

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

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

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

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

#### RÉSUMÉ.

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

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

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

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

(I. II. 51.)

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

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

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

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

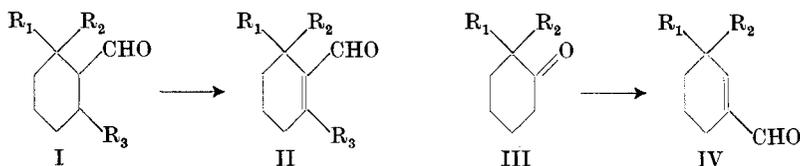
<sup>2)</sup> Es wurden auch Aldehyde mit Substituenten an andern als den in Formel II bezeichneten C-Atomen dargestellt.

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

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

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

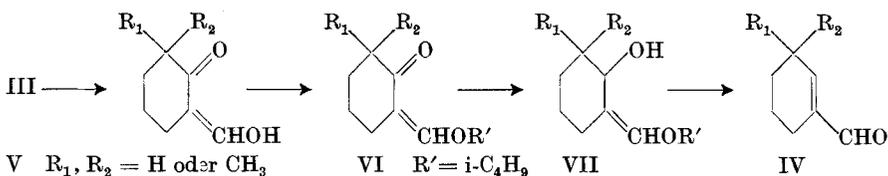
III wurde in die Oxymethylen-Verbindung übergeführt und daraus durch Umsetzen mit Ortho-ameisensäureester und Alkohol das Aldodiäthylacetal des  $\beta$ -Ketoaldehyds gewonnen; Reduktion der Keto-Gruppe mit Natrium und Alkohol lieferte die entsprechende Oxyverbindung, welche nach Dehydratation mit Thionylchlorid-Pyridin und Hydrolyse des Acetalrestes den Aldehyd IV ergab<sup>1)</sup>.



$R_1, R_2, R_3 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

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

Die OH-Gruppe des Oxymethylenketons V wird durch den Alkylrest  $R'$  blockiert. Die Verätherung erfolgt durch Kochen von V mit einem einwertigen Alkohol (1,1 Mol) in Benzollösung unter Zusatz einer geringen Menge p-Toluolsulfosäure, wobei das entstehende Wasser mit dem Benzol fortlaufend azeotrop aus dem Gemisch abdestilliert wird<sup>2)</sup>. Die Reduktion des Äthers VI zur entsprechenden Oxyverbindung VII wird mit Lithiumaluminiumhydrid ausgeführt. Das erhaltene Reaktionsprodukt liefert beim Schütteln mit ca. 50-proz. Schwefelsäure in der Kälte unter Hydrolyse des Äthers und Verlust von Wasser direkt den ungesättigten Aldehyd IV.



$R_1, R_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

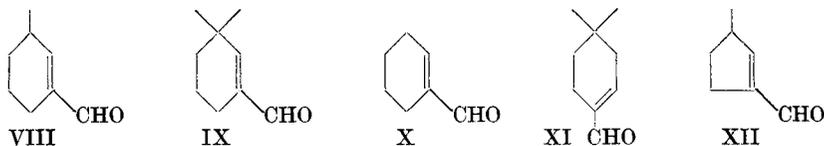
$R' = i\text{-C}_4\text{H}_9$

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

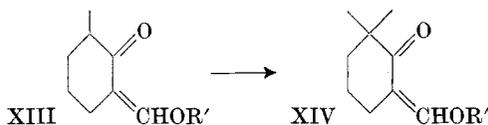
<sup>1)</sup> Die genannten Autoren stellten nach dieser Methode 1-Methyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) und 1,1,7-Trimethyl-cyclohepten-(2)-aldehyd-(3) dar.

<sup>2)</sup> Nach der bisher üblichen Verätherungsmethode, die auf eine Vorschrift von Claisen zurückgeht, wird das Oxymethylenketon mit Alkyljodid in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Aceton bis zum Kochen des Lösungsmittels erhitzt, vgl. *K. v. Auwers*, B. **71**, 2082 (1938); *W. S. Johnson & H. Posvic*, Am. Soc. **69**, 1361 (1947).

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

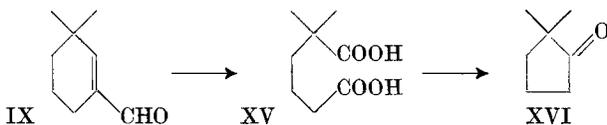


Zur Herstellung von 1,1-Dimethyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3) (IX)<sup>1)</sup>, der uns besonders interessierte, ist es vorteilhaft, statt von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) von 1-Monomethyl-cyclohexanon-(2) auszugehen und den Oxymethylenäther XIII zu XIV zu methylieren<sup>2)</sup>.



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

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

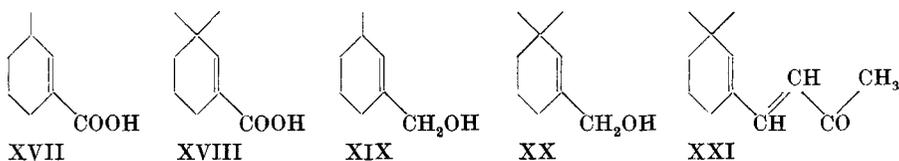


Aus den Aldehyden VIII und IX wurden durch Oxydation mit Silberoxyd die entsprechenden Carbonsäuren XVII und XVIII, durch

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

<sup>2)</sup> Johnson & Posvic, loc. cit.

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die Alkohole XIX und XX hergestellt.



Ferner wurde der Aldehyd IX mit Aceton in Gegenwart von wässriger Bariumhydroxydlösung zum Keton XXI kondensiert, welches durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 187–188<sup>0</sup> charakterisiert wurde. Die Verbindung XXI ist konstitutionell mit dem  $\beta$ -Jonon verwandt. Die UV.-Absorptionskurve ist derjenigen des  $\beta$ -Jonons<sup>1)</sup> analog; das Maximum ist jedoch von 298 nach 285 m $\mu$  verschoben. Im Geruch zeigt das neue Keton keinerlei Ähnlichkeit mit den Jononen.

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

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

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

*Verätherung von 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2)*. Ein Gemisch von 75 g 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2) (VI, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H)<sup>3)</sup> und 54,5 g (entspr. 1,1 Mol.) Isobutanol wurde mit 200 cm<sup>3</sup> Benzol verdünnt und nach Zusatz von ca. 50 mg p-Toluolsulfosäure 4 Stunden am Rückfluss unter Verwendung eines Wasserabscheiders gekocht. Dabei schieden sich ca. 80% der berechneten Menge Wasser ab. Zur Entfernung von Sulfosäure und nicht umgesetzter Oxymethylen-Verbindung wurde das Reaktionsprodukt mit verd. NaOH ausgeschüttelt. Der Rückstand der neutralen Benzollösung lieferte bei der Destillation 73,5 g = 71% Isobutyläther XIII vom Sdp.<sub>0,05</sub> = 105–110<sup>0</sup>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4860. Es hinterblieb ein harziger Rückstand.

Durch Umsetzung des Oxymethylenketons mit Isopropanol wurde der Isopropyläther hergestellt. Sdp.<sub>0,08</sub> = 74–78<sup>0</sup>.

Der Methyläther wurde folgendermassen gewonnen: man löste die Oxymethylen-Verbindung in 10-proz. NaOH und schüttelte diese Lösung mit Dimethylsulfat (Überschuss 50%) während 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf 1 Stunde bei 50<sup>0</sup>. Sdp.<sub>11</sub> = 95–100<sup>0</sup>. Ausbeute 45%.

*Reduktion des Äthers XIII und Überführung in den Aldehyd VIII*. Eine Lösung von 16 g der Verbindung XIII in 25 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde unter Rühren langsam zu 2,8 g LiAlH<sub>4</sub> in 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch noch 1/4 Stunde am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt zersetzte man bei –10<sup>0</sup> mit 12 cm<sup>3</sup> Wasser und goss den Kolbeninhalt auf 35 g Eis. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden zur Verseifung der Äthergruppe und zur Wasserab-

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

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

<sup>3)</sup> Darstellung nach Johnson & Posvic, l. c.; vgl. auch Ruzicka, Seidel, Schinz & Pfeiffer, l. c.

spaltung 47 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in dem Masse zugetropft, dass die Innentemperatur 5° nie überstieg. Darauf wurde das Gemisch noch eine Zeit lang weiter gerührt. Dauer der gesamten Behandlung 1 Stunde. Die Schichten wurden hierauf im Scheidetrichter getrennt und die Ätherlösung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung lieferte schliesslich 8,05 g = 80% destillierten Aldehyd IX. Sdp.<sub>11</sub> 65—68°. Eine Analysenfraktion vom Sdp.<sub>11</sub> = 66° zeigte: d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9426; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4864; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O | $\bar{1}$  36,49; gef. 37,83; EM<sub>D</sub> = +1,34.

3,860 mg Subst. gaben 10,875 mg CO<sub>2</sub> und 3,376 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 76,89 H 9,79%

2,4-Dinitrophenylhydrazon nach 4maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol Smp. 197—199°.

3,740 mg Subst. gaben 7,557 mg CO<sub>2</sub> und 1,748 mg H<sub>2</sub>O  
3,758 mg Subst. gaben 0,466 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 726 mm)  
C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41%  
Gef. „ 55,14 „ 5,23 „ 18,55%

Semicarbazon Smp. 197,5—199° (aus Methanol). Die Mischprobe mit einem authentischen Semicarbazon von 1-Methyl-cyclohexen-(2)-aldehyd-(3)<sup>1)</sup> von gleichem Smp. zeigte keine Erniedrigung desselben.

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

Äther XIV durch Methylierung von XIII.<sup>2)</sup> 50 g Kalium wurden in 1,3 Liter tert. Butanol gelöst und mit 73,5 g der Verbindung XIII und hernach mit 220 g Methyljodid versetzt. Unter Braunfärbung begann sich rasch NaJ abzuscheiden. Nach 20-stündigem Stehen wurde das Lösungsmittel weitgehend abgedampft und der Rückstand auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit Äther extrahiert und mit Wasser gewaschen. Man erhielt 38 g = 47% des Äthers XIV (R' = i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) vom Sdp.<sub>0,1</sub> = 90—95°. Der Rest ist Harz.

Äther XIV ausgehend von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2). 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (III, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)<sup>3)</sup> wurde in die Oxymethylenverbindung übergeführt und diese in den Isopropyläther verwandelt (XIV, R' = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Sdp.<sub>0,01</sub> = 81°; d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9613; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,1837; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> | $\bar{1}$  56,61; gef. 58,34; EM<sub>D</sub> = +1,73.

3,950 mg Subst. gaben 10,611 mg CO<sub>2</sub> und 3,575 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 73,31 H 10,13%

Der entsprechende Methyläther (XIV, R' = CH<sub>3</sub>) zeigte Sdp.<sub>11</sub> = 111°; d<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,0006; n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4950; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> | $\bar{1}$  47,37; gef. 49,03; EM<sub>D</sub> = +1,66.

3,706 mg Subst gaben 9,676 mg CO<sub>2</sub> und 3,178 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,25 H 9,60%

Überführung des Äthers XIV in den Aldehyd IX. Die Reduktion von 34 g Methyläther XIV (R' = CH<sub>3</sub>) mit 5,9 g LiAlH<sub>4</sub> und Behandlung des Reduktionsprodukts in der schon beschriebenen Weise lieferte 16,6 g = 60% Aldehyd IX vom Sdp.<sub>14</sub> = 77—80°.

Eine Analysenfraktion vom Sdp.<sub>11</sub> = 71° zeigte: d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9333; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4834; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O | $\bar{1}$  41,11; gef. 42,32; EM<sub>D</sub> = +1,21.

3,192 mg Subst. gaben 9,129 mg CO<sub>2</sub> und 2,945 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,05 H 10,32%

<sup>1)</sup> Dieses stammte von Ruzika, Seidel, Schinz & Pfeiffer, l. c. Diese Autoren fanden den Smp. bei etwas schnellerm Erhitzen zu 206—207°

<sup>2)</sup> Nach den von Johnson & Posvic, l. c., für die Methylierung des Methyläthers gemachten Angaben.

<sup>3)</sup> Durch Methylieren von Methyl-cyclohexanon-(2) mit CH<sub>3</sub>J und NaNH<sub>2</sub> hergestellt.

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

3,720 mg Subst. gaben 7,666 mg CO<sub>2</sub> und 1,837 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,59 H 5,70% Gef. C 56,24 H 5,53%

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

3,756 mg Subst. gaben 7,811 mg CO<sub>2</sub> und 2,971 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 56,78 H 8,93% Gef. C 56,75 H 8,85%

100 mg Semicarbazon in 2 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH wurden mit 117 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH und 0,2 cm<sup>3</sup> konz. HCl kurze Zeit erwärmt. Beim Abkühlen schied sich das gebildete 2,4-Dinitrophenylhydrazon in gelben Härchen aus (140 mg). Nach 6maligem Umkristallisieren wurde der konstante Smp. 141—141,5° erreicht.

3,720 mg Subst. gaben 7,291 mg CO<sub>2</sub> und 1,821 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 53,42 H 5,52% Gef. C 53,48 H 5,48%

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

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

3,784 mg Subst. gaben 7,386 mg CO<sub>2</sub> und 1,898 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 53,42 H 5,52% Gef. C 53,27 H 5,61%

Cyclohexen-(1)-aldehyd (X) (keine Substituenten). Der aus Oxymethylen-cyclohexanon in 70-proz. Ausbeute hergestellte Isobutyläther zeigte Sdp.<sub>0,05</sub> = 78—81°; n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4865. Eine Mittelfraktion vom Sdp.<sub>11</sub> = 132—133° wurde analysiert.

3,950 mg Subst. gaben 10,507 mg CO<sub>2</sub> und 3,590 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,48 H 9,96% Gef. C 72,59 H 10,18%

16,8 g Isobutyläther ergaben bei der Reduktion mit 2,4 g LiAlH<sub>4</sub> und Nachbehandlung des Reduktionsproduktes mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,4 g Aldehyd (23%). Ein grosser Teil des Reaktionsproduktes war verharzt. Der Aldehyd X zeigte Sdp.<sub>11</sub> 60—61°; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4914.

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

3,712 mg Subst. gaben 7,304 mg CO<sub>2</sub> und 1,610 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 53,79 H 4,86% Gef. C 53,70 H 4,85%

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

<sup>1)</sup> Wir verdanken das Präparat Herrn *R. Fischer*; das Keton war durch Oxydation von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit KMnO<sub>4</sub> mit nachfolgender Pyrolyse der hierbei erhaltenen Dicarbonsäure hergestellt worden.

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

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

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

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

3,820 mg Subst. gaben 7,900 mg CO<sub>2</sub> und 1,900 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,59 H 5,70% Gef. C 56,44 H 5,57%

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

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

3,804 mg Subst. gaben 7,266 mg CO<sub>2</sub> und 1,464 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 52,17 H 4,38% Gef. C 52,13 H 4,31%

1-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(3) (XVII). 1,1 g Aldehyd VIII wurden mit 2,4 g Ag<sub>2</sub>O in 2 cm<sup>3</sup> Alkohol und 8 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz einer Lösung von 1 g NaOH in 2 cm<sup>3</sup> Wasser während 2 Tagen geschüttelt. Die filtrierte alkalische Lösung wurde von noch vorhandenen Neutralteilen mit Äther befreit, hierauf mit HCl angesäuert und das ausgeschiedene Öl ebenfalls in Äther aufgenommen. Man erhielt 1,1 g flüssige Carbonsäure XVII. Sdp.<sub>0.05</sub> 85°; d<sub>4</sub><sup>19</sup> = 1,0508; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4936; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> |<sub>1</sub><sup>-</sup> 38,01; gef. 38,81.

3,236 mg Subst. gaben 8,116 mg CO<sub>2</sub> und 2,460 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,44 H 8,51%

121 mg Subst. verbrauchten 8,7 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH (Phenolphthalein) Mol.-Gew. ber. 140,2; gef. 139,1.

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

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

3,724 mg Subst. gaben 8,691 mg CO<sub>2</sub> und 2,527 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 63,72 H 7,55 Gef. C 63,69 H 7,59%

1-Methyl-3-oxymethyl-cyclohexen-(2) (XIX). 2,5 g Aldehyd VIII wurden unter Rühren zu einer Lösung von 0,5 g LiAlH<sub>4</sub> in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther getropft. Dann wurde das Gemisch noch 1 Stunde weiter gerührt und hernach mit Wasser zersetzt. Nach Zusatz von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Lösung des Hydroxyd-Niederschlags wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mehrmals ausgewaschen. Man erhielt 2,1 g = 83% Alkohol XIX.

Eine Analysenfraktion zeigte: Sdp.<sub>11</sub> = 88°; d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 0,9428; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4830; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O |<sub>1</sub><sup>-</sup> 38,00; gef. 38,23.

3,648 mg Subst. gaben 10,187 mg CO<sub>2</sub> und 3,639 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,21 H 11,16%

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

3,731 mg Subst. gaben 7,740 mg CO<sub>2</sub> und 2,530 mg H<sub>2</sub>O

2,800 mg Subst. gaben 0,340 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 723 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 56,59 H 7,60 N 13,20%

Gef. „ 56,61 „ 7,59 „ 13,08%

1,1-Dimethyl-3-oxymethyl-cyclohexen-(2) (XX). Die Reduktion von 3,0 g Aldehyd IX mit 0,5 g LiAlH<sub>4</sub> gab 2,1 g Alkohol XX = 69% vom Sdp.<sub>11</sub> = 88—92°. Eine Mittelfraktion zeigte: Sdp.<sub>11</sub> = 87°; d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 0,9254; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4790; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O |<sub>1</sub><sup>-</sup> 42,62; gef. 42,97.

3,663 mg Subst. gaben 10,308 mg CO<sub>2</sub> und 3,780 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. 76,80 H 11,55%

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

3,600 mg Subst. gaben 7,696 mg CO<sub>2</sub> und 2,599 mg H<sub>2</sub>O

2,900 mg Subst. gaben 0,318 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 725 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 58,39 H 8,02 N 12,38%

Gef. „ 58,34 „ 8,08 „ 12,18%

Kondensation des Aldehyds IX mit Aceton. 5 g Aldehyd IX in 10 cm<sup>3</sup> Aceton wurden mit 10 cm<sup>3</sup> wässriger Bariumhydroxydlösung 4 × 24 Stunden geschüttelt. Die Lösung wurde hierauf 4mal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Man erhielt 3,5 g Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> = 70—80°. Da das Produkt auch nach 2 weitem Destillationen noch nicht analysenrein war, wurde es mittels *Girard*-Reagens P gereinigt. Eine Analysenfraktion zeigte jetzt: Sdp.<sub>0,06</sub> = 74°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9488; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5312; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O  $\sqrt{2}$  54,49; gef. 58,14; EM<sub>D</sub> = +3,65.

3,425 mg Subst. gaben 10,123 mg CO<sub>2</sub> und 3,153 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,66 H 10,30%

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

3,758 mg Subst. gaben 8,274 mg CO<sub>2</sub> und 2,032 mg H<sub>2</sub>O

2,810 mg Subst. gaben 0,396 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 720 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 60,32 H 6,19 N 15,63%

Gef. „ 60,08 „ 6,05 „ 15,56%

UV.-Spektrum des Ketons XXI: λ<sub>max</sub> 285 mμ, log ε = 4,1.

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

### Zusammenfassung.

Einige cyclische Oxymethylenketone wurden durch Erhitzen mit einwertigen Alkoholen in Benzollösung azeotrop veräthert und die Keto-gruppe hierauf mit LiAlH<sub>4</sub> zum Hydroxyl reduziert. Beim Schütteln der Oxyverbindung mit Schwefelsäure wurden direkt die entsprechenden ungesättigten Aldehyde erhalten.

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

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

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