

Zusammenfassung.

Beim Versuch, 1,1,3-Trimethyl-4-oxymethyl-cyclohexen-(2) durch Synthese zu gewinnen, wurde das isomere 1,1-Dimethyl-3-methylen-4-oxymethyl-cyclohexan erhalten. Diese Verbindung mit semicyclischer Lage der Doppelbindung ist mit (\pm)-Cyclolavandulol identisch. Die Identität wird durch die beiden Dihydroverbindungen bestätigt.

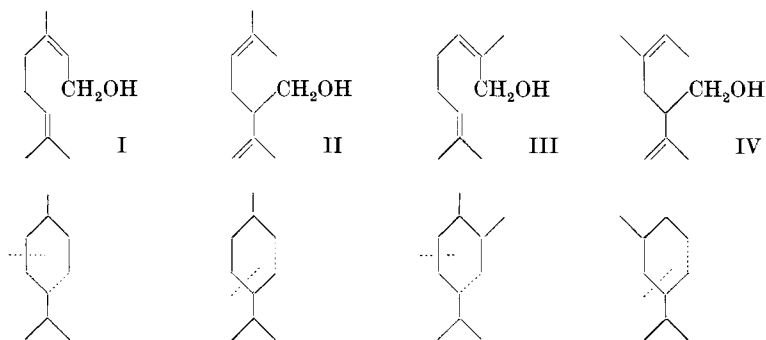
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

183. Synthese eines Isomeren des Lavandulols mit m-Cymol-Skelett

von A. Lauchenauer¹⁾ und H. Schinz.

(11. VI. 51.)

Den beiden Monoterpenalkoholen Geraniol (I) und Lavandulol (II) liegt trotz den verschiedenen Isoprenverknüpfungen formal das p-Cymol-Skelett zugrunde. Vor einigen Jahren haben wir den Alkohol III hergestellt²⁾. Dieser unterscheidet sich vom Geraniol nur in der Stellung der einen Methylgruppe; sein Skelett lässt sich auf m-Cymol zurückführen. Er wurde deshalb als das „Geraniol vom m-Cymol-Typ“ bezeichnet. Wir beschreiben nun die Synthese des „Lavandulols vom m-Cymoltyp“ (IV). Diese Verbindung steht zum Lavandulol (II) strukturell im gleichen Verhältnis wie der Alkohol III zum Geraniol (I).



Nur beim Geraniol (I) sind die beiden Isoprenmolekeln „regelmässig“, d. h. nach dem Prinzip Kopf-Schwanz—Kopf-Schwanz mit einander verknüpft, während die Substanzen II, III und IV „unregel-

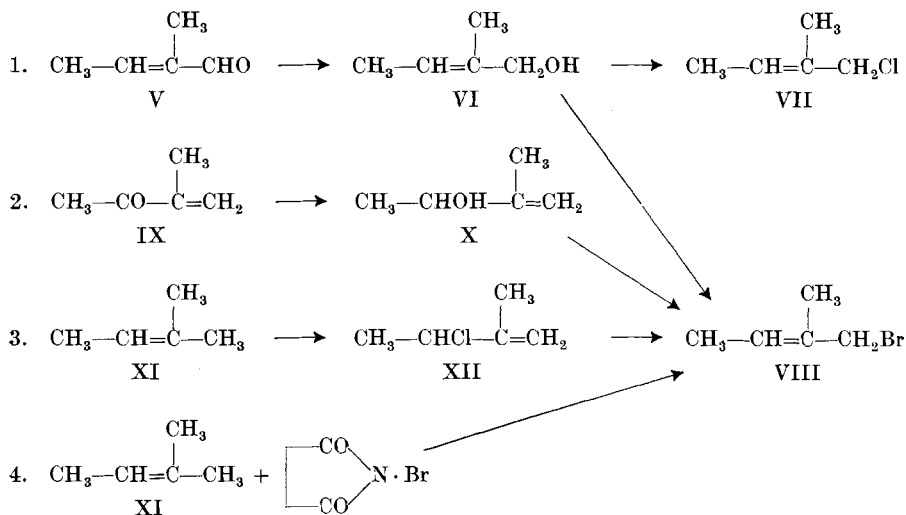
¹⁾ Vgl. Diss. A. Lauchenauer, ETH, 1949 im Druck erschienen.

²⁾ H. Schinz & H. L. Simon, Helv. **28**, 774 (1945).

mässige“ Isoprenskelette besitzen. Nach einem von uns früher gegebenen Schema¹⁾ gehören die Verbindungen I, II, III und IV den Klassen AI, AIII, AIV und BI an.

Die Darstellung des 3,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadiens-(2,6) (Lavandulol vom m-Cymoltyp) erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die Synthese des Lavandulols von *H. Schinz & G. Schäppi*²⁾, nur wurde bei der ersten Stufe 1-Brom-2-methyl-buten-(2) anstatt Isoprenhydrobromid mit Acetessigester kondensiert (Schema unter B). Zur Darstellung des Bromids wurden 4 Methoden ausgearbeitet (siehe A).

A. Darstellung von 1-Brom-2-methyl-buten-(2).



Das nach Methode 1 hergestellte Chlorid VII sowie die nach den Methoden 2, 3 und 4 erhaltenen Bromide VIII wurden jedes für sich mit Acetessigester kondensiert. Durch Ketonspaltung der erhaltenen β -Ketoester XIII und Vergleich der entsprechenden Ketone XIV mittels der 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurde rückschliessend die strukturelle Identität der Halogenide bewiesen.

1. Tigllinaldehyd (V)³⁾ wurde nach *Meerwein-Ponndorf* zum Tiglylalkohol (VI) reduziert. Diesen führte man mittels Phosphor-trichlorid bzw. -tribromid in Gegenwart von Pyridin ins Chlorid VII bzw. Bromid VIII über. Die Darstellung von VII und VIII auf diesem präparativ nicht lohnenden Weg wurde unternommen, um ein strukturell eindeutiges Produkt zu erhalten.

¹⁾ *H. Schinz & J. P. Bourquin*, *Helv.* **25**, 1599 (1942); *H. Schinz & H. L. Simon*, l. c.

²⁾ *Helv.* **30**, 1483 (1947).

³⁾ *K. Bernhauer & I. Skudrzyk*, *J. pr.* [2] **155**, 310 (1940).

2. 2-Methyl-buten-(1)-on-(3) (IX¹⁾) reduzierte man nach *Meerwein-Ponndorf* zum 2-Methyl-buten-(1)-ol-(3) (X). Bei Behandlung mit Phosphortribromid entstand aus X unter Allylumlagerung das Bromid VIII. Die Einheitlichkeit des Alkohols X — und damit auch des Ausgangsketons IX — wurde durch Umlagerung mittels verdünnter Schwefelsäure²⁾ bewiesen, wobei ausschliesslich Methyl-isopropylketon entstand³⁾.

3. Für die Gewinnung eines an 3-Chlor-2-methyl-buten-(1) (XII) möglichst reichen Reaktionsproduktes aus Trimethyl-äthylen (XI) fanden wir Chlorieren mit 0,7 Mol Chlor bei Zimmertemperatur in Gegenwart von wasserfreier Soda oder Natriumhydrogencarbonat vorteilhaft. Die Chlorierung des Trimethyl-äthylens beruht auf einer Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, während die Addition des Halogens an die Doppelbindung nur eine untergeordnete Rolle spielt⁴⁾⁵⁾ Das sekundäre Chlorid XII hätte möglicherweise bei der Kondensation mit Natriumacetessigester den gleichen Ketoester liefern können wie das primäre Chlorid VII bzw. das Bromid VIII⁶⁾. Es zerfiel jedoch dabei zu Chlorwassertstoff und Isopren⁷⁾. Deshalb wurde es durch Behandlung mit Calciumbromid⁸⁾ bei 100–110° unter Allylumlagerung⁹⁾ ins Bromid VIII verwandelt.

4. Bei der Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf Trimethyl-äthylen könnte das Bromid VIII, Isoprenhydrobromid oder ein Ge-

¹⁾ Durch Kondensation von Methyl-äthylketon mit Paraformaldehyd (Reaktion an der CH₂-Gruppe) und nachfolgende Dehydratation hergestellt, nach *E. Landau & E. Irsany*, J. Org. Chem. **12**, 422 (1947).

²⁾ *J. Kondakov*, B. **18**, Referate, 660 (1885); F. P. 763 286, C. **1934**, II, 1531.

³⁾ Wenn bei der Herstellung des Ketons IX ein Teil des Paraformaldehyds an der CH₃-Gruppe reagiert hätte, wäre Allyl-vinylketon und bei der Reduktion Penten-(1)-ol-(3) entstanden, das bei der Umlagerung mit H₂SO₄ Diäthylketon ergeben hätte. Dass die Kondensation von Paraformaldehyd mit Methyläthylketon in flüssiger Phase nur an der Methylengruppe erfolgt, wird auch durch eine eingehende Untersuchung von *E. M. Mac Mahon*, *J. R. Roper*, *W. P. Utermohlen*, *R. H. Hasek*, *R. C. Harris* & *J. H. Brant*, Am. Soc. **70**, 2971 (1948) bestätigt.

⁴⁾ *D. W. Tischtschenko*, C. **1937**, I, 572; **1939** II, 4221; vgl. *J. Burgin*, *W. Engs*, *H. P. A. Groll* & *G. Hearne*, Ind. Eng. Chem. **31**, 1413 (1939).

⁵⁾ Erklärung des Reaktionsmechanismus mittels der Elektronentheorie vgl. *R. W. Taft*, Am. Soc. **70**, 3364 (1948); siehe darüber Ausführliches in der Diss. *Lauchenauer*.

⁶⁾ CH₃O—CH₂—CH₂—CH Cl—CH=CH₂ und CH₃O—CH₂—CH₂—CH=CH—CH₂Cl geben z. B. mit Na-Malonester das gleiche Reaktionsprodukt, *A. N. Pudovik* & *B. A. Arbuzov*, Chem. Abstr. **42**, 1887 (1948); vgl. auch die Acetessigesterkondensation von Linalylchlorid und von Geranylchlorid, *H. Schinz* & *P. H. Müller*, Helv. **27**, 57 (1944).

⁷⁾ Eine analoge Erscheinung wurde am Chlorid C₂H₅—CHCl—CH=CH₂ bei der Umsetzung mit NaOC₂H₅ beobachtet, *Ch. Prévost*, C. r. **187**, 1052 (1928).

⁸⁾ *A. Kirrmann*, *Pacaud* & *H. Dosque*, Bl. [5] **1**, 860 (1934).

⁹⁾ Ein Versuch, XII nach einer von *A. N. Pudovik* & *B. A. Arbuzov*, Chem. Abstr. **42**, 6311 (1948), in einem ähnlichen Falle angewendeten Methode mit ZnCl₂ in VII umzuwandeln, war ergebnislos, da vollständige Polymerisation eintrat.

misch der beiden entstehen¹⁾. In Wirklichkeit bildete sich nur das Bromid VIII. Die in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung ausgeführte Reaktion verlief sehr langsam²⁾.

Es scheint also, dass weder bei der Bromierung mit Bromsuccinimid noch bei der substituierenden Chlorierung von Trimethyläthylen die in α -Stellung zum Donatorzentrum der Doppelbindung befindliche Methylgruppe³⁾ an der Reaktion teilnimmt.

Das Chlorid VII (nach Methode 1) und die Bromide VIII (nach den Methoden 2, 3 und 4) ergaben bei der Kondensation mit Acetessigester und Behandlung der Reaktionsprodukte XIII mit Barytlauge die entsprechenden Ketone XIV, deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone folgende Smp. zeigten: 1. 76,5–77°; 2. 75–76°; 3. 76°; 4. 75–76°. 1 gab bei der Mischprobe mit 2, 3 und 4 geringe Schmelzpunkts-erniedrigungen von 2–3°, welche wohl einer sterischen Verschiedenheit des Chlorids IX gegenüber den andern Halogeniden zuzuschreiben ist. 2, 3 und 4 zeigten unter einander keine Erniedrigung. Dagegen lag der Mischschmelzpunkt aller 4 Präparate mit dem Dinitrophenylhydrazon des 2-Methyl-hepten-(2)-ons-(6) (Methylheptenon) vom Smp. 86–87° bei 66–67°.

B. Synthese von 3,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(2,6).

Das 1-Brom-2-methyl-buten-(2) (VIII) wurde mit Natriumacetessigester zum α -[2-Methyl-buten-(2)-yl]-acetessigester (XIII) kondensiert und dieser ins Äthylenacetal übergeführt. Den Ketal-ester XV reduzierte man mit Natrium und Alkohol zum Ketal-alkohol XVI und gewann aus letzterem durch „Umacetalisieren“ mit Aceton in Gegenwart eines sauren Katalysators den freien Keto-alkohol XVII. Die Umsetzung desselben mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid liefert das Glykol XVIII. Die partielle Wasserabspaltung aus XVIII geschah durch Pyrolyse des Diacetats⁴⁾ und nachfolgende Verseifung des entstandenen β,γ -ungesättigten Monoacetats.

Das auf diese Weise erhaltene 3,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(2,6) (Lavandulol vom m-Cymol-Typ IV) zeigte die Daten $\text{Sdp}_{13} = 96^\circ$; $d_4^{17} = 0,8852$; $n_D^{17} = 1,4722^5$.

¹⁾ Die Reaktion wurde schon von K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann & E. Winkelmann ausgeführt, die Konstitution des dabei erhaltenen ungesättigten Monobromids wurde jedoch nicht bestimmt; A. 551, 80 (1942).

²⁾ Weil Methylgruppen langsamer reagieren als Methylengruppen.

³⁾ Das Trimethyl-äthylen ist folgendermassen polarisiert:



⁴⁾ A. Pfau & Pl. Plattner, Helv. 15, 1250 (1932); H. Schinz & G. Schächpi, l. c.; C. S. Marvel & J. L. Williams, Am. Soc. 70, 3842 (1948). Für die theoretische Erklärung vgl. R. T. Arnold, Helv. 32, 134 (1949).

⁵⁾ Daten des synthetischen Lavandulols vom p-Cymol-Typ: $\text{Sdp}_{12} = 93^\circ$; $d_4^{17} = 0,8794$; $n_D^{17} = 1,4705$.

Behandlung des Rückstandes mit 2-n. H_2SO_4 und Äther bei 0°. Die Ätherlösung wurde mit wenig Sodälösung und Wasser gewaschen. Man erhielt 13,2 g (64%) Tiglinalkohol (VI) vom Sdp. 133–140°. Eine Mittelfraktion zeigte Sdp. 138°; $d_4^{21} = 0,8668$; $n_D^{21} = 1,4421$; M_D ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ \bar{I} 26,35; gef. 26,30.

3,396 mg Subst. gaben 8,659 mg CO_2 und 3,534 mg H_2O
 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,58 H 11,63%

Chlorid VII und Bromid VIII aus Alkohol VI.

Chlorid VII. Man liess innerhalb von 20 Minuten und unter Umschütteln ein Gemisch von 7,8 g Alkohol VI und 1,3 cm³ abs. Pyridin zu 5,0 g PCl_3 tropfen, die sich in einem Destillierkolben befanden. Die direkte Destillation lieferte 7,8 g rohes Chlorid. Es wurde in Äther aufgenommen und mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die getrocknete Ätherlösung ergab nach sorgfältigem Abdestillieren des Lösungsmittels (Kolonne) 4,1 g (43%) Chlorid VII vom Sdp. 105–112°. Eine Mittelfraktion zeigte: $d_4^{19} = 0,9164$; $n_D^{19} = 1,4469$.

Bromid VIII. Aus 4,0 g Alkohol VI, 5,0 g PBr_3 und 0,8 g Pyridin (Verfahren wie bei VII) erhielt man 3,99 g (57%) Bromid VIII vom Sdp.₄₀₀ 101–110°. Mittelfraktion $d_4^{18} = 1,2590$; $n_D^{18} = 1,4813$.

2-Methyl-buten-(1)-ol-(3) (X).

2-Methyl-buten-(1)-on-(3) (IX). Darstellung durch Kondensation von Methyläthylketon mit Paraformaldehyd und nachfolgende Wasserabspaltung mit H_3PO_4^1). Sdp.₂₀₀ 62°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Nadeln (aus $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$), Smp. 192°²).

3,810 mg Subst. gaben 6,968 mg CO_2 und 1,484 mg H_2O
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 50,00 H 4,58% Gef. C 49,91 H 4,36%

Reduktion zum Alkohol X. 25,8 g Keton IX wurden in 140 cm³ Isopropanol mit 26,1 g Al-Isopropylat (doppelte Widmer-Kolonne) reduziert. Badtemperatur 100–110°. Dauer 3 Stunden. Aufarbeitung wie bei VI, die Hydrolyse der Al-Verbindung wurde jedoch mit einer Lösung von 20 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 50 cm³ Eiswasser vorgenommen. Nach Abtrennung des auf diese Weise abgeschiedenen Öls wurde der Rückstand noch mit eiskalter 0,2-n. H_2SO_4 ausgeschüttelt und auf diese Weise noch wenig Substanz gewonnen. Noch ungelöste Al-Salze wurden durch Abnutschen getrennt und mit Äther nachgewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit K_2CO_3 getrocknet. Sorgfältige Destillation (2malige Fraktionierung der Vorläufe) ergab 19 g Produkt vom Sdp. 111–115°. Nach einer weitem Rektifikation erhielt man 17,4 g (65%) reinen Alkohol X vom Sdp. 112–113°. Als Nebenprodukt wurde ein Nachlauf vom Sdp.₁₅ 85–105° erhalten³).

Mittelfraktion von X: Sdp. 112–113°; $d_4^{21} = 0,8395$; $n_D^{21} = 1,4296$; M_D ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ \bar{I} 26,35; gef. 26,48. Allophanat: Smp. 150–151° (3mal aus wässrigem CH_3OH).

3,818 mg Subst. gaben 6,842 mg CO_2 und 2,384 mg H_2O
 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 48,83 H 7,03% Gef. C 48,90 H 6,99%

Umlagerung des Alkohols X in Methyl-isopropylketon⁴). In einem Claisen-Kolben wurden 2,58 g Alkohol X mit 2,5 cm³ 2-n. H_2SO_4 10 Minuten am Rückfluss gekocht. Bei der nachfolgenden Destillation aus dem Reaktionsgefäß ging zuerst ein Gemisch von Methyl-isopropylketon und Wasser über. Das Keton wurde durch Aufnehmen in Äther isoliert. Bei der fraktionierten Destillation destillierte die Hauptmenge bei 92–94°. Der Nachlauf vom Sdp. 94–103° enthielt noch etwas Ausgangsmaterial. Die Dinitrophenylhydrazone beider Fraktionen schmolzen bei 123° und gaben mit dem

¹) E. F. Landau & E. P. Irany, J. Org. Chem. **12**, 422 (1947).

²) Nach E. M. McMahon & Mitarbeitern, Am. Soc. **70**, 2971 (1948), Smp. 184–186°.

³) Wahrscheinlich dimeres Keton, vgl. D.R.P. 227 176; C. **1910**, II, 1421.

⁴) F. P. 763 286; C. **1934**, II, 1531.

Derivat von synthetischem Methyl-isopropylketon¹⁾²⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung. Gelb-orange Nadeln (aus CH_3OH).

3,738 mg Subst. gaben 6,804 mg CO_2 und 1,787 mg H_2O
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 49,62 H 5,30% Gef. C 49,68 H 5,35%

Bromid VIII aus Alkohol X³⁾.

Ein Gemisch von 12,5 g Alkohol X und 2,3 g Pyridin wurde bei -15° unter Rühren langsam zu 17 g PBr_3 in 17 cm^3 tiefsiedendem Petroläther getropft. Es wurde darauf noch 1 Stunde weitergerührt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die Flüssigkeit abdekantiert und der Rückstand mit Petroläther nachgewaschen. Aus der Petrolätherlösung gewann man durch sorgfältige fraktionierte Destillation 16,4 g (76%) Bromid VIII vom Sdp.₂₇₀ $92-95^\circ$; $n_D^{20} = 1,481-1,483$. Die über 95° siedenden Anteile wurden verworfen, da sie bei der Kondensation mit Acetessigester zur Bildung eines Nebenproduktes führten.

Chlorierung von Trimethyl-äthylen (XI).

a) Ohne Lösungsmittel. In einem Dreihalskolben mit Rührer, Einleitungsrohr und Rückflusskühler wurden im Laufe von 3 Stunden bei 20° unter starkem Rühren 19 Liter Chlor in ein Gemisch von 70 g trockenem Trimethyl-äthylen⁴⁾ und 53 g Na_2CO_3 (H_2O -frei) eingeleitet. Hierauf nutschte man vom Salz ab und wusch mit wenig Äther nach. Die Destillation (Widmer-Kolonnen) ergab 24 g Produkt vom Sdp. $92-111^\circ$ (ca. 33% bezogen auf Cl), $n_D^{20} = 1,4300-1,4382$. Diese Fraktion bestand zur Hauptsache aus Chlorid XII (Sdp. 92°). Daneben wurden noch 17,5 g höhersiedende Produkte erhalten (Di- und Polychloride).

b) In Ätherlösung. Bei 0° wurden wie oben 15,7 Liter Cl in ein Gemisch von 70 g Trimethyl-äthylen, 110 cm^3 Äther und 120 g NaHCO_3 (ca. 200% bez. auf Cl) eingeleitet. Strömungsgeschwindigkeit 125 cm^3/Min . Man erhielt 60 g Destillat vom Sdp. $88-115^\circ$, $n_D^{16} = 1,4295-1,4407$, und 15,2 g höhersiedende Produkte. Die Hauptfraktion enthielt neben den ungesättigten Monochloriden wahrscheinlich noch etwas Monochlor-diäthyläther, der sich durch Chlorierung des Lösungsmittels gebildet hatte. Dieses Produkt wird aber bei der Verwandlung ins Bromid (siehe weiter unten) eliminiert, da es sich bei 98° zersetzt⁵⁾.

Fein gemahlener Marmor erwies sich zur Bindung der bei der Chlorierung entstehenden HCl als zu wenig aktiv.

Bromid VIII aus Chlorid XII.

In einem schräg gestellten Claisen-Kolben wurden 19,2 g eines durch Chlorierung von Trimethyl-äthylen erhaltenen Chloridgemisches vom Sdp. $92-105^\circ$ (hauptsächlich Chlorid XII) mit 30 g CaBr_2 ⁶⁾ (bei 190° im Vakuum getrocknet) im Ölbad auf 110° erwärmt. Das Fortschreiten der Umsetzung war am Sinken der Dampftemperatur im Kolben feststellbar: nach 50 Minuten war das Thermometer von 92° auf 55° gefallen. Hierauf wurde der flüssige Anteil bei 300 mm übergetrieben und das Destillat bei gleichem Druck der fraktionierten Destillation unterworfen: 1. $84-89^\circ$ 1,43 g; $n_D^{20} = 1,4522$; Chlorid + Bromid; 2. $89-105^\circ$ 15,6 g; $n_D^{20} = 1,467-1,482$; Bromid + etwas Chlorid. Fraktion 2 wurde ohne weitere Reinigung zur Kondensation mit Acetessigester verwendet. Eine obere

¹⁾ Dargestellt nach Organic Syntheses, Coll. Vol. II, 408.

²⁾ Nach Ch. F. Allen, Am. Soc. 52, 2955 (1930), Smp. 117° .

³⁾ Allylumlagerung analog der Darstellung von Isopren-hydrobromid aus Dimethylvinylcarbinol nach H. L. Simon, Ad. Kaufmann jr. & H. Schinz, Helv. 1137 (1946).

⁴⁾ Aus tert. Amylalkohol durch Wasserabspaltung mit H_2SO_4 nach J. F. Norris & R. Reuter, Am. Soc. 49, 2630 (1927).

⁵⁾ W. Fritsch & W. Schumacher, A. 279, 301 (1894).

⁶⁾ A. Kirmann, Pacaud & H. Dosque, Bl. [5] 1, 860 (1934).

Fraktion zeigte: $d_4^{16} = 1,2702$; $n_D^{16} = 1,4825$; M_D ber. für C_8H_9Br $[\bar{I}]$ 32,59; gef. 33,48; $EM_D = +0,89^1$).

Bromid VIII aus Trimethyl-äthylen und Bromsuccinimid²).

34,7 g Bromsuccinimid und 30 g trockenes Trimethyl-äthylen in 100 cm³ abs. CCl₄ wurden unter Rückfluss erhitzt. Trotz zeitweiligem Belichten war die Probe mit KJ-Stärke-Papier erst nach 120 Stunden negativ. Nach Absaugen des Succinimids wurde das Lösungsmittel durch einen Widmer-Aufsatz vorsichtig abdestilliert (Bad nicht über 120°) und der Rückstand bei 310 mm fraktioniert. Erhalten 15,7 g (54%) Bromid VIII vom Sdp.₃₁₀ 94–97°. Mittelfraktion: $d_4^{21} = 1,2723$; $n_D^{21} = 1,4797$; M_D ber. für C_8H_9Br $[\bar{I}]$ 32,59; gef. 33,31, $EM_D = +0,72$.

B. Synthese von 3,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(2,6)³ 4).

α -[2-Methyl-buten-(2)-yl]-acetessigester (XIII).

Ketoester XIII. Eine Lösung von Na-Acetessigester aus 21 g Acetessigester und 3,72 g Na in 50 cm³ abs. Alkohol wurde mit 26,7 g Bromid VIII kondensiert. Erhalten 22,9 g (72%) Ketoester XIII vom Sdp.₁₂ 111–114°. Eine Mittelfraktion zeigte: $d_4^{17} = 0,9780$; $n_D^{17} = 1,4500$; M_D ber. für $C_{11}H_{18}O_3$ $[\bar{I}]$ 54,19; gef. 54,48.

3,992 mg Subst. gaben 9,748 mg CO₂ und 3,278 mg H₂O

$C_{11}H_{18}O_3$ Ber. C 66,64 H 9,19% Gef. C 66,64 H 9,19%

Auf gleiche Art wurden kleinere Ansätze von Chlorid VII (Methode 1)⁵ und Bromid VIII (Methoden 2, 3 und 4)⁶ einzeln mit Acetessigester kondensiert. Bei Chlorid VII war die Ausbeute an XIII nur 56%. Alle 4 Kondensationsprodukte zeigten die oben angegebenen Daten. Bei Verwendung unreiner Bromidfraktionen Sdp.₂₇₀ über 95° von Methode 2 trat bei der Kondensation ein 5–10° tiefer siedendes Nebenprodukt auf, das keine Keto- und keine Enolreaktionen zeigte und somit bei der nachfolgenden Acetalisierung eliminiert wurde.

3-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (XIV).

Je 2,0 g Ketoester XIII aus Chlorid VII (Methode 1) sowie aus den Bromiden VIII (Methoden 2, 3 und 4) wurden mit je 4 g Ba(OH)₂, 8 aq (125%) in je 20 cm³ Wasser und 0,2 cm³ Alkohol 6 Stunden am Rückfluss gekocht (Bad 120–130°). Nach Ansäuern mit je 15 cm³ 2-n. HCl wurden die Ketone mit Äther ausgezogen und mit etwas Na₂CO₃ und Wasser gewaschen. Man erhielt je 0,9 g (71%) Keton XIV vom Sdp.₄₅ 84°. Alle 4 Ketone zeigten die gleichen Daten. $d_4^{16} = 0,8647$; $n_D^{16} = 1,4434$; M_D ber. für $C_8H_{14}O$ $[\bar{I}]$ 38,69; gef. 38,70.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone (orange Nadeln aus CH₃OH) zeigten die Smp. 1. 76,5–77°; 2. 75–76°; 3. 76°; 4. 75–76°.

3,682 mg Subst. gaben 7,405 mg CO₂ und 1,933 mg H₂O

2,552 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N₂ (22°; 724 mm)

$C_{14}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 54,89 H 5,92 N 18,29%

Gef. „ 54,89 „ 5,87 „ 18,14%

1 gab mit 2, 3 und 4 geringe Smp.-Erniedrigungen von 2–3°. 2, 3 und 4 gaben untereinander keine Depressionen. Mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Methyl-heptenons vom Smp. 86–87°⁸) gaben alle 4 Präparate erhebliche Smp.-Erniedrigungen (Mischsmp. 66°).

¹) Diese Exaltation ist für Allylbromide normal, Crotylbromid besitzt z. B. $EM_D = +0,68$.

²) K. Ziegler & Mitarbeiter, A. 551, 80 (1942).

³) Mitbearbeitet von A. Eschenmoser (Diplomarbeit 1948).

⁴) Die angewandten Reaktionen (mit Ausnahme der Darstellung des Ketons XIV) wurden gleich ausgeführt wie diejenigen der entsprechenden Stufen bei der Synthese des Lavandulols von H. Schinz & G. Schäppi, Helv. 30, 1488 (1947). Für experimentelle Einzelheiten vgl. die dort gemachten Angaben.

⁵) Vgl. theor. Teil.

⁶) Ch. F. Allen, Am. Soc. 52, 2955 (1930), gibt 81° an.

Ozonisation von Keton XIV. 0,5 Keton XIV (Methode 3) wurden in 5 cm³ CCl₄ bis zur Beständigkeit gegen Br ozonisiert. Nach Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum bei 20° kochte man den Rückstand mit 5 cm³ Wasser 1 Stunde am Rückfluss. Hierauf destillierte man 4 cm³ Wasser ab und extrahierte den Rückstand mit Äther. Der Ätherrückstand ergab ein Semicarbazon, das nach Umkristallisieren aus viel Wasser bei 218—219° schmolz und bei der Mischprobe mit dem Bis-semicarbazon von Acetonyl-aceton (Smp. 220°) keine Erniedrigung des Schmelzpunkts zeigte.

Reduktion des Ketoesters XIII zum Ketoalkohol XVII (über das Ketal).

Acetalisierung von XIII. 44,5 g Ketoester XIII wurden mit 16,0 g Äthylenglykol in 25 cm³ Benzol in Gegenwart von wenig Benzolsulfosäure acetalisiert. Dauer 6 Stunden. Erhalten 27,2 g reiner Ketalster XV und 16,7 g Gemisch XV und XIII. Analysenfraktion von XV: Sdp._{0,08} 75°; d₄¹⁹ = 1,0268; n_D¹⁹ = 1,4581; M_D ber. für C₁₃H₂₂O₄ $\overline{1}$ 64,50; gef. 64,40.

3,595 mg Subst. gaben 8,512 mg CO₂ und 2,892 mg H₂O
C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15% Gef. C 64,62 H 9,00%

Reduktion von Ketalster XV. 37,5 g Ketalster XV gaben bei der Reduktion nach *Bouveault-Blanc* (29 g Na, 440 cm³ Äthanol) und Zusatz von 5 g Äthylformiat) 25,15 g (81%) Ketalalkohol XVI vom Sdp.₁₃ 133—136°. Analysenfraktion: Sdp.₁₃ 135°; d₄¹⁶ = 1,0290; n_D¹⁶ = 1,4745; M_D ber. für C₁₁H₂₀O₃ $\overline{1}$ 55,14; gef. 54,72.

3,558 mg Subst. gaben 8,616 mg CO₂ und 3,211 mg H₂O
C₁₁H₂₀O₃ Ber. C 65,97 H 10,07% Gef. C 66,09 H 10,10%

Ketoalkohol XVII. 47,8 g Ketalalkohol XVI wurden mit 500 cm³ abs. Aceton in Gegenwart von 100 mg Benzolsulfosäure 1 Stunde am Wasserbad erhitzt und nach der Aufarbeitung 35,5 (95%) Ketoalkohol XVII gewonnen. Sdp.₁₃ 123—124°; d₄¹⁶ = 0,9676; n_D¹⁶ = 1,4680; M_D ber. für C₉H₁₆O₂ $\overline{1}$ 44,83; gef. 44,87.

3,816 mg Subst. gaben 9,650 mg CO₂ und 3,482 mg H₂O
C₉H₁₆O₂ Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,01 H 10,21%

Allophanat: Smp. 151° (4mal aus CH₃OH—H₂O).

3,302 mg Subst. gaben 6,602 mg CO₂ und 2,227 mg H₂O
C₁₁H₁₈O₄N₂ Ber. C 54,53 H 7,49% Gef. C 54,56 H 7,55%

Umsetzung des Ketoalkohols XVII mit CH₃MgJ zum Glykol XVIII.

Aus 13,0 g Ketoalkohol XVII gewann man bei der Umsetzung mit einer *Grignard*'-schen Lösung aus 29,5 g CH₃J und 5,1 g Mg 10,5 g (73%) dickflüssiges Glykol XVIII vom Sdp._{0,1} 92—93°; d₄¹⁹ = 0,9490; n_D¹⁹ = 1,4706; M_D ber. für C₁₀H₂₀O₂ $\overline{1}$ 50,96; gef. 50,70.

3,552 mg Subst. gaben 9,084 mg CO₂ und 3,696 mg H₂O
C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. 69,79 H 11,65%

Diacetat. 10,48 g Glykol XVIII lieferten bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin neben 1 g Vorlauf 12,3 g Diacetat vom Sdp.₁₁ 140—145°.

3,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(2,6) (IV).

Pyrolyse des Diacetats von XVIII. Einmalige Pyrolyse von 12,3 g Diacetat bei 250—280° Badtemperatur ergab unter Abspaltung von Essigsäure: 1. 4,7 g Acetat von Alkohol IV, Sdp.₁₄ 100—110°; 2. 5,3 g Nachlauf 110—145°. Fraktion 2 wurde einer zweiten Pyrolyse unterworfen, wobei eine weitere Menge Monoacetat gewonnen wurde. Analysenfraktion Monoacetat: Sdp.₁₃ 103°; d₄¹⁷ = 0,9167; n_D¹⁷ = 1,4580; M_D ber. für C₁₂H₂₀O₂ $\overline{2}$ 58,35; gef. 58,44.

4,009 mg Subst. gaben 10,790 mg CO₂ und 3,672 mg H₂O
C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,42 H 10,27 Gef. C 73,45 H 10,25%

Verseifung des Monoacetats. 2,46 g Monoacetat ergaben bei der Verseifung mit 10-proz. methanolischer KOH durch 1stündiges Kochen 1,59 g (89%) Alkohol IV. Sdp.₁₂ 93°; $d_4^{17} = 0,8852$; $n_D^{17} = 1,4722$; M_D ber. für $C_{10}H_{18}O$ $\sqrt{2}$ 48,97; gef. 48,81.

Allophanat: Smp. 123° (4mal aus Benzol).

3,757 mg Subst. gaben 8,268 mg CO₂ und 2,831 mg H₂O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$ Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,06 H 8,43%

Hydrierung. 0,90 g Alkohol IV wurden in 4 cm³ Eisessig in Gegenwart von 25 mg PtO₂ hydriert. Aufnahme 2 Mol H₂. Beständig gegen C(NO₂)₄. Sdp.₁₄ 97–98°. $d_4^{20} = 0,8410$; $n_D^{20} = 1,4367$.

Allophanat: Smp. 125° (aus Benzol).

3,670 mg Subst. gaben 7,920 mg CO₂ und 3,213 mg H₂O

$C_{12}H_{24}O_3N_2$ Ber. C 58,99 H 9,90% Gef. C 58,89 H 9,79%

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

Zusammenfassung.

Das Lavandulol vom m-Cymoltyp wurde nach dem früher bei der Synthese des Lavandulols vom p-Cymoltyp von *Schinz & Schäppi* angegebenen Prinzip hergestellt. Das zu diesem Zwecke benötigte 1-Brom-2-methyl-buten-(2) wurde nach 4 verschiedenen Methoden gewonnen.

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

184. Synthese von 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) und Umlagerung desselben in Geraniol

von K. Brack¹⁾ und H. Schinz.

(11. VI. 51.)

In früheren Publikationen haben wir die Synthesen einiger Monoterpenalkohole mit „unregelmässigem“ Isoprenengerüst beschrieben, nämlich des Lavandulols²⁾, des Geraniols vom m-Cymoltypus³⁾ und des Lavandulols vom m-Cymoltypus⁴⁾. Wir haben nun einen weitem isomeren Alkohol mit unregelmässiger Di-isopren-Kette, das 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) (I) hergestellt. Nach einer früher angegebenen Einteilung der theoretisch möglichen Di-isopren-Verknüpfungen gehört diese Verbindung zur Klasse B II⁵⁾.

¹⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Diss. K. Brack.

²⁾ H. Schinz & G. Schäppi, *Helv.* **30**, 1483 (1947).

³⁾ H. Schinz & H. L. Simon, *Helv.* **28**, 774 (1945).

⁴⁾ A. Lauchenauer & H. Schinz, *Helv.* **34**, 1514 (1951).

⁵⁾ H. Schinz & J. P. Bourquin, *Helv.* **25**, 1591 (1942).