trimethyl-2-cyano-cyclohexen-(5) (VIII).

5,0 g Kohlenwasserstoff IV und 3,0 g Acrylonitril (VII) wurden in ein Reagensglas eingeschmolzen und in einem zur Hälfte mit Äthanol gefüllten Autoklaven während 38 Stunden auf 140–145° erhitzt. Die Destillation im *Hickman*-Kolben lieferte 5,1 g (66%) Nitril VIII vom Sdp.<sub>10</sub> 93–97°. Zur Analyse wurde das Produkt im *Vigreux*-Kolben redestilliert. Sdp.<sub>0,2</sub> 50°;  $n_D^{20} = 1,4711$ .

3,639 mg Subst. gaben 10,728 mg CO<sub>2</sub> und 3,308 mg H<sub>2</sub>O  
4,329 mg Subst. gaben 0,374 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 715 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N Ber. C 80,48 H 10,13 N 9,39%  
Gef. „ 80,45 „ 10,17 „ 9,50%

#### 1,1,5-Trimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexen-(5) (XII).

$\beta$ -Chlor-propionsäureäthylester. 10,5 g Acrylonitril (VII) löste man in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol. Die zu kräftigem Sieden erhitzte Lösung wurde mit trockenem HCl gesättigt (6 Stunden). Nach Abfiltrieren des gebildeten NH<sub>4</sub>Cl wurde der Alkohol samt dem überschüssigen HCl am Wasserbad abgedampft. Die Destillation lieferte neben 4 g Vorlauf 43 g (80%)  $\beta$ -Chlor-propionester vom Sdp.<sub>13</sub> 54–57°.

<sup>1)</sup> Dieser Versuch wurde von A. Brenner ausgeführt, vgl. dessen Diss. ETH. 1951.

Acrylsäureäthylester. 1. Ansatz. In einem *Vigreux*-Kolben wurden 13,6 g  $\beta$ -Chlor-propionester mit 15 g Dimethylanilin 4 Stunden im Ölbad auf 180—230° erhitzt, wobei der entstehende Acrylester XI langsam abdestillierte. Die Redestillation lieferte 6,2 g (62%) ungesättigten Ester XI vom Sdp. 97—100°.

2. Ansatz. 50 g Chlor-propionester wurden auf die gleiche Art mit 70 g symm. Collidin behandelt. Erhalten 28 g (76,5%) Ester XI vom Sdp. 97—100°.

Dienkondensation zum Ester XII. 12,5 g Dimethyl-pentadien IV und 15,5 g Acrylester (XI) wurden in ein Reagensglas eingeschmolzen und in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Autoklaven 38 Stunden auf 140—145° erhitzt. Bei der Destillation (*Claisen*-Kolben) erhielt man 20,4 g (80%) Ester XII vom Sdp.<sub>14</sub> 106°;  $n_D^{20} = 1,4620$ .

3,955 mg Subst. gaben 10,634 mg CO<sub>2</sub> und 3,632 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,38 H 10,28%

Säure X. 3,0 g Ester XII wurden mit 1,3 g KOH in 5 cm<sup>3</sup> Isoamylalkohol 1 ½ Stunden gekocht. Der Amylalkohol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die Säure X durch Versetzen mit HCl in Freiheit gesetzt. Sie wurde im Wurstkolben destilliert. Erhalten 2,3 g (90%), Sdp.<sub>15</sub> 135—137°; Smp. 78—81°<sup>1)</sup>.

Dehydrierung von Säure X. 1 g Säure X wurde mit 1 g Selen 36 Stunden auf 270—290° erhitzt (Metallbad). Die Schmelze wurde pulverisiert, mit 2-n. NaOH ausgezogen und das Ganze filtriert. Das Filtrat wurde zur Entfernung von Neutralteilen mit Äther gewaschen und dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Die erhaltene 2,4-Dimethyl-benzoesäure schmolz nach zweimaliger Reinigung aus Wasser bei 120—122°<sup>2)</sup>.

Bromierung des Esters XII. 6,0 g Ester XII wurden mit 6,0 g N-Bromsuccinimid in 30 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> auf dem Wasserbad gekocht. Nach 3 Stunden war noch keine sichtbare Reaktion eingetreten. Erst nach Zugabe von etwas Dibenzoyl-peroxyd bildete sich obenauf schwimmendes Succinimid. Nach 3 Stunden war die Reaktion zu Ende. Das Succinimid wurde abfiltriert, aus dem Filtrat der CCl<sub>4</sub> abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Das gelöste Succinimid wurde mit HCl 1:1 ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Aus dem Rückstand der Ätherlösung erhielt man bei der Destillation im *Claisen*-Kolben 6,5 g Bromid vom Sdp.<sub>0,1</sub> 90—100°. Eine Analysenfraktion zeigte Sdp.<sub>0,1</sub> 92°;  $n_D^{20} = 1,5040$ .

3,604 mg Subst. gaben 6,868 mg CO<sub>2</sub> und 2,158 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br Ber. C 52,37 H 6,96% Gef. C 52,01 H 6,71%

Die Substanz war viel beständiger als das Bromid XV; sie färbte sich am Licht nur langsam dunkel.

#### 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4) aus Ester XII.

25,0 g Ester wurden mit 30 g Na und 400 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Zusatz von 5 g Äthylformiat nach *Bouvault-Blanc* reduziert (Ölbad 130°). Nachdem alles Na gelöst war, wurde der Kolbeninhalt abgekühlt und mit konz. HCl neutralisiert. Dann leitete man Wasserdampf in die Lösung ein, aber nur so lange, als Äthylalkohol überdestillierte. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgewaschen. Man erhielt 16,7 g Neutralprodukt vom Sdp.<sub>11</sub> 102—107°.

Zur Trennung von Alkohol XIII und nicht reduziertem Ester XII wurde das Substanzgemisch mit 16,4 g Triäthylborat 20 Minuten zum Sieden erhitzt (Ölbad 130°), der entstandene Äthylalkohol und das überschüssige Triäthylborat abgesaugt und schliesslich der Ester XII im Vakuum abdestilliert (1,75 g). Der Rückstand wurde mit 12 g KOH in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH durch 1 ½ständiges Erhitzen verseift. Bei der Aufarbeitung erhielt man 11,8 g (60%) Alkohol XIII vom Sdp.<sub>11</sub> 105—108°.

<sup>1)</sup> Nach *Jitkov & Bogert*, l. c., Smp. 86—87°.

<sup>2)</sup> Nach *Jitkov & Bogert*, Smp. 125—126°.

## 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexan (XVII).

0,5 g Alkohol XIII wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig in Gegenwart von 20 mg PtO<sub>2</sub> bis zur Sättigung gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> hydriert. Dauer 1 ½ Stunden. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung mit NaOH neutralisiert und hierauf mit Äther ausgezogen. Der gesättigte Alkohol XVII zeigte Sdp.<sub>10</sub> 95–96°. Das *Allophanat* schmolz bei 166–167°. Bei der Mischprobe mit einem Präparat von (±)-Dihydro-cyclolavandulyl-allophanat vom Smp. 163–164° wurde ein Mischmp. von 156–157° beobachtet.

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

## Zusammenfassung.

1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4) wurde synthetisch dargestellt. Es ist mit Cyclolavandulol nicht identisch.

Die Dihydroderivate der beiden Substanzen sowie die beim oxidativen Abbau erhaltenen Abbauprodukte der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> sind ebenfalls voneinander verschieden.

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

### 144. Séparation de substances à l'aide d'une faible différence de potentiel<sup>1)</sup>

par J. Piguet, W. Kuhn et H. Kuhn.

(26 IV 51)

## I. Introduction.

W. Kuhn & H. Martin ont décrit précédemment un principe général de multiplication<sup>2)</sup> utilisable pour la séparation de substances difficiles à séparer. Dans des travaux ultérieurs ce principe a été appliqué à des exemples précis. Il a été montré que de faibles effets de séparation, appelés «*effets simples*», qui se produisent dans des mélanges gazeux ou dans des solutions, par exemple sous l'effet d'un champ de gravité ou de différences de températures, peuvent être en principe multipliés autant qu'on le désire. Cette multiplication est obtenue en faisant circuler le mélange d'une façon appropriée. De tels procédés de multiplication sont par exemple: la distillation fractionnée<sup>3)</sup>, la séparation de mélanges de gaz soumis à un champ de gravité artificiel<sup>4)</sup>, la séparation de racémates basée sur les coefficients de température d'absorption différents<sup>5)</sup>, ainsi que la séparation de substances par thermodiffusion<sup>6)</sup>.

Dans ce travail nous nous donnons comme tâche de rechercher, en nous basant sur le principe de multiplication, s'il est possible de séparer des substances à l'aide de faibles différences de potentiel.

<sup>1)</sup> Une représentation plus détaillée des considérations et des résultats expérimentaux se trouve dans la thèse de J. Piguet, Bâle 1946.

<sup>2)</sup> H. Martin & W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 317 (1941).

<sup>3)</sup> W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942).

<sup>4)</sup> H. Martin & W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 219 (1941).

<sup>5)</sup> H. Martin & W. Kuhn, Z. El. Ch. **47**, 216 (1941).

<sup>6)</sup> K. Clusius & G. Dickel, Naturwiss. **26**, 546 (1938); **27**, 148 (1939).