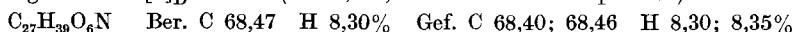


kristallisierte. Das Analysenpräparat schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Feinsprit bei 260–261° und wurde zur Analyse zuerst bei 140° und dann bei 170–180° im Hochvakuum getrocknet. $[\alpha]_D = +19^\circ$ ($c = 0,896$, in Chloroform-Feinsprit 1:1).



UV.-Absorptionsspektren Fig. 3: in Feinsprit, Kurve 1; in 0,01-n. alkoholischer NaOH, Kurve 2; in alkoholischer HCl, Kurve 3. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 4.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt. Die mit dem *Baird „double beam“-Spektrographen* aufgenommenen IR.-Absorptionsspektren in der vorliegenden sowie in der 5., 6., und 7. Mitteilung dieser Reihe, verdanken wir Hrn. *A. Hübscher*.

Zusammenfassung.

Durch Oxydation des Veratrum-Ester-Alkaloids Cevadin, $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_9\text{N}$, mit Chromsäure entsteht eine Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{O}_7\text{N}$, in der auf Grund ihrer UV.- und IR.-Absorptionsspektren sowie ihres chemischen Verhaltens eine 7-Oxy-indanon-(1)-Teilstruktur (VII) vorliegt. Dieser Befund bildet eine wichtige Stütze für die Formulierung der Ringe C und D in Cevadin (XIII) und verwandten Alkaloiden.

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

28. Über die cis,trans-isomeren Decen-(3)-one-(2) und Hepten-(3)-one-(2)

von V. Theus¹⁾, W. Surber²⁾, L. Colombi³⁾ und H. Schinz.

(14. XII. 54.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche, deren Beginn bis ins Jahr 1947 zurückreicht, waren durch die Frage nach der sterischen Form in der Seitenkette der Jonone und Ironone angeregt worden⁴⁾. Es schien uns angezeigt, vorerst die Eigenschaften von einfach gebauten, cis,trans-isomeren α,β -ungesättigten Methylketonen zu vergleichen. Da die Literatur darüber spärlich ist⁵⁾ und die betreffenden

¹⁾ Diss. ETH., Zürich, erscheint demnächst.

²⁾ Diss. ETH., Zürich, 1953.

³⁾ Diss. ETH., Zürich, 1949.

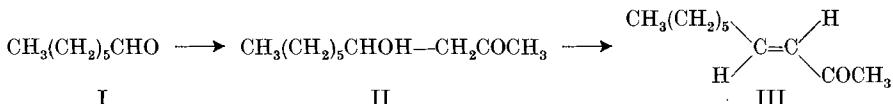
⁴⁾ Für das β -Jonon schien nach *E. A. Braude & Mitarb.*, J. chem. Soc. 1949, 1890, die trans-Form festzustehen; vgl. auch eine inzwischen erfolgte Bestätigung dieser Ansicht durch *Y. R. Naves & J. Lecomte*, Bull. Soc. chim. France 1953, 112. Kürzlich zeigten *P. de Tribolet & H. Schinz*, Helv. 37, 2184 (1954), dass auch das α -Ionon, entgegen der Annahme von *Y. R. Naves & P. Bachmann*, Helv. 26, 2157 (1943); 30, 2222 (1947), trans-Form besitzt.

⁵⁾ *E. N. Eccot & R. P. Linstead*, J. chem. Soc. 132, 905 (1930); *R. Heilmann*, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1064 (1937).

Angaben teilweise Widersprüche enthalten, stellten wir eis- und trans-Decen-(3)-on-(2) sowie cis- und trans-Hepten-(3)-on-(2) her. Das erste dieser beiden Ketone wählten wir deshalb, weil seine Darstellung – sowohl in der eis- als auch in der trans-Form – verhältnismässig einfach ist, das zweite, weil dessen beide stereoisomeren Formen in der Literatur bereits erwähnt sind, eine Überprüfung der Angaben jedoch nötig schien. Ferner bereiteten wir auch die den beiden stereoisomeren Decenonen entsprechenden sekundären Alkohole, das cis- und das trans-Decen-(3)-ol-(2).

Decen-(3)-on-(2).

Trans-Form. Bei der Kondensation von Önanthaldehyd (I) mit Aceton in Gegenwart von wässrigem Alkali, welche von verschiedenen Autoren¹⁾ beschrieben wird, bildet sich zu ungefähr gleichen Teilen Decanol-(4)-on-(2) (II) und Decen-(3)-on-(2) (Önanthyliden-aceton), welches, wie wir jetzt wissen, die trans-Form III darstellt.



Das von uns erhaltene Keton zeigte: Sdp. 101–102°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8468$; $n_D^{20} = 1,4493$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 147,92; gef. 48,89; $\text{EM}_D = +0,97^2$). Das UV.-Spektrum weist ein Maximum auf bei 224 m μ , $\log \varepsilon = 4,16$.

Das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 1) zeigt eine breite $\delta(\text{CH})$ -Bande bei 975 cm $^{-1}$ und eine schmälere, aber ebenfalls starke $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 1634 cm $^{-1}$. Die CH_3CO -Bande erscheint bei 1175 cm $^{-1}$, die $\nu(\text{CO})$ -Bande dreistufig um 1700 cm $^{-1}$.

Mit Semicarbazid-acetat in methanolischer Lösung erhielt man ein Semicarbazone vom Smp. 118–119°³⁾; $\lambda_{\max} = 262$ m μ , $\log \varepsilon = 4,45$. Da das Maximum der Absorption gegenüber dem des freien Ketons stark nach der Seite der grösseren Wellenlängen verschoben

¹⁾ H. Rupe & E. Hinterlach, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 4767 (1907); H. Rupe & E. Willi, Helv. **15**, 845 (1932); K. Murakami, Chem. Zbl. **1930**, I, 2384; V. J. Esafov, Chem. Abstr. **1950**, 5795.

²⁾ Die Daten stimmen mit denjenigen von Esafov überein: Sdp. 109–110°/22 mm; $d_4^{20} = 0,8473$; $n_D^{20} = 1,4480$. Rupe & Willi finden Sdp. 105°/10 mm; d und n_D wurden von diesen Autoren nicht bestimmt.

³⁾ Rupe & Hinterlach beschreiben dagegen ein Derivat vom Smp. 156–157°, Rupe & Willi ein solches vom Smp. 172°; diese Produkte werden auf Grund der Analyse als Semicarbazid-Semicarbozone angesprochen. Die Weise, in der sie isoliert und gereinigt wurden, scheint uns aber nicht einwandfrei, und wir glauben, dass hier keine einheitlichen Verbindungen, sondern evtl. Gemische von gewöhnlichen Semicarbozonen und Reagens vorliegen. Murakami findet Smp. 110–111°. Hier dürfte es sich um das Semicarbozon des Oxyketons handeln, da als Sdp. der Carbonylverbindung 136,5–137°/15 mm angegeben wird. Esafov gibt keine Derivate an.

ist, liegt ein normales Semicarbazon und nicht etwa ein Pyrazolin vor¹⁾.

Mit Phenylsemicarbazid in siedendem Methanol erhielt man ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 87°, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer methanolischer Lösung ein Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 76,5 bis 77°.

Das höher siedende Decanol-(4)-on-(2) (II) gab ein Semicarbazon vom Smp. 112,5–113°; mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer methanolischer Lösung bildete sich unter Wasserabspaltung das Derivat des Decenons III vom Smp. 76,5–77°. Das Oxyketon wurde durch Erhitzen mit konz. Phosphorsäure auf 170° zum α,β-ungesättigten Keton dehydratisiert. Wir fanden diese Methode präparativ vorteilhafter als das Verfahren mit Jod, wie es von andern Autoren²⁾ angewandt wurde.

Wir führten die Kondensation von Önanthaldehyd mit Aceton auch mit Hilfe von Piperidin-acetat in überschüssigem Eisessig durch³⁾. Das erhaltene Decenon stimmte nach Daten und Derivaten mit dem in alkalischem Milieu erhaltenen Produkt überein. Der Verfahren ist aber weniger günstig, und die Ausbeute schlechter. Decanolon bildet sich nicht nach dieser Methode.

Ein weiterer Versuch mit trockenem Chlorwasserstoff ergab überhaupt kein Önanthyliden-aceton, sondern bewirkte ausschliesslich Kondensation von zwei Molekülen Önanthaldehyd. Das entstandene 2-Pentyl-nonen-(2)-al (IV), dessen sterische Form unbestimmt ist, wurde durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 128° charakterisiert.

Schliesslich sei noch eine etwas kompliziertere, von uns ebenfalls ausprobierte Methode erwähnt, die zwar zur Gewinnung des Decenons III keinen praktischen Wert besitzt, jedoch eventuell für gewisse Fälle von Nutzen sein könnte, bei denen der übliche Weg nicht gangbar ist: das Äthylenketal von Monobromaceton wurde in die Magnesiumverbindung V übergeführt und diese mit Önanthaldehyd umgesetzt⁴⁾; das Reaktionsprodukt unterwarf man nach Destillation über etwas Jod, der Hydrolyse mit methanolischer Salzsäure. Wahrscheinlich liegt bereits das Ketal VII, auf alle Fälle aber das freie Decenon, da es mit Mineralsäure in Berührung war, in der trans-

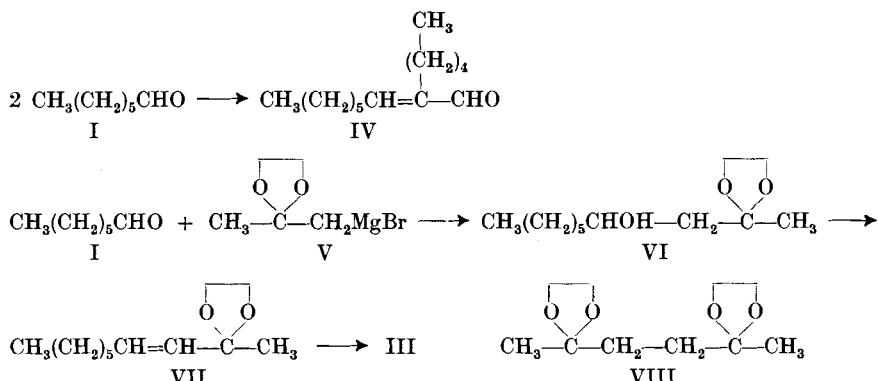
¹⁾ K. Dimroth, Ber. deutsch. chem. Ges. **81**, 242 (1948).

²⁾ Rupe & Willi, I. c.; Esafov, I. c.

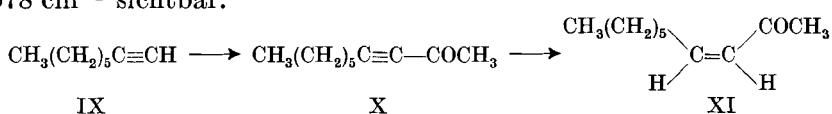
³⁾ V. J. Esafov, J. F. Vladimirtsev, M. S. Kassikhina, Z. S. Lisina, Z. S. Pronina & J. J. Raikhev, Chem. Abstr. **1945**, 918.

⁴⁾ J. F. Arens & D. A. van Dorp, Rec. trav. chim. Pays-Bas **65**, 729 (1946) beschrieben die Umsetzung von Bromaceton-ketal bzw. der entsprechenden Mg-Verbindung mit Benzaldehyd. Mit aliphatischen Aldehyden wurde die Reaktion anscheinend bisher nicht ausgeführt. Nach diesen Autoren bildet Monobromaceton-ketal mit Mg eigentlich nicht Verbindung V, sondern $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr})\text{CH}_3$

Form vor. Die Methode hat den Nachteil, dass die Ausführung der *Grignard'schen* Reaktion heikel ist. Als Nebenprodukt wurde das Bis-ketal VIII des Acetonylacetons vom Smp. 58° isoliert, das sich durch *Wurtz'sche* Reaktion gebildet hatte.



Cis-Form. Octin-(1) (IX), hergestellt aus n-Hexylbromid und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak¹⁾, wurde mit Äthylmagnesiumbromid in die *Grignard'sche* Verbindung übergeführt. Diese gab bei der Umsetzung mit Acetanhydrid bei -60° Decin-(3)-on-(2) (X). Nach *M. S. Newman & W. T. Booth*²⁾ entsteht aus 1 Mol *Grignard*-Verbindung und 1 Mol Acetanhydrid ein metallorganischer Komplex, dessen thermische Stabilität und geringe Löslichkeit eine weitere, zu tertiärem Carbinol führende Reaktion verhindern. Das Acetylenketon X wurde durch das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 51° und das Semicarbazone vom Smp. 78-79° charakterisiert. Im IR-Spektrum von X (vgl. Fig. 3) tritt eine starke Acetylenbande bei 2170 cm⁻¹ auf. Die CH₃CO-Bande ist bei 1230-1240 cm⁻¹, die ν(CO)-Bande bei 1678 cm⁻¹ sichtbar.



Durch partielle Hydrierung des Decin-(3)-ons-(2) (X) in Feinspritlösung und in Gegenwart eines 2,5-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators wurde das *cis*-Decen-(3)-on-(2) (XI) erhalten. Zum Gelingen dieser Reaktion ist Anwendung einer genügend grossen Katalysatormenge (ca. 20% vom Gewicht der Substanz) unerlässlich, da der Verlauf sonst zu langsam ist, wobei teilweise oder vollständige Umlagerung der *cis*- zur *trans*-Verbindung stattfindet. Aus

¹⁾ *T. H. Vaughn, G. F. Vogt, R. R. Hennion & J. A. Niewland*, J. org. Chemistry **2**, 1 (1937); *K. N. Campbell & L. T. Eby*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2683 (1941); *K. N. Campbell & B. K. Campbell*, Org. Synth. **30**, 15 (1950).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 154 (1945).

diesem Grunde ist auch der zu schwach wirkende Palladium-Bleicalciumcarbonat-Katalysator von *H. Lindlar*¹⁾ unbrauchbar.

Das cis-Keton wies folgende Daten auf: Sdp. 85–87°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8397$; $n_D^{20} = 1,4432$; M_D ber. für $C_{10}H_{18}O$ | 47,92; gef. 48,72; $EM_D = + 0,80$. Im UV.-Spektrum tritt das Maximum bei 228 m μ , $\log \epsilon = 3,94$ auf²⁾; Infexion bei 228 m μ , $\log \epsilon = 2,34$.

Das IR.-Spektrum zeigt eine $\delta(CH)$ -Bande bei 968 cm $^{-1}$ und eine $\nu(CC)$ -Bande bei 1623 cm $^{-1}$, beide schwächer als die entsprechenden Banden des trans-Ketons (975, 1634 cm $^{-1}$). Eine neu auftretende Bande bei 660 cm $^{-1}$ darf wohl ebenfalls als $\delta(CH)$ -Bande gedeutet werden³⁾. Das Acetylenketon (Fig. 3) besitzt zwar an dieser Stelle auch eine Absorption. Da beim cis-Decenon aber die typische Acetylenbande bei 2170 cm $^{-1}$ fehlt, ist es frei von Acetylenketon. Die CH_3CO -Bande erscheint auch hier, aber mit stärkerer Intensität bei 1175 cm $^{-1}$, die $\nu(CO)$ -Bande ebenfalls dreistufig in der Gegend von 1700 cm $^{-1}$. Zwei weitere Banden, über deren genauere Bedeutung nichts sicheres gesagt werden kann, erscheinen im Spektrum des cis-Ketons mit auffallend veränderter Intensität gegenüber denjenigen des trans-Ketons: eine Bande bei 1257 cm $^{-1}$ ist beim cis-Keton schwächer und eine bei 725–740 cm $^{-1}$ stärker als beim trans-Keton. Da wir beim cis- und trans-Heptenon (vgl. weiter unten) analoge Beobachtungen machten, könnte hier eine typische Regelmässigkeit vorliegen.

Das cis-Decen-(3)-on-(2) lieferte mit der gebräuchlichen Semicarbazidacetat-Lösung das gleiche Derivat vom Smp. 118–119° wie das trans-Keton. Ebenso entstand mit schwach salzsaurer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol das Derivat des trans-Ketons, vom Smp. 76,5–77°. Es hatte also in beiden Fällen unter der Einwirkung der Säure Isomerisierung der cis- in die trans-Verbindung stattgefunden.

Dagegen konnte mit freiem Semicarbazid in wässrigem Methanol das bei 103° schmelzende Semicarbazone des cis-Ketons erhalten werden. Es ist viel leichter löslich als das Derivat der trans-Verbindung, und seine Reinigung verursacht einige Mühe. Nach dem UV.-Spektrum ($\lambda_{\max} = 261$ m μ , $\log \epsilon = 4,25$) lag auch hier ein normales Semicarbazone und kein Pyrazolin vor. Eine Mischung gleicher Teile der Semicarbazone von cis- und trans-Keton schmolz bei 110–111°.

Beim Kochen des cis-Ketons mit methanolischer Phenylsemicarbazidlösung erhielt man ein sehr schwer lösliches, kristallisiertes Derivat, das nach Reinigung bei 162–163° schmolz. Die Elementar-

¹⁾ Helv. **35**, 446 (1952).

²⁾ *F. Korte*, Angew. Chem. **63**, 370 (1951) wies darauf hin, dass die Intensität der Absorptionsbanden im UV. bei den cis-Verbindungen in der Regel niedriger sind als bei den trans-Verbindungen.

³⁾ *D. Barnard, L. Bateman, A. J. Harding, H. P. Koch, N. Sheppard & G. B. B. M. Sutherland*, J. chem. Soc. **1950**, 915, beobachteten bei den trans-Äthylenen im Gebiet von 965 cm $^{-1}$ und bei den entsprechenden cis-Verbindungen bei 690 cm $^{-1}$ starke Banden.

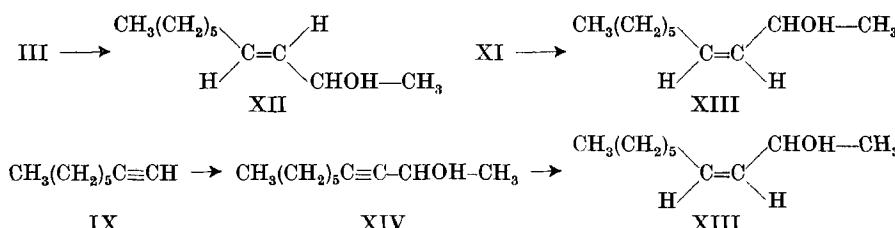
analyse spricht eindeutig für das Vorliegen eines Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazons der Bruttoformel $C_{24}H_{34}O_2N_6$. Es waren also zwei Mol Phenylsemicarbazid in Reaktion getreten: das eine hatte sich unter Wasserabspaltung mit der CO-Gruppe der Carbonylverbindung kondensiert, das andere sich an die Doppelbindung angelagert.

Im Gegensatz zum normalen Phenylsemicarbazon des trans-Ketons ist das neue Derivat des cis-Ketons in Äther ganz unlöslich.

Gegen Alkalien erwies sich das cis-Decenon als recht beständig: nach 20ständigem Schütteln einer 5-proz. ätherischen Lösung mit wässriger 10-proz. Sodalösung und sogar mit 2-n. Natronlauge waren Sdp., Dichte und Refraktion unverändert.

Decen-(3)-ol-(2). Trans-Decen-(3)-ol-(2) (XII) wurde durch Reduktion von trans-Decen-(3)-on-(2) (III) mit $LiAlH_4$ in Äther hergestellt. Das Produkt zeigte Sdp. $100 - 102^\circ/11$ mm. Das Allophanat schmolz bei $109 - 109,5^\circ$.

Den entsprechenden cis-Alkohol (XIII) gewann man auf zwei Arten: a) durch Reduktion des cis-Ketons XI mit $LiAlH_4$; b) durch Umsetzen der Grignard'schen Verbindung von Octin-(1) (IX) mit Acetaldehyd und partielle Hydrierung des erhaltenen sekundären Acetylenkarbinols XIV in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat.



Beide Methoden gaben das gleiche Produkt vom Sdp. $96 - 97^\circ/11$ mm. Die Allophanate schmolzen bei $101 - 102^\circ$. Misch-Smp. der Allophanate von cis- und trans-Alkohol: $96 - 97^\circ$.

Bei den stereoisomeren Alkoholen ist der Sdp.-Unterschied also viel geringer als bei den entsprechenden Ketonen (5° gegenüber 15°).

Beim Kochen des cis-Decenols XIII am Rückfluss während 45 Min. mit 10-proz. Salzsäure konnte keine Umlagerung beobachtet werden. Der Alkohol ergab nach dieser Behandlung wieder das Allophanat vom Smp. $101 - 102^\circ$. Die cis- $\Delta^{\gamma,\beta}$ -Alkohole sind also unvergleichlich viel beständiger als die cis- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Ketone.

Da die Ausbeute bei der Herstellung des Decin-(3)-ons-(2) (X) nur 22 %, beim Decin-(3)-ol-(2) aber 52 % betrug, versuchte man noch, das letztere der beiden Produkte durch Oxydation mit Mangandioxyd in Petroläther¹⁾ in das erstere überzuführen. Diese Operation lieferte jedoch nur 3 % Ausbeute.

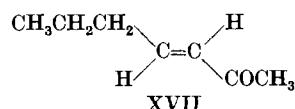
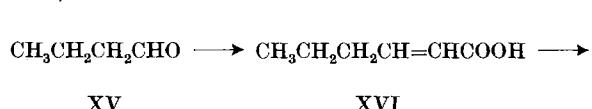
¹⁾ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, J. chem. Soc. 1952, 1096.

Hepten-(3)-on-(2).

*E. N. Eccot & R. P. Linstead*¹⁾ erhielten bei der Kondensation von Butyraldehyd mit Aceton in Gegenwart von 15-proz. Soda-lösung in der Wärme ein Kondensationsprodukt, dessen Semicarbazon bei 152° schmolz und das sie für das cis-Hepten-(3)-on-(2) (XX) hielten. Durch Spaltung des Semicarbazons mit Oxalsäurelösung glaubten sie die Verbindung rein erhalten zu haben. Aus Heptanol-(4)-on-(2), welches durch Kondensation von Butyraldehyd und Aceton bei 5–10° entstand, gewannen sie bei der Wasserabspaltung mit Jod, Acetanhydrid oder Oxalsäure ein isomeres Hepten-(3)-on-(2), das ein Semicarbazon vom Smp. 124° lieferte und dem sie trans-Form (XVII) zuschrieben. Dieses trans-Keton siedete 8° tiefer als das vermeintliche cis-Keton. Das trans-Keton wurde später auch von *H. E. Smith, B. Chese & R. Rhods*²⁾ hergestellt und das gleiche Semicarbazon erhalten. Diese Autoren beschrieben ferner ein 2,4-Dinitrophenylhydra-zon vom Smp. 125–126°. Schliesslich hat auch *V. J. Esafov*³⁾ das Keton auf gleiche Art hergestellt, aber keine Derivate davon beschrieben.

Wir haben cis- und trans-Hepten-(3)-on-(2) auf anderm Weg gewonnen. Unser trans-Keton stimmt nach Daten und Derivaten mit demjenigen der genannten Autoren überein, das cis-Keton zeigte dagegen ganz andere Eigenschaften als das Präparat von Eccot & Linstead.

Trans-Form. Die Kondensation von Butyraldehyd (XV) mit Aceton führt nach unsrern Erfahrungen nicht zu analysenreinem Butyliden-aceton, da die gleichzeitig entstehenden Selbstkondensationsprodukte aus zwei Mol Butyraldehyd sowie aus zwei Mol Aceton durch Destillation sich nicht gut abtrennen lassen. Deshalb wählten wir zur Gewinnung von trans-Hepten-(3)-on-(2) (XVII) einen andern Weg. Butyraldehyd (XV) wurde mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin zu Hexen-(2)-säure (XVI) kondensiert⁴⁾. Um geringe Mengen von Hexanol-(3)-säure zu dehydratisieren, erhitzte man das Produkt mit konz. Phosphorsäure und einer Spur Kupferpulver auf 160–170°. Die reine Hexen-(2)-säure zeigte Sdp. 111–113°/11 mm und Smp. 32–33°. Das UV.-Spektrum wies bei 220 m μ (Endabsorption) $\log \epsilon = 3.83$ auf.



¹⁾ J. chem. Soc. **32**, 905 (1930).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **66**, 1547 (1944).

³⁾ Chem. Abstr. 1950, 5795.

⁴⁾ S. E. Boxer & R. P. Linstead, J. chem. Soc. 1931, 740.

Die Hexen-(2)-säure (XVI), für die trans-Form wahrscheinlich aber nicht sicher ist, wurde mit Lithium-methyl¹⁾ in absolutem Äther ins Methylketon übergeführt. Dieses zeigte Sdp. 51–52°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8496$; $n_D^{20} = 1,4436$; RM_D ber. für $C_7H_{12}O$ | \bar{l} | 34,07; gef. 35,04; $EM_D = +0,97^2)$. Im UV.-Spektrum tritt das Maximum bei 222 m μ , $\log \varepsilon = 4,09$ auf. Das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 4) ist demjenigen des trans-Decen-(3)-ons-(2) (III) weitgehend analog.

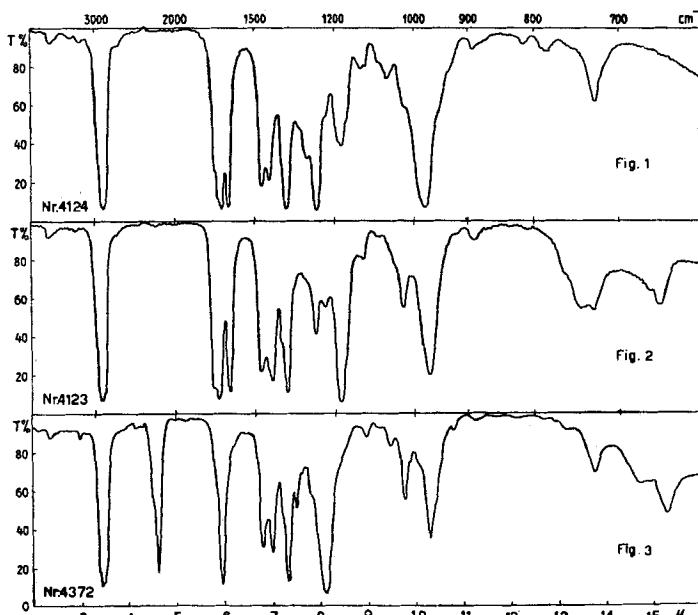


Fig. 1: trans-Decen-(3)-on-(2) (III), Sdp. 101–102°/11 mm: $\delta(\text{CH})$ 975 (sehr stark); $\nu(\text{CC})$ 1634; $\nu(\text{CO})$ 1715 sh, 1695 sh, 1675; CH_3CO 1175; weitere charakteristische Banden: 1257; 725 cm⁻¹.

Fig. 2: cis-Decen-(3)-on-(2) (XI), Sdp. 85–87°/11 mm: $\delta(\text{CH})$ 968; $\nu(\text{CC})$ 1623 (beide schwächer als bei trans); $\delta(\text{CH})$ 660 (neu); $\nu(\text{CO})$ 1718 sh, 1709 sh, 1692; CH_3CO 1175 cm⁻¹ (stärker als bei trans); weitere Banden: 1257 (schwächer als bei trans); 725–740 cm⁻¹ (stärker als bei trans).

Fig. 3: Decin-(3)-on-(2) (X), Sdp. 95–98°: $\nu(\text{CC})$ (Acetylen) 2170; $\nu(\text{CO})$ 1678; CH_3CO 1230–1240 cm⁻¹.

Das Semicarbazon schmolz bei 122,5–123°; $\lambda_{\max} = 260$ m μ , $\log \varepsilon = 4,50$. Das Phenylsemicarbazon zeigte Smp. 124°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazone Smp. 124,5–125°.

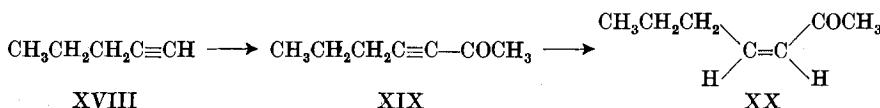
¹⁾ J. F. Arens & A. van Dorp, Rec. trav. chim. Pays-Bas **65**, 340 (1946); C. Tegnér, Acta chem. scand. **6**, 782 (1952).

²⁾ Eccot & Linstead, l. c., geben für ihr trans-Heptenon folgende Daten an: Sdp. 62°/15 mm; $d_4^{20} = 0,8445$; $n_D^{20} = 1,4430$; Esafov, l. c., findet Sdp. 163–165°/740 mm; $d_4^{20} = 0,8520$; $n_D^{20} = 1,4424$.

Aus Sdp. (Vergleich mit dem weiter unten beschriebenen cis-Isomeren), Derivaten und IR.-Spektrum (vgl. Fig. 4) folgt, dass das trans-Keton vorliegt.

Cis-Form. Das cis-Hepten-(3)-on-(2) (XX) wurde analog dem cis-Decen-(3)-on-(2) (XI) hergestellt. Die Grignard-Verbindung von Pentin-(1) (XVIII) (aus Propylbromid und Natriumacetylid gewonnen) gab bei der Umsetzung mit Acetanhydrid Hepten-(3)-on-(2) (XIX), zu dessen Reinigung längeres Schütteln mit Natriumhydrogen-carbonatlösung nötig war (Entfernung von Resten Acetanhydrid). IR.-Spektrum vgl. Fig. 6. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 95–95,5°, das Semicarbazone bei 120°.

Die partielle Hydrierung des Acetylenketons XIX unter Verwendung von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in Pentan ergab cis-Hepten-(3)-on-(2) (XX). Wie bei der Herstellung des cis-Decenons ist auch hier rasche Hydrierung nötig, da sonst Umlagerung zum trans-Keton stattfindet. Das cis-Heptenon zeigte: Sdp. 35°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8440$; $n_D^{20} = 1,4325$; M_D ber. für $C_7H_{12}O$ 113,07; gef. 114,52; $\text{EM}_D = +0,45^1$). Im UV.-Spektrum tritt das Maximum bei 226 m μ , $\log \epsilon = 3,83$, auf. Das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 5) zeigt gegenüber demjenigen des trans-Heptenons ähnliche Unterschiede, wie sie bei den stereoisomeren Decenonen beobachtet wurden.



Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer methanolischer Lösung wurde das Derivat des trans-Ketons vom Smp. 124,5–125° erhalten. Durch Erwärmen am Rückfluss mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid (freie Base) bildete sich ein Semicarbazone, das nach Reinigung den Smp. 107,5–108,5° aufwies und das Derivat des cis-Ketons darstellte; $\lambda_{\max} = 260$ m μ , $\log \epsilon = 4,40$. Misch-Smp. mit dem Semicarbazone des trans-Ketons (Smp. 122,5–123°): 116 bis 117°. Mit Phenylsemicarbazid in siedender methanolischer Lösung gewann man das schwerlösliche Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazone vom Smp. 211°.

Die Eigenschaften unseres cis-Heptenons stehen in starker Diskrepanz zu denen des Präparates von Eccot & Linstead. Es kann sich bei letzterem schon deshalb nicht um das cis-Hepten-(3)-on-(2) handeln, weil bei der Spaltung des Semicarbazons mit Oxalsäure auf jeden Fall Isomerisierung zum trans-Keton stattgefunden hätte. Es ist anzunehmen, dass diese Forscher eine andere isomere Verbindung, wahrscheinlich mit anderer Lage der Doppelbindung, isoliert hatten.

¹⁾ Eccot & Linstead, I. c., fanden für ihr vermeintliches cis-Präparat Sdp. 70°/15 mm; $d_4^{20} = 0,8555$; $n_D^{20} = 1,4505$.

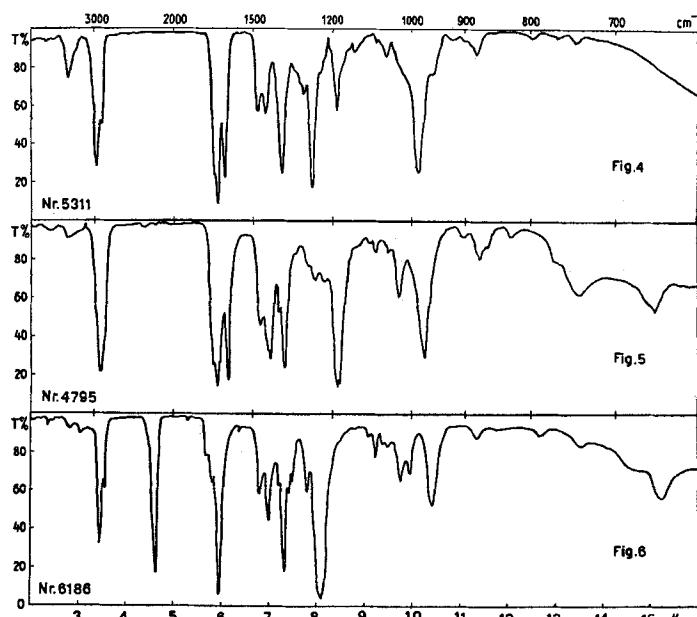


Fig. 4: trans-Hepten-(3)-on-(2) (XVII), Sdp. 51—52°/11 mm: $\delta(\text{CH})$ 977 (sehr stark); $\nu(\text{CC})$ 1631; $\nu(\text{CO})$ 1695 sh, 1678; CH_3CO 1180; weitere charakteristische Banden: 1255; 740 cm^{-1} (sehr schwach).

Fig. 5: cis-Hepten-(3)-on-(2) (XX), Sdp. 35°/11 mm: $\delta(\text{CH})$ 975; $\nu(\text{CC})$ 1623 (beide schwächer als bei trans); $\delta(\text{CH})$ 662 (neu); $\nu(\text{CO})$ 1715 sh, 1692, 1678 sh; CH_3CO 1180 (stärker als bei trans); weitere Banden: 1255 (schwächer als bei trans); 1740 cm^{-1} (stärker als bei trans).

Fig. 6: Heptin-(3)-on-(2) (XIX), Sdp. 49—49,5°/11 mm: $\nu(\text{CC})$ (Acetylen) 2170; $\nu(\text{CO})$ 1675; CH_3CO 1240 cm^{-1} .

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

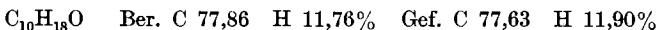
Experimenteller Teil¹⁾.

Kondensation von Önanthaldehyd und Aceton in alkalischem Milieu zu trans-Decen-(3)-on-(2) (III). Die Kondensation von Önanthaldehyd und Aceton wurde nach *Rupe & Willi*²⁾ ausgeführt, bei der Aufarbeitung wurde jedoch etwas anders vorgegangen. Nach 24ständigem Schütteln des Ansatzes (11,4 g Önanthaldehyd, 23 g Aceton und 91 cm³ 3-proz. wässrige NaOH) wurde die obere Schicht abgetrennt, durch Absaugen am Vakuum gelöstes Aceton entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung getrocknet. Man erhielt 12,5 g eines Produktes vom Sdp. 95—135°/12 mm, das aus einem Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Önanthyliden-aceton (III) und Decanol-(4)-on-(2) (II) bestand. Nach längerem Stehen bei —10° war ein grosser Teil des Oxyketons II (31% des Gesamtproduktes) auskristallisiert und wurde abfiltriert. Das Filtrat schüttelte man nach *Rupe & Willi* mit konz. Natriumhydrogensulfit-Lösung, mit der das Oxyketon leicht in Reaktion tritt; auf diese Weise konnte eine weitere Menge der Verbindung II entfernt werden. Das Önanthyliden-aceton, welches mit

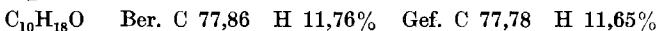
¹⁾ Smp. in einem Kupferblock bestimmt; Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

²⁾ Helv. 15, 845 (1932).

NaHSO_3 nicht reagierte, aber immer noch etwas Oxyketon enthielt, wurde durch zweimalige fraktionierte Destillation (*Vigreux-Kolben*) gereinigt und zeigte dann: Sdp. 101 bis $103^\circ/12 \text{ mm}$; $d_4^{16,5} = 0,8508$; $n_D^{16,5} = 1,4541$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ \bar{I} 47,92; gef. 49,10; $\text{EM}_D = +1,18$.

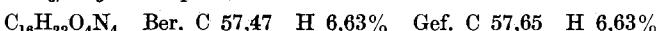


Nach 4 Jahren war das Produkt nicht verändert und zeigte nach sorgfältiger Destillation: Sdp. $101-102^\circ/11 \text{ mm}$; $d_4^{20} = 0,8468$; $n_D^{20} = 1,4493$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ \bar{I} 47,92; gef. 48,89; $\text{EM}_D = +0,97$.



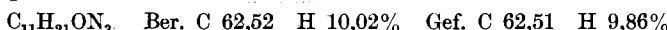
UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Mit einer salzauren methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (äquimolekulare Menge) wurde ein zuerst ölig ausfallendes Derivat erhalten, das beim Anreiben allmählich auskristallisierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ Smp. $76,5-77^\circ$.

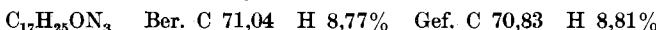


Semicarbazon: Mit einer methanolisch-wässrigen Lösung von Semicarbazid-acetat (30% Überschuss) wurde ein Derivat erhalten, das sich zum Teil nach mehrständigem Stehen in Form von farblosen Schuppen aus der Ansatzlösung ausschied. Die Hauptmenge gewann man beim Verdunsten des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstandes mit Wasser. Nach viermaligem Umkristallisieren, teils aus Benzol, teils aus Methanol, schmolz das Derivat bei $118-119^\circ$.

UV.-Spektrum siehe theor. Teil.

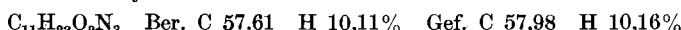


Phenylsemicarbazon: 3,08 g Decenon wurden mit 3,4 g Phenylsemicarbazid (10% Überschuss) in $10 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{OH}$ 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung zweimal mit 5-proz. HCl und darauf mehrmals mit Wasser und zuletzt mit Sodalösung ausgeschüttelt (zur Entfernung von überschüssigem Reagens). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Präparat bei 87° .



Durch direktes Umkristallisieren des aus dem Ansatz ausgefallenen Produktes (ohne Auswaschen mit HCl) erhielt man ein Präparat vom gleichen Smp., das jedoch nicht ganz analysenrein war.

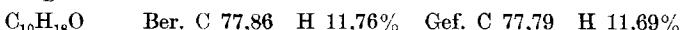
Wasserabspaltung aus Decanol-(4)-on-(2) zu trans-Decen-(3)-on-(2) (III). Das reine Oxyketon II zeigte Sdp. $128-130^\circ/12 \text{ mm}$; Smp. 18° (Schuppen). Das Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren aus CH_3OH bei $112,5-113^\circ$. Es liegt das normale Derivat des Oxyketons vor.



Das 2,4-Dinitrophenylhydrazone, auf die übliche Art mit einer salzauren methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin hergestellt, zeigte Smp. $76,5-77^\circ$. Nach Smp. und Mischprobe handelte es sich hier um das Derivat des ungesättigten Ketons II, das sich durch Wasserabspaltung aus dem Oxyketon gebildet hätte.

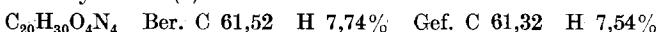
Dehydratation des Oxyketons II. Ein Gemisch von 10 g Oxyketon II, 0,35 g 84-proz. H_3PO_4 , 0,03 g Kupferpulver und 0,03 g Hydrochinon (Stabilisator) wurden in einem Destillierkolben im Ölbad erhitzt. Bei 150° (Aussentemperatur) begann sich Wasser abzuspalten. Die Operation wurde abgebrochen, als nichts mehr aus dem Kolben herausdestillierte (Temp. 170°). Rückstand und Destillat wurden zusammen in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Ätherlösung lieferte 7,05 g (79%) Önanthyliden-aceton. Das Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren bei $118-119^\circ$ und war mit dem weiter oben beschriebenen Präparat identisch..

Kondensation von Önanthol und Aceton mit Hilfe von Piperidin-acetat. Ein Gemisch von 11,4 g Önanthaldehyd (0,1 Mol) und 290 g wasserfreiem Aceton (5 Mol) wurde mit 4,0 g Piperidin (0,047 Mol) und 5,1 g Eisessig (0,085 Mol) 24 Std. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurden weitere 3,7 g Piperidin (0,043 Mol) und 3,7 g Eisessig (0,062 Mol) zugesetzt und nochmals 36 Std. erhitzt. Dann destillierte man das Aceton ab, nahm den Rückstand in Äther auf und schüttelte die Ätherlösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Der Rückstand der Ätherlösung lieferte 5,8 g Önanthyliden-aceton vom Sdp. 100–103°/12 mm, das nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P folgende Daten zeigte: Sdp. 100–102°/12 mm; $d_4^{15,5} = 0,8507$; $n_D^{15,4} = 1,4523$; $M_D = \text{ber. für } C_{10}H_{18}O \text{ } |\bar{T}| 47,92$; gef. 48,95; $\text{EM}_D = +1,03$.

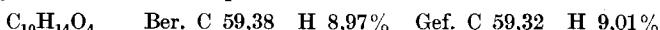


2,4-Dinitrophenylhydrazone: Smp. 76,5–77°, nicht erniedrigt beim Mischen mit dem weiter oben beschriebenen Präparat vom gleichen Smp. Semicarbazone Smp. 118–119°, ebenfalls identisch mit dem Semicarbazone des nach *Rupe* gewonnenen Ketons.

Kondensation von Önanthaldehyd zu 2-Pentyl-nonen-(2)-al (IV). Ein Gemisch von 5,1 g Önanthaldehyd und 5,8 g Aceton wurde bei 0° mit trockenem HCl gesättigt. Nach 24stündigem Stehenlassen bei 0° wurde das aus zwei Schichten bestehende Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde durch Abdampfen vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand 1 Std. mit einer Lösung von 3,5 g KOH in 10,5 cm³ H₂O und 14 cm³ C₂H₅OH zum Sieden erhitzt, um ein halogenfreies Produkt zu erhalten. Die Destillation lieferte: 1) 60–98°/12 mm, 1,1 g; 2) 50–90°/0,05 mm, 0,9 g; 3) 90–100°/0,05 mm, 2,1 g. Die Rektifikation von Fraktion 3 ergab 1,6 g eines Produktes vom Sdp. 96–97°/0,05 mm, das nicht analysenrein war. Das Produkt lieferte ein öliges Semicarbazone. Dagegen konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazone kristallin erhalten werden. Smp. nach mehreren verlustreichen Umkristallisationen 128°. Nach der Analyse liegt das Derivat des 2-Pentyl-nonen-(2)-als IV vor.



Kondensation von Önanthaldehyd und Bromaceton-ketal¹⁾. 1,5 g Mg wurden mit einer Lösung von 0,5 g C₂H₅Br in 70 cm³ eines Gemisches von abs. Äther und abs. Benzol 1:1 versetzt. Sobald starke Reaktion eintrat, fügte man aus einem Tropftrichter eine Lösung von 10 g des Äthylenketals von Monobromaceton²⁾ in 20 cm³ Äther-Benzol 1:1 in dem Masse zu, dass die Reaktion von selbst weiterging. Zum Schluss wurde das Gemisch 1 Std. am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Darauf kühlte man auf –15° ab und versetzte unter energischem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 6,3 g Önanthaldehyd (I) in 10 cm³ Äther-Benzol. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde der Metallkomplex mit einer Lösung von 30 g NH₄Cl in 120 cm³ H₂O zerlegt. Die erhaltene Emulsion wurde darauf noch leicht angesäuert (HCl) und die Ätherschicht abgetrennt. Die Destillation bei 12 mm über eine Spur Jod lieferte eine erste Fraktion (2,5 g) vom Sdp. 119–120°, welche schnell erstarrte und aus dem Bis-ketal VIII des Acetonylacetons bestand. Smp. nach Umkristallisationen aus Petroläther 58°.



Die Hauptfraktion bestand hauptsächlich aus dem Ketal VII des Önanthylidenacetons, Sdp. 133–137°/12 mm; Ausbeute 6,35 g (58%). Zur Hydrolyse wurde das Produkt in 17 cm³ 10-proz. methanolischer HCl 1/4 Std. am Wasserbad erwärmt. Darauf wurde die Hauptmenge des CH₃OH im partiellen Vakuum abgesogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit H₂O und Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die Destillation bei 12 mm ergab: 1) 40–99°, 1,2 g; 2) 99–102°, 1,9 g; 3) 103–107°, 0,3 g. Aus Fraktion 2 wurde bei der Rektifikation ein mittlerer Anteil vom Sdp. 100–101°/12 mm gewonnen, der grösstenteils aus Önanthyliden-aceton (III) bestand, das noch ein wenig Acetonyl-aceton als Verunreinigung enthielt. Die freien Ketone sind schwierig zu trennen; leicht

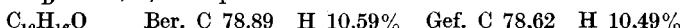
¹⁾ Mitbearbeitet von *H. Favre* (Diplomarbeit 1948).

²⁾ *M. Kühn*, J. prakt. Chem. **156**, 123 (1940).

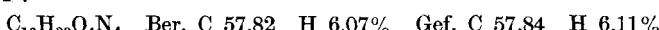
gelingt dies dagegen mit den Dinitrophenylhydrazenen, da dasjenige des Acetonylacetons in CHCl_3 schwer, das von III leicht löslich ist.

Decin-(3)-on-(2) (X). Aus 55 g n-Hexylbromid in 350 cm³ flüssigem NH_3 und einer entsprechenden Menge Na-Acetylid wurden nach *Campbell & Mitarb.*¹⁾ 25,3 g (69%) Octin-(1) (IX) vom Sdp. 123–126°/720 mm erhalten.

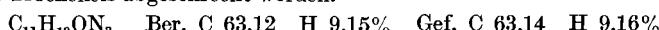
Eine Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ aus 4,5 g Mg, 40 cm³ abs. Äther und 20 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ versetzte man tropfenweise mit 20 g Octin IX in 40 cm³ abs. Äther und erhitzte darauf das Gemisch 1/2 Std. am Rückfluss. Die erhaltene Grignard'sche Lösung wurde bei –60° unter Röhren in eine Lösung von 25 g Acetanhydrid in 100 cm³ Äther eingetragen und das Ganze 3 Std. weitergeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit NH_4Cl zerlegt und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation lieferte 8,2 g Vorlauf von unverändertem Octin und eine 7,1 g betragende Fraktion von rohem Decinon (X). Bei einer zweiten fraktionierten Destillation wurden 6,06 g (22%) Decinon vom Sdp. 95–98°/11 mm erhalten²⁾. Analysenfraktion: Sdp. 95,5–97,5°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8587$; $n_D^{20} = 1,4485$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 146,39; gef. 147,50; $\text{EM}_D = +1,10$, IR.-Spektrum siehe theor. Teil.



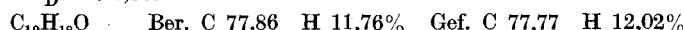
Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 51°.



Das Semicarbazon zeigte nach Umkristallisieren aus wässrigem Methanol den Smp. 78–79°. Da das Derivat leicht als öliges Produkt ausfiel, mussten die heißen Lösungen jeweils mit Trockeneis abgeschreckt werden.



Cis-Decen-(3)-on-(2) (XI). 2,938 g frisch destilliertes Decin-(3)-on-(2) (X) wurden in Feinsprit in Gegenwart von 500 mg 2,5-proz. Pd-CaCO_3 bis zur Aufnahme der 1 Mol. entsprechenden Menge H_2 (482 cm³) hydriert. Dauer der Operation 75 Min. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgesaugt. Bei der Destillation im Vigreux-Kolben erhielt man 2,33 g cis-Decen-(3)-on-(2) (XI) vom Sdp. 84–87°/11 mm. Mittelfraktion: Sdp. 85–87°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8397$; $n_D^{20} = 1,4432$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 147,92; gef. 148,72; $\text{EM}_D = +0,80$.



UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Verhalten gegen Alkalien. 1 g cis-Decenon XI wurde in 20 cm³ Äther gelöst und mit 20 cm³ Na_2CO_3 -Lösung 20 Std. auf der Maschine geschüttelt. Das Keton zeigte nach dieser Behandlung den unveränderten Sdp. 84–87°/11 mm (das trans-Keton siedet unter den gleichen Bedingungen bei 101–102°). Das regenerierte cis-Keton wurde darauf auf gleiche Art in ätherischer Lösung mit 2-n. NaOH geschüttelt. Auch hier trat keine Isomerisierung ein.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Zur Herstellung dieses Derivates wurde eine nur sehr schwach saure methanolische Reagenslösung verwendet, um eine Umlagerung möglichst zu vermeiden. Trotzdem erhielt man das Derivat des trans-Ketons, wie Smp. 76,5–77° und Mischprobe zeigten.

Semicarbazon. Mit methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung bildete sich das Derivat des trans-Ketons, Smp. 118–119°. Das Derivat des cis-Ketons wurde folgendermassen hergestellt: 0,34 g Keton wurden mit einer Lösung von 0,37 g Semicarbazid (freie Base)⁴⁾ in 20 cm³ CH_3OH und 5 cm³ H_2O 4 Tage geschüttelt. Dann wurde der CH_3OH abgesaugt und der Rückstand mit viel Äther versetzt. Die Ätherlösung wurde zur Ent-

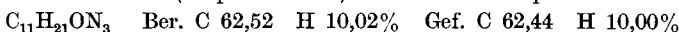
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 2683 (1941); Org. Synth. **30**, 15 (1950).

²⁾ Später konnte die Ausbeute auf 55% gesteigert werden, indem man nach der Zugabe des Octins zum $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ die erhaltene Reaktionslösung 1 1/2 Std. (statt nur 1/2 Std.) erhitzte.

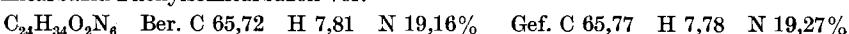
³⁾ 1 Mol bei ca. 20° und 720 mm zu 25 l gerechnet.

⁴⁾ Herstellung nach A. Michael & K. Wolgast, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3176 (1909); Smp. 96°.

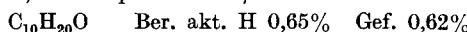
fernung des überschüssigen Reagens dreimal mit H_2O ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherlösung wurde dreimal aus wässrigem CH_3OH umkristallisiert bis zum konstanten Smp. 103° . Das Produkt ist in den üblichen Solventien viel leichter löslich als das Semi-carbazon des trans-Ketons; es löst sich auch in Petroläther. Misch-Smp. mit dem Semi-carbazon des trans-Decenons (Smp. $118-119^\circ$): $110-111^\circ$. UV.-Spektrum siehe theor. Teil.



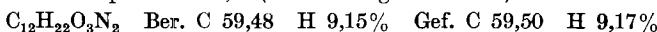
Phenylsemicarbazon. 730 mg cis-Decenon wurden mit einer Lösung von 810 mg Phenylsemicarbazid (freie Base) in $2,5 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{OH}$ 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Das beim Erkalten ausgefallene Reaktionsprodukt zeigte nach viermaligem Umkristallisieren aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, in dem es ziemlich schwer löslich ist, den Smp. $162-163^\circ$. Bei 168° erstarrte das geschmolzene Produkt wieder unter teilweiser Zersetzung. In Äther ist es ganz unlöslich (Unterschied gegenüber dem trans-Derivat). Nach der Analyse liegt das Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazon vor.



Trans-Decen-(3)-ol-(2) (XII). 6,16 g trans-Decen-(3)-on-(2) (III) wurden mit 0,76 g LiAlH_4 (100% Überschuss) in 30 cm^3 abs. Äther reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit der gerade hinreichenden Menge Wasser zerlegt und der Rückstand von Al(OH)_3 zweimal mit Äther ausgekocht. Aus den vereinigten Ätherlösungen gewann man 5,3 g trans-Decen-(3)-ol-(2) (XII) vom Sdp. $100-102^\circ/11 \text{ mm}$.

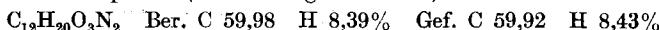


Allophanat: Smp. $109-109,5^\circ$ (aus wässrigem Alkohol).

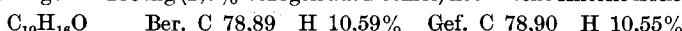


Decin-(3)-ol-(2) (XIV). 16,5 g Octin-(1) (IX) in 150 cm^3 abs. Äther wurden in eine Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (aus 5,2 g Mg, 23,7 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und 100 cm^3 abs. Äther) einge-tragen und das Ganze 30 Min. am Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde darauf bei -10° tropfenweise mit einer Lösung von 20 g Acetaldehyd in 35 cm^3 Äther versetzt und nach Beendigung des Eintrags vier weitere Std. bei 0° gerührt. Nach der üblichen Aufarbei-tung wurde das Produkt zweimal destilliert; so wurden 12 g (52%) Decin-(3)-ol-(2) (XIV) vom Sdp. $103-106^\circ/11 \text{ mm}$ erhalten.

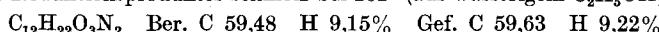
Allophanat: Smp. 112° (aus wässrigem Alkohol).



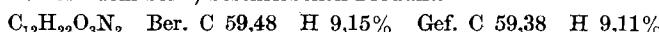
Oxydationsversuch. 5,9 g Decinol XIV wurden in 250 cm^3 Petroläther vom Sdp. $38-40^\circ$ bei Zimmertemperatur 1 Std. mit 50 g MnO_2 ¹⁾ geschüttelt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand gab 3,0 g destillierbares Produkt, aus dem mittels Girard-Reagens P 150 mg (2,7% bezogen auf Decinol) ketonische Anteile isoliert wurden



Cis-Decen-(3)-ol-(2) (XIII). a) aus cis-Decen-(3)-on-(2): 875 mg cis-Decenon XI wurden in Äther mit 110 mg LiAlH_4 reduziert und neutral aufgearbeitet²⁾. Das Allophanat des Reduktionsproduktes schmolz bei 101° (aus wässrigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).



b) aus Decin-(3)-ol-(2): 4,503 g Decinol XIV wurden in 7 cm^3 Feinsprit in Gegenwart von 500 mg Pd-CaCO_3 bis zur Aufnahme von 1 Mol. (730 cm^3) H_2 hydriert. Das Reaktionsprodukt zeigte Sdp. $96-97^\circ/11 \text{ mm}$. Allophanat Smp. $101-102^\circ$; nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem bei a) beschriebenen Produkt.



Die Mischprobe der Allophanate von cis- und trans-Decenol (Smp. $101-102^\circ$ bzw. $109-109,5^\circ$) schmolz unter Depression bei $96-97^\circ$.

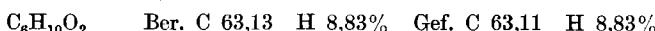
Beim Decinol sowie beim cis- und trans-Decenol wurden von den freien Alkoholen bei der Analyse keine genauen CH-Werte erhalten (C 1-2% zu tief).

¹⁾ Herstellung nach Attenburrow & Mitarb., I. c. (siehe theor. Teil).

²⁾ Beschreibung siehe beim trans-Decenol.

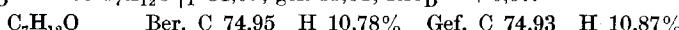
Verhalten gegen Säuren. 1 g cis-Decenol XIII wurde 45 Min. mit 10 cm³ 10-proz. HCl am kochenden Wasserbad erhitzt. Das Allophanat des so behandelten Alkohols schmolz bei 101–102°, Misch-Smp. mit dem Derivat des cis-Decenols ohne Depression.

Trans-Hepten-(3)-on-(2) (XVII). *Hexen-(2)-säure (XVI)* wurde nach *S. E. Boxer & R. P. Linstead*¹⁾ durch Kondensation von Butyraldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Pyridin hergestellt. Zur Dehydratisierung von geringen Mengen Oxy säure wurde das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt mit 1/20 seines Gewichtes 84-proz. H₃PO₄ unter Zusatz von je einer Spur Kupferpulver und Hydrochinon auf 160–170° erhitzt und darauf im Vakuum destilliert (Sdp. 111–113°/11 mm) und eine Mittelfaktion analysiert. Das Destillat erstarrte rasch zu Kristallen vom Smp. 33°²⁾. UV.-Spektrum siehe theor. Teil.



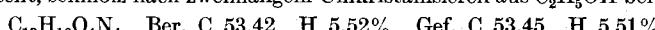
Methylierung. 4,6 g Li-Stückchen (2–3 mm lang, ca. 1 mm dick) wurden in 100 cm³ abs. Äther eingetragen (Dreihalskolben). Nach Verdrängung der Luft durch N₂ wurden unter Röhren 50 g CH₃J in 100 cm³ Äther zugetropft. Nach 2 Std. war fast alles Li gelöst. Es wurde noch 1 Std. bei 50° weiter gerührt, so dass der Äther stets schwach sielete. Titer der LiCH₃-Lösung: 5 cm³ verbrauchten 52,05 cm³ 0,1-n. HCl; 1 cm³ enthielt also 22,9 mg LiCH₃.

In eine Lösung von 5,7 g Hexen-(2)-säure (XVI) in 50 cm³ Äther (Dreihalskolben) wurden in N₂-Atmosphäre und unter Röhren 110 cm³ der obigen frisch hergestellten LiCH₃-Lösung (entspr. 2 Mol + 15% Überschuss) in dem Masse zugetropft, dass der Äther immer in schwachem Sieden blieb. Nach 1stündigem Weiterröhren wurde das Gemisch mit Eiswasser zerlegt und die Ätherlösung neutral gewaschen. Die Destillation des Äther rückstandes lieferte 3,2 g (58%) trans-Hepten-(3)-on-(2) (XVII) vom Sdp. 57–61°/13 mm und 1,51 g eines höhersiedenden Produktes vom Sdp. 168–180°/11 mm, das nicht untersucht wurde. Mittelfaktion des Heptenons: Sdp. 51–52°/11 mm; d₄²⁰ = 0,8496; n_D²⁰ = 1,4436; M_D ber. für C₇H₁₂O | 34,07; gef. 35,04; EM_D = + 0,97.

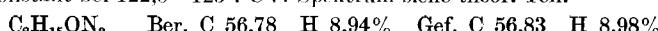


UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

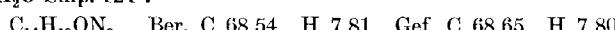
Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, in salzsaurer methanolischer Lösung aus 0,2 g Keton hergestellt, schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus C₂H₅OH bei 124,5–125°.



Das Semicarbazone wurde aus 0,5 g Keton mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazidacetat hergestellt. Die Ansatzlösung wurde nach Stehenlassen über Nacht durch Absaugen im partiellen Vakuum vom CH₃OH befreit und der Rückstand mit Wasser und Äther digeriert. Die Ätherlösung wusch man nacheinander mit H₂O, Na₂CO₃, H₂O. Darauf wurde die getrocknete Ätherlösung stark eingeengt. Auf Zusatz von Petroläther (tiefsiedend) schied sich das Semicarbazone in Form feiner Kristalle ab. Nach Umkristallisieren aus wässrigem CH₃OH und hierauf aus Essigester-Cyclohexan schmolz das Produkt konstant bei 122,5–123°. UV.-Spektrum siehe theor. Teil.



Das Phenylsemicarbazone wurde nach der gleichen Methode gewonnen wie beim trans-Decenon beschrieben wurde. Auch hier musste das Derivat in Ätherlösung mit HCl ausgeschüttelt werden, um es analysenrein zu erhalten. Nach Umkristallisieren aus CH₃OH–H₂O Smp. 124°.



Heptin-(3)-on-(2) (XIX). Pentin-(1) (XVIII) wurde aus n-Propylbromid und Na-Acetylid in flüssigem NH₃ nach *K. N. Campbell & B. K. Campbell*⁴⁾ hergestellt. Im

¹⁾ J. chem. Soc. 1931, 740.

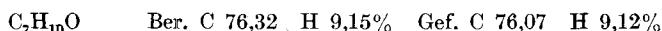
²⁾ In Übereinstimmung mit *Boxer & Linstead*; diese Autoren geben keine Analyse an für die freie Säure, sondern nur für das Anilid.

³⁾ Mitbearbeitet von *M. Müller* (Diplomarbeit 1953).

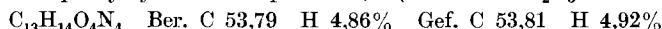
⁴⁾ Org. Synth. 30, 15 (1950).

Unterschied zu den Angaben dieser Autoren wurde bei der Aufarbeitung ein Extraktionsmittel (Xylo) verwendet, aus dem das Pentin mittels einer doppelt wirkenden *Widmer*-Kolonne abdestilliert wurde. Sdp. des Pentins 37–39°/720 mm.

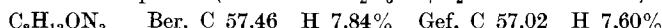
Zu einer Lösung von C_2H_5MgBr aus 6,1 g Mg, 40 cm³ abs. Äther und 27,2 g C_2H_5Br liess man 17 g Pentin-(1) (XVIII) in 40 cm³ abs. Äther zutropfen. Die erhaltene Grignard'sche Lösung wurde bei –60° unter Rühren langsam in eine Lösung von 34,6 g Acetanhydrid in 100 cm³ Äther eingetragen und das Ganze weitere 3 Std. gerührt. Das Reaktionsprodukt zerlegte man mit kalter gesättigter NH_4Cl -Lösung. Die Aufarbeitung ergab 6,61 g (24%) Heptin-(3)-on-(2) (XIX) vom Sdp. 52–53,5°/14 mm. Es enthielt noch geringe Mengen Acetanhydrid. Nach 12ständigem Ausschütteln mit $NaHCO_3$ -Lösung über Nacht erhielt man das Keton rein. Eine Mittelfraktion zeigte: Sdp. 49–49,5°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8629$; $n_D^{20} = 1,4450$; M_D ber. für $C_7H_{10}O$ | 32,53; gef. 33,97; $EM_D = +1,44$. IR.-Spektrum siehe theor. Teil.



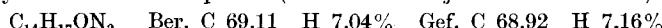
2,4-Dinitrophenylhydrazone: Smp. 95–95,5° (dreimal aus C_2H_5OH umkristallisiert).



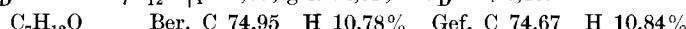
Semicarbazone: Smp. 120° (viermal aus C_2H_5OH/H_2O umkristallisiert).



Phenylsemicarbazone: Smp. 115° (dreimal aus CH_3OH umkristallisiert).



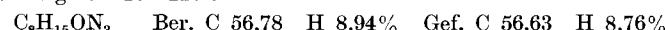
Cis-Hepten-(3)-on-(2) (XX)¹⁾. 1,40 g frisch destilliertes Heptin-(3)-on-(2) (XIX) wurden in 20 cm³ Pentan in Gegenwart von 280 mg 2,5-proz. Pd-CaCO₃ bis zur Aufnahme von 1 Mol. H₂ (318 cm³) hydriert. Dauer 25 Min. Man erhielt 0,95 g cis-Heptenon XX vom Sdp. 34–39°/11 mm. Mittelfraktion: Sdp. 35°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8440$; $n_D^{20} = 1,4325$; M_D ber. für $C_7H_{12}O$ | 34,07; gef. 34,52; $EM_D = +0,45$.



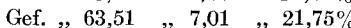
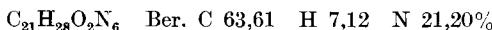
UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Herstellung wie üblich in salzsaurer Methanolösung. Smp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus C_2H_5OH 124,5–125°. Nach Mischprobe identisch mit dem Derivat des trans-Ketons.

Semicarbazone: Eine Lösung von 0,53 g Keton und 0,75 g Semicarbazid (freie Base) in 5 cm³ CH_3OH erhitzte man 1 Std. am Rückfluss. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel abgesaugt, der Rückstand mit Äther ausgezogen und die Ätherlösung mehrmals mit Wasser gut ausgeschüttelt. Die getrocknete Ätherlösung wurde hierauf stark eingeengt und durch Zusatz von Petroläther (tiefsiedend) das Derivat als feine Kristallmasse ausgefällt. Beim Umkristallisieren aus $CH_3OH - H_2O$ stieg der Smp. auf 107,5 bis 108,5°. UV.-Spektrum siehe theor. Teil. Der Misch-Smp. mit dem Semicarbazon des trans-Ketons lag bei 116–117°.



Phenylsemicarbazone: Dieses Derivat wurde nach der beim cis-Decenon angegebenen Methode hergestellt. Das erhaltene schwerlösliche Derivat, in welchem nach der Analyse das Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazone vorlag, schmolz nach Umkristallisieren aus CH_3OH bei 211°.



Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der IR.-Spektren besorgte Herr A. Hübscher (Baird-Double-beam-Spektralphotometer), die Interpretation Herr Prof. H. H. Günthard. Die UV.-Spektren wurden alle in alkoholischer Lösung im Beckman-Apparat bestimmt; an den Aufnahmen beteiligten sich Herr A. Halbeis und Herr K. Theiler.

¹⁾ Zum Teil mitbearbeitet von M. Müller (Diplomarbeit 1953).

Zusammenfassung.

Das durch Kondensation von Önanthaldehyd mit Aceton gewonnene Decen-(3)-on-(2) besitzt trans-Form. Das cis-Keton wird ausgehend von Octin-(1) über Decin-(3)-on-(2) hergestellt.

Trans-Hepten-(3)-on-(2) wird aus Hexen-(2)-säure mit LiCH₃, cis-Hepten-(3)-on-(2) aus Heptin-(3)-on-(2) erhalten.

Die beiden cis-Ketone sieden 15° tiefer als die entsprechenden trans-Ketone. Sie sind sehr empfindlich gegen Säuren, durch die sie rasch zur trans-Form isomerisiert werden. Gegen Alkalien sind sie dagegen weitgehend resistent. Die Semicarbazone der cis-Ketone, mit freiem Semicarbazid hergestellt, sind leichter löslich und schmelzen tiefer als diejenigen der trans-Ketone. Die cis-Ketone bilden Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazone, die trans-Ketone normale Phenylsemicarbazone. Die IR.-Spektren der beiden stereoisomeren Decenone und Heptenone sowie diejenigen des Decinons und des Heptinons werden angegeben.

Es wird angenommen, dass die bei den beiden Modellsubstanzen gefundenen Unterschiede auch bei andern, ähnlich gebauten ungesättigten Methylketonen auftreten, d. h. bei solchen der aliphatischen Klasse ohne Verzweigung in der Nähe der Doppelbindung.

Es wurden auch trans- und cis-Decen-(3)-ol-(2) hergestellt. Hier beträgt der Siedepunktsunterschied der beiden Isomeren nur 5° und die cis-Verbindung ist gegen Säuren beständig.

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

29. Über die cis,trans-isomeren 4-Phenyl-buten-(3)-one-(2) und 3-Phenyl-propen-(2)-ale-(1)

von G. Gamboni¹⁾, V. Theus¹⁾ und H. Schinz.

(14. XII. 54.)

In der vorhergehenden Mitteilung²⁾ haben wir die cis- und trans-Form von je zwei aliphatischen, geradkettigen, α, β -ungesättigten Methylketonen beschrieben. Wir haben nun ein Beispiel eines Methylketons untersucht, bei dem die Doppelbindung ausser zur CO-Gruppe noch zu einem Benzolring konjugiert ist: das 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2). Das Studium wurde auch auf den entsprechenden, um 1 C-Atom ärmeren Aldehyd, das 3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) (Zimtaldehyd) ausgedehnt, dessen cis-Form wir zum ersten Mal rein darstellten.

¹⁾ Diss. ETH., Zürich, erscheinen demnächst.

²⁾ V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz, Helv. **38**, 239 (1955).