

For compounds in which the geminal group is replaced by a single methyl or ethyl group, formation of a 6-ring could not be excluded theoretically. Practically, in this case also no ring closure occurred.

It is concluded that ring closure to carbocyclic compounds fails when the geminal dimethyl group—or perhaps two other small alkyl substituents—is not present at one end of the aliphatic diene system.

The importance of the particular structure of true terpene compounds for the acid-catalyzed cyclization is emphasized.

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

155. Über die *cis*, *trans*-isomeren 4-Cyclohexyl-buten-(3)-one-(2)

von V. Theus¹⁾ und H. Schinz.

(9. VI. 56.)

In zwei frühern Mitteilungen²⁾ beschrieben wir die *cis*- und *trans*-Form von a) Decen-(3)-on-(2) und Hepten-(3)-on-(2) sowie von b) 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) und 3-Phenyl-propen-(2)-al. Wir haben jetzt ein α,β -ungesättigtes Methylketon untersucht, das eine Mittelstellung zwischen den Carbonylverbindungen der Gruppen a und b einnimmt, indem die Äthylbindung sich in Nachbarstellung zu einem hydroaromatischen Ring befindet, nämlich das 4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (Hexahydro-benzalacetone).

Trans-Form.

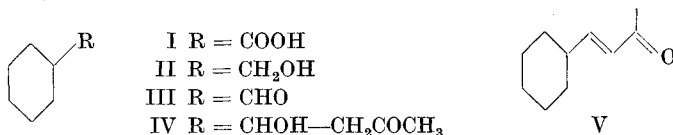
Das in der Literatur schon beschriebene *trans*-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (V)³⁾ wurde zum Vergleich mit dem noch unbekannten *cis*-Isomeren frisch hergestellt. Das benötigte Cyclohexylmethanal

¹⁾ Vgl. Diss. ETH., Zürich 1956.

²⁾ V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz, *Helv.* **38**, 239 (1955); G. Gamboni, V. Theus & H. Schinz, *Helv.* **38**, 255 (1955). — Wir haben hier nachzutragen, dass G. van Bree, *Bull. Soc. chim. Belg.* **57**, 71 (1948), *cis*-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) schon vor uns beschrieben hat. Herr Prof. A. Bruylants, Louvain, hatte die Freundlichkeit, uns auf diese Arbeit seines ehemaligen Schülers, die uns leider entgangen war, aufmerksam zu machen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen möchten. G. van Bree hatte dieses *cis*-Keton durch Bestrahlung des *trans*-Isomeren mit UV.-Licht erhalten und durch eine Kombination von fraktionierter Destillation und fraktionierter Kristallisation isoliert. Die physikalischen Daten seines Präparates weichen etwas ab von denjenigen unseres auf rein chemischem Weg hergestellten *cis*-Ketons, die Semicarbazone stimmen aber gut überein. Für nähere Angaben, u. a. eine Smp.-Kurve binärer Gemische von *cis*- und *trans*-Keton vgl. die erwähnte Originalarbeit.

³⁾ G. A. R. Kon & L. F. Smith, *J. chem. Soc.* **28**, 1792 (1926); S. S. G. Sircar, *ibid.* **30**, 54 (1928).

(III) gewannen wir nach einer neuen Methode: Cyclohexylcarbon-säure (I) wurde mit LiAlH_4 zu Cyclohexylmethanol (II) reduziert und dieses durch Leiten über einen Silbernetz-katalysator bei 380° zum Aldehyd III dehydriert⁴⁾.



Die Kondensation von III mit Aceton in Gegenwart von 3-proz. wässriger Natronlauge⁵⁾ lieferte ein Gemisch von Hydroxyketon IV und dessen Dehydratationsprodukt V⁶⁾. Man unterwarf deshalb das Ganze einer Behandlung mit 84-proz. Phosphorsäure bei 170° . Auf diese Weise erhielt man reines ungesättigtes Keton V⁷⁾ folgender Daten: Sdp. $103-104^\circ/11$ mm; $52-53^\circ/0,1$ mm; $d_4^{20} = 0,9257$; $n_D^{20} = 1,4805$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ $\overline{1} 45,72$; gef. 46,76; $EM_D = +1,04$. UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} = 224-226$ m μ , $\log \varepsilon = 4,19$. Das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 1) zeigte die für die konjugierte ($-\text{CH}=\text{CH}-$)-Gruppierung charakteristische $\delta(\text{CH})$ - und $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 983 bzw. 1626 cm^{-1} .

Das Semicarbazon zeigte Smp. 157° . Das Phenylsemicarbazon, in neutraler Lösung hergestellt, schmolz bei $175-176^\circ$ und färbte sich an der Luft nach 12 Std. schwach gelb. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, in schwach saurer Lösung hergestellt, zeigte Smp. $145-146^\circ$.

Aus der Art der Herstellung⁸⁾ und dem Vergleich in Bezug auf Sdp., UV.- und IR.-Spektrum mit dem weiter unten beschriebenen Isomeren folgt, dass hier das trans-Keton vorliegt.

Cis-Form.

Das zur Gewinnung von cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (X) nötige Cyclohexyläthin (VIII) stellten wir folgendermassen her⁹⁾: Cyclohexyl-methylketon (VI) wurde durch Einwirkung von Lithium-

⁴⁾ H. Adkins, C. E. Kommes, E. F. Struss & W. Dasler, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2992 (1933), hatten den Alkohol II mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysator dehydriert.

⁵⁾ Diese ursprünglich von H. Rupe & E. Willi, Helv. **15**, 845 (1932), zur Kondensation von Önanthaldehyd und Aceton angegebene Arbeitsweise hatte sich bisher in allen analogen Fällen bewährt.

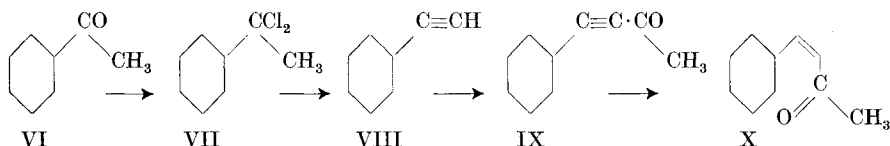
⁶⁾ In Übereinstimmung mit Kon & Smith³⁾.

⁷⁾ Als Schreibweise wählten wir die wahrscheinlichere s-trans-Form.

⁸⁾ Vgl. unsere früheren Abhandlungen über α,β -ungesättigte Methylketone²⁾, ferner M. T. Bogert & D. Davidson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 334 (1932).

⁹⁾ Drei andere Methoden, die vorher ausprobiert worden waren, hatten unbefriedigende Resultate ergeben: 1) Cyclohexylbromid und Cyclohexyljodid liessen sich mit Na-Acetylid in flüssigem NH_3 praktisch nicht umsetzen; 2) die Reduktion von 1-Äthynyl-1-brom-cyclohexan mit Mg ergab ein Dien mit konjugierten Doppelbindungen; 3) die Methode von W. Jegorowa, Zbl. **1912**, 1010, bzw. R. Y. Levina & A. A. Potapova, Chem. Abstr. **1937**, 4652, via β -Cyclohexyläthanol ergab ein Gemisch verschiedener, schwer trennbarer Kohlenwasserstoffe.

methyl¹⁰) auf Cyclohexylcarbonsäure (I) in absol. Äther gewonnen¹¹). Durch Umsetzung von VI mit Phosphorpentachlorid¹²) in der Kälte erhielt man ein Gemisch, das aus dem Dichlorid VII nebst andern, durch Sekundärreaktionen entstandenen Verbindungen¹³) bestand. Das Gesamtprodukt wurde unter Rühren langsam in eine Suspension von pulverisiertem Natriumamid bei 180° in Paraffinöl eingetragen und das Ganze 4 Std. bei 200° weiter gerührt¹⁴). Die Aufarbeitung lieferte Cyclohexyläthin (VIII), dessen IR.-Spektrum eine für monosubstituierte Acetylene charakteristische Bande bei 3300 cm⁻¹ und eine weitere schwache Bande bei 2125 cm⁻¹ aufwies.



Die Umsetzung der *Grignard*'schen Verbindung von VIII mit Acetanhydrid bei -70° gab in 42% Ausbeute 4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (IX). Das bei 53°/0,17 mm siedende Acetylenketon zeigte im UV. eine Endabsorption bei 220 m μ von log ϵ = 4,06. Im IR.-Spektrum (vgl. Fig. 3) ist eine für disubstituierte Acetylene charakteristische Bande bei 2210 cm⁻¹ sichtbar. Die Verbindung wurde durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 134–135°, das Semicarbazon Smp. 108–109° und das Phenylsemicarbazon Smp. 186 bis 187° charakterisiert.

Durch partielle Hydrierung des Ketons IX mit 1 Mol. Wasserstoff in Hexan unter Lichtabschluss und unter Verwendung eines 5-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators wurde das cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (X)¹⁵) gewonnen. Es zeigte Sdp. 35–36°/0,1 mm; d_4^{20} = 0,9145; n_D^{20} = 1,4746; M_D ber. für C₁₀H₁₆O $\overline{1}$ 45,72; gef. 46,83; EM_D = +1,11.

Das UV.-Spektrum wies ein Maximum bei 232 m μ , log ϵ = 3,90 auf. Im IR.-Spektrum (vgl. Fig. 2) erschien hier die für die konjug.

¹⁰) Allgemeine Methode von J. F. Arens & A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 340 (1946); vgl. C. Tegner, Acta chem. scand. **6**, 782 (1952).

¹¹) Die Verbindung ist in der Literatur mehrmals beschrieben, wurde indessen nie auf diese Weise hergestellt.

¹²) Nach der allgemeinen Methode von A. Faworsky, J. prakt. Chem. **88**, 641 (1913); vgl. M. Mousseron, R. Jacquier & A. Fontaine, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **232**, 1562 (1951).

¹³) Vgl. die Angaben von M. Bourguet & M. Haller, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **178**, 1557 (1924).

¹⁴) B. Grédy, Ann. Chim. [11] **4**, 5 (1935), hatte dieses Gemisch mit NaNH₂ in Dekalin behandelt. Unsere Arbeitsweise stützt sich auf die von L. Meunier & E. Desparmet, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 481 (1924), für analoge Beispiele gemachten Angaben.

¹⁵) Als Schreibweise wählten wir für diese Verbindung die wahrscheinlichere s-cis-Form.

($-\text{CH}=\text{CH}-$)-Gruppierung charakteristische $\delta(\text{CH})$ -Bande bei 975 cm^{-1} und die $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 1623 cm^{-1} . Eine neu auftretende Bande bei 680 cm^{-1} darf wohl als $\text{cis-}\delta(\text{CH})$ -Bande gedeutet werden¹⁶).

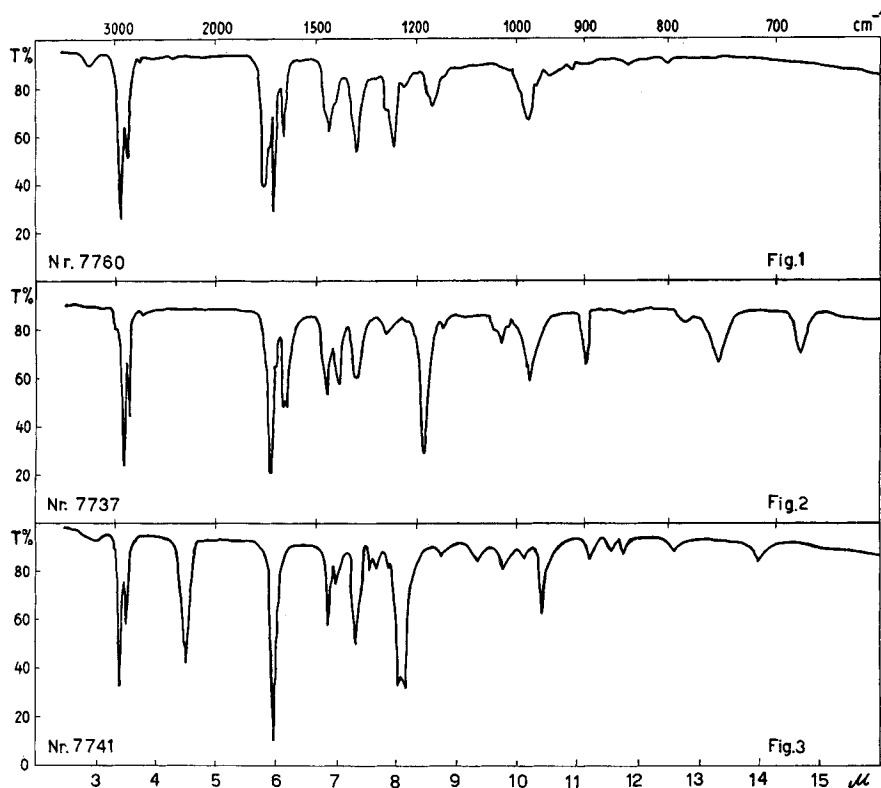


Fig. 1.

trans-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (V), Sdp. $52-53^{\circ}/0,1\text{ mm}$; $\delta(\text{CH})$ 983 stark; $\nu(\text{CC})$ 1626; $\nu(\text{CO})$ 1715 stark, 1700 sh., 1675 stark; CH_3CO 1165 cm^{-1} ; weitere Banden: 1455, 1362, 1258 cm^{-1} .

Fig. 2.

cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (X), Sdp. $35-36^{\circ}/0,1\text{ mm}$; $\delta(\text{CH})$ 975 stark; $\nu(\text{CC})$ 1623 (schwächer als bei trans); $\delta(\text{CH})$ 680 (neu); $\nu(\text{CO})$ 1693 stark, 1670 sh; CH_3CO 1185 cm^{-1} (stärker als trans 1165); weitere Banden: 1455, 1365—1355, 1275, 897, 748 cm^{-1} .

Fig. 3.

4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (IX), Sdp. $53^{\circ}/0,17\text{ mm}$; $\nu(\text{CC})$ ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 2210; $\nu(\text{CO})$ 1673; CH_3CO $1232-1235\text{ cm}^{-1}$.

Das cis-Keton X lieferte mit einer schwach sauren methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Derivat des trans-Ketons (V). Durch dreitägiges Schütteln des cis-Ketons mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid (freie Base) erhielt man ein

¹⁶ Beim cis-Decen-(3)-on-(2) und Hepten-(3)-on-(2) war eine analoge Bande beobachtet worden²).

schwerlösliches Semicarbazid-Semicarbazon, das sich beim Erhitzen im offenen Röhrchen etwas zersetzte und unter Braunfärbung bei 203–206° schmolz (Sintern von ca. 190° an). Im geschlossenen, evakuierten Röhrchen wurde der Smp. 215–216° beobachtet.

Mit Phenylsemicarbazid (freie Base) in methanolischer Lösung erhielt man sowohl nach einstündigem Kochen unter Rückfluss wie auch nach viertägigem Schütteln bei Zimmertemperatur ein einfaches Phenylsemicarbazon vom Smp. 176–176,5°. Dieses war im Gegensatz zum gleichschmelzenden Derivat des trans-Ketons auch nach 1½ Monaten noch farblos¹⁷⁾. Nach diesem Verhalten schienen die Präparate also verschieden. Bei der Mischprobe wurde der Smp. jedoch nicht erniedrigt. Ferner waren auch in den IR.-Spektren, die sowohl in Nujol als auch in Kaliumbromid aufgenommen wurden, keine Unterschiede festzustellen.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie bei den früher beschriebenen Beispielen Decen-(3)-on-(2), Hepten-(3)-on-(2), 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) sowie 3-Phenyl-propen-(2)-al fanden wir auch hier als auffallendsten Unterschied zwischen den beiden Stereoisomeren den um ca. 15° tiefern Sdp. bei der cis-Verbindung. Ferner zeigt diese, ebenfalls in Übereinstimmung mit den früher gemachten Beobachtungen, eine geringere Dichte und einen niedrigeren Brechungsindex als das trans-Keton. Auch in den UV.-Spektren machen sich die gleichen Unterschiede, die wir früher beobachtet hatten, bemerkbar: das Maximum des cis-Ketons ist gegenüber dem des trans-Ketons ein wenig verschoben und besitzt einen niedrigeren Extinktionskoeffizienten. Die IR.-Spektren der stereoisomeren 4-Cyclohexyl-buten-(3)-one-(2) sind ebenfalls deutlich verschieden. Beim cis-Keton tritt eine $\delta(\text{CH})$ -Bande bei 680 cm^{-1} auf, die beim trans-Keton fehlt. Ferner sind beim cis-Keton einige Banden teils stärker, teils schwächer als beim trans-Keton. Analoge Unterschiede fanden auch *G. Büchi & N. C. Yang*¹⁸⁾ bei ihrem neulich beschriebenen cis- α -Jonon gegenüber dem gewöhnlichen trans- α -Jonon, aus dem sie das cis-Isomere durch Bestrahlung mit UV.-Licht hergestellt hatten.

Wie das in schwach saurer Lösung hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigt, geht das 4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) leicht ins trans-Isomere über. Infolge der Verzweigung am Ring in α -Stellung zur Doppelbindung ist jedoch, besonders in thermischer Hinsicht, eine etwas grössere Beständigkeit festzustellen als beim cis-Decenon und

¹⁷⁾ Ein ähnliches Verhalten wurde beim Zimtaldehyd beobachtet: das trans-Isomere gab ein rasch gelb werdendes, das cis-Isomere ein längere Zeit farblos bleibendes Phenylsemicarbazon. Die Smp. waren in diesem Fall allerdings um 10° verschieden und die Mischprobe zeigte eine starke Depression.

¹⁸⁾ Helv. **38**, 1338 (1955).

cis-Heptenon: das cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) ist weniger empfindlich und deshalb leichter zu handhaben als die genannten geradkettigen Beispiele. Man kann deshalb für cis- α -Jonon und cis- α -Iron eine noch ausgeprägtere Beständigkeit annehmen, da diese Verbindungen am Ring in α - und β -Stellung zur extracyclischen Äthylenbindung Verzweigungen aufweisen.

Während die cis-Formen von Hepten-(3)-on-(2), Decen-(3)-on-(2) und 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazone ergeben hatten, wurde beim cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) ein einfaches Phenylsemicarbazon erhalten¹⁹). Dagegen gewann man hier zum ersten Mal auch mit gewöhnlichem, unsubstituiertem Semicarbazid (freie Base) ein Doppelderivat, während die drei andern genannten Methylketone einfache Semicarbazone lieferten.

Nach G. A. R. Kon & R. L. Smith³) entstehen Doppelderivate dann, wenn das primär gebildete, einfache Derivat infolge grossen Überschusses an Lösungsmittel am Ausfallen verhindert ist und somit weiter reagieren kann. Wie diese Autoren zeigten, können deshalb unter Umständen auch trans-Carbonylverbindungen doppelte Derivate bilden. Da die einfachen Derivate der cis-Ketone jedoch leichter löslich sind als die der entsprechenden trans-Ketone, ist es normal, dass beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen aus den erstern die Doppelverbindungen sich leichter bilden als aus den letztern, d. h. wenn zwei stereoisomere α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen verschiedenartige Anlagerungsprodukte liefern, ist das einfache Derivat der trans- und das doppelte der cis-Verbindung zuzuordnen.

Ebensowenig wie bei unsern frühern Beispielen stereoisomere α,β -ungesättigter Methylketone konnten wir bei den beiden 4-Cyclohexyl-buten-(3)-onen-(2) einen geruchlichen Unterschied feststellen. Dagegen zeigte das cis- α -Jonon von Büchi & Yang keinen Veilchengenuch mehr wie das trans-Isomere, sondern erinnerte an Zedern. In diesem Zusammenhang ist auch noch auf ein Präparat von synthetischem trans(2,6)-cis(2¹,2²)- α -Iron von Y. R. Naves²⁰) hinzuweisen, welches gegenüber dem gewöhnlichen trans(2,6)-trans(2¹,2²)- α -Iron ähnliche physikalische Unterschiede zeigte wie das cis-Jonon von Büchi & Yang sowie unsere cis-Modellsubstanzen im Vergleich zu den entsprechenden trans-Verbindungen. Auch dieses Präparat besitzt nach den Angaben des Autors keinen Veilchengeruch mehr.

Die zur Gewinnung von cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) eingeschlagene Methode dürfte vielleicht auch die Synthese von cis- α -Jonon auf chemischem Weg ermöglichen.

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

¹⁹) Das cis-3-Phenyl-propen-(2)-al (cis-Zimtaldehyd) hatte ebenfalls ein einfaches Phenylsemicarbazon gegeben.

²⁰) Bull. Soc. chim. France 1956, 253.

Experimenteller Teil²¹⁾.

Cyclohexylmethanol (II). In einem Dreihalskolben wurden 10 g LiAlH_4 in 200 cm^3 abs. Äther aufgeschlämmt und 25,6 g Cyclohexylcarbonsäure (I) (Smp. 31° ; Sdp. $93\text{--}95^\circ/0,25 \text{ mm}$) in 50 cm^3 abs. Äther unter Rühren in solchem Masse zugetropft, dass die Ätherlösung siedete. Darauf wurde das Gemisch noch 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach Zersetzen mit Eiswasser und Lösen des gebildeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit wenig verd. H_2SO_4 wusch man die Lösung neutral. Die Destillation des Ätherrückstandes lieferte 21,6 g (95%) Cyclohexylmethanol (II) vom Sdp. $79\text{--}80^\circ/11 \text{ mm}$.

Cyclohexylmethanal (III). Als Katalysator für die Dehydrierung wurde ein ca. 10 cm langes Silbernetz verwendet, das sich in einem 30 cm langen, auf 380° erhitzten Glasrohr befand. 21,6 g Cyclohexylmethanol (II) wurden in Dampfform gleichzeitig mit 6,5 l feuchter Luft im Laufe einer Std. bei 100 mm durch das Rohr geleitet. Als Rezipienten dienten eine mit Eis-NaCl gekühlte Vorlage und zur Sicherheit noch ein mit Äther- CO_2 gekühltes Rohr. Wir erhielten auf diese Weise 13,2 g (62%) Cyclohexylmethanal (III) vom Sdp. $65\text{--}67^\circ/24 \text{ mm}$. Mittelfraktion: Sdp. $43^\circ/11 \text{ mm}$; $d_4^{20} = 0,9227$; $n_D^{20} = 1,4509$; M_D ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ 32,34; gef. 32,73.

Trans-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (V). Die Kondensation von Cyclohexylmethanal (III) mit Aceton in alkalischem Milieu wurde wie beim Önanthaldehyd ausgeführt²⁾. Man erhielt aus 7,3 g Aldehyd III nach 24stündigem Schütteln mit 15 cm^3 Aceton und 60 cm^3 3-proz. wässriger NaOH 7,2 g eines von $110\text{--}150^\circ/11 \text{ mm}$ siedenden Produktes, das aus einem Gemisch von 4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (V) und 4-Cyclohexyl-butanol-(4)-on-(2) (IV) bestand. Das Ganze wurde mit 0,25 g 84-proz. H_3PO_4 , unter Zusatz je einer Spur Cu-Pulver und Hydrochinon, bei 160 mm auf 170° (Badtemperatur) erhitzt. Bei der kräftig einsetzenden Wasserabspaltung destillierte ein Teil des Produktes ab, den Rest trieb man bei 11 mm über, Sdp. 105° . Das Produkt wurde in Äther gelöst und neutral gewaschen. Die Destillation des Ätherrückstandes ergab neben 0,94 g von $50\text{--}103^\circ/11 \text{ mm}$ siedendem Vorlauf 2,93 g trans-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (V) vom Sdp. $103\text{--}104^\circ/11 \text{ mm}$. Mittelfraktion Sdp. $52\text{--}53^\circ/0,1 \text{ mm}$; $d_4^{20} = 0,9257$; $n_D^{20} = 1,4805$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ $\overline{1}$ 45,72; gef. 46,76; $\text{EM}_D = +1,04$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,86 H 10,50%

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

0,27 g Keton V wurden in schwach salzsaurer Methanollösung ins 2,4-Dinitrophenylhydrazon verwandelt. Dieses schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3\text{--CH}_3\text{OH}$ bei $145\text{--}146^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 57,82 H 6,07% Gef. C 57,42 H 5,91%²²⁾

0,50 g wurden mit einer methanolischen Lösung von überschüssigem Semicarbazid-acetat umgesetzt. Die Ansatzlösung wurde nach 12stündigem Stehenlassen in partiellem Vakuum vom CH_3OH befreit und der Rückstand mit Wasser und Äther durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wusch man nacheinander mit H_2O , Na_2CO_3 -Lösung, H_2O . Hierauf wurde sie stark eingengt und durch Zusatz von Petroläther das Semicarbazon in Form feiner Kristalle abgeschieden. Nach Umkristallisieren schmolz das Präparat bei 157° .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ Ber. C 63,12 H 9,15% Gef. C 63,15 H 9,15%

Das Phenylsemicarbazon gewann man durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss von 0,77 g Keton mit 0,95 g Phenylsemicarbazid (12% Überschuss) in 10 cm^3 CH_3OH . Der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mehrmals mit verd. HCl und H_2O gewaschen. Nach dreimaligem Um-

²¹⁾ Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

²²⁾ Trotz grosser Reinheit der Substanz fiel der C-Wert immer etwas zu niedrig aus. Die gleiche Beobachtung wurde auch beim Dinitrophenylhydrazon aus dem cis-Keton gemacht, vgl. weiter unten.

krystallisieren aus Methanol schmolz das Derivat bei 175–176°. Beim Liegen an der Luft hatte es sich nach 12 Std. gelb verfärbt.

$C_{17}H_{23}ON_3$ Ber. C 71,54 H 8,12% Gef. C 71,46 H 8,04%

Methyl-cyclohexyl-keton (VI). Herstellung der $LiCH_3$ -Lösung entsprechend den Angaben beim trans-Hepten-(3)-on-(2)²). Aus 10 g Li und 100 g CH_3J in 600 cm³ abs. Äther erhielt man 13,65 g $LiCH_3$ in 715 cm³ ätherischer Lösung. 10 cm³ verbrauchten 87 cm³ 0,1-n. HCl; 1 cm³ enthielt somit 19,1 mg $LiCH_3$.

Methylierung: Eine Lösung von 32,4 g Cyclohexylcarbonsäure (I) wurde in einem Dreihalskolben (Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter) vorgelegt und die Luft durch N_2 verdrängt. 700 cm³ der genannten, frisch hergestellten Lösung von $LiCH_3$ (entspr. 2 Mol. + 15% Überschuss) wurden unter Rühren während ½ Std. zugetropft. Nach einstündigem Weiterführen wurde das Gemisch mit Eiswasser zersetzt und die Ätherlösung neutral gewaschen. Die Destillation des Ätherrückstandes lieferte 26,5 g (83%) Methyl-cyclohexyl-keton (VI) vom Sdp. 64–67°/11 mm. Mittelfraktion: Sdp. 64°/11 mm; $d_4^{20} = 0,9178$; $n_D^{20} = 1,4519$; M_D ber. für $C_8H_{14}O$ 36,95; gef. 37,08.

Das Semicarbazon schmolz bei 174°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 139–140°.

Cyclohexyläthin (VIII). Chlorierung von VI: 31,3 g Methyl-cyclohexyl-keton (VI) wurden während 3 Std. bei 0° mit 51,4 g PCl_5 portionenweise und unter Schütteln versetzt. Nach dieser Zeit war der grösste Teil des PCl_5 aufgelöst. Nach Stehenlassen über Nacht war auch der Rest des Halogenierungsmittels verbraucht.

Abspaltung von HCl aus dem Chloridgemisch. In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurde eine Suspension von 72 g pulverisiertem $NaNH_2$ in 200 cm³ Paraffinöl mittels eines Sandbades auf 180° (Badtemperatur) erwärmt. Unter kräftigem Rühren setzte man tropfenweise das Chlorierungsprodukt zu. Die Reaktion war überaus heftig. Es bildeten sich grosse Mengen NH_3 , die man nach dem Verlassen des Kühlers in H_2O leitete. Nach 3 Std. war das Chlorid eingetragen. Zur Beendigung der Reaktion liess man die Masse weitere 4 Std. unter Rühren bei 200°. Das gebildete Cyclohexyläthin (VIII) wurde infolge Fixierung durch das überschüssige $NaNH_2$ im Kolben zurückgehalten.

Man zersetzte die Masse durch Zusatz von H_2O und unterwarf das Ganze einer Destillation mit H_2O -Dampf. Durch Extraktion mit Äther erhielt man 10,2 g (38% bez. auf VI) Cyclohexyläthin (VIII) vom Sdp. 75–77°/130 mm. Mittelfraktion: Sdp. 70–72°/100 mm; $d_4^{20} = 0,8396$; $n_D^{20} = 1,4550$; M_D ber. für C_8H_{12} 114,17; gef. 114,16.

C_8H_{12} Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 88,58 H 11,25%

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

4-Cyclohexyl-butin (3)-on-(2) (IX). Zu einer Lösung von C_2H_5MgBr aus 2,2 g Mg, 9,85 g C_2H_5Br und 25 cm³ abs. Äther liess man 11,95 g Cyclohexyläthin (VIII) in 25 cm³ abs. Äther tropfen. Die erhaltene Grignard'sche Lösung wurde bei –70° unter Rühren langsam in eine Lösung von 11,2 g Acetanhydrid in 50 cm³ abs. Äther eingetragen und das Ganze noch 3 Std. bei dieser Temperatur weiter gerührt. Das Reaktionsprodukt zerlegte man mit kalter, gesättigter NH_4Cl -Lösung. Die Aufarbeitung ergab 7,05 g (42,5%) 4-Cyclohexyl-butin-(3)-on-(2) (IX) vom Sdp. 99–101°/11 mm. Nach einer weiteren Destillation aus einem Vigreux-Kolben war das Produkt analytisch rein und zeigte: Sdp. 53°/0,17 mm; $d_4^{20} = 0,9384$; $n_D^{20} = 1,4843$; M_D ber. für $C_{10}H_{14}O$ 154,25; gef. 154,25; $EM_D = +1,63$.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,95 H 9,44%

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

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 134–135° (in schwach saurer Lösung hergestellt und dreimal aus $CHCl_3/CH_3OH$ umkrystallisiert).

$C_{16}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 58,17 H 5,49% Gef. C 57,94 H 5,59%

Semicarbazon: Smp. 108–109° (dreimal aus CH_3OH).

$C_{11}H_{17}ON_3$ Ber. C 63,74 H 8,27% Gef. C 64,03 H 7,95%

Phenylsemicarbazon: Smp. 186–187° (zweimal aus C_2H_5OH).

$C_{17}H_{21}ON_3$ Ber. C 72,05 H 7,48% Gef. C 71,66 H 7,32%

Cis-4-Cyclohexyl-buten-(3)-on-(2) (X). 2,36 g Acetylenketon IX (frisch im N_2 -Strom unter Lichtabschluss im Hochvakuum destilliert und mit einer Spur Hydrochinon stabilisiert) wurden in 30 cm³ Hexan in Gegenwart von 1,52 g 5-proz. Pd/CaCO₃ bis zur Aufnahme von 1 Mol. H₂ (393 cm³ bei 20°/720 mm) unter Lichtabschluss hydriert. Dauer 20 Min. Das Hydrierungsprodukt wurde im N_2 -Strom destilliert. Man erhielt 2,18 g cis-Keton X vom Sdp. 42—44°/0,17 mm. Analysenfraktion: Sdp. 35—36°/0,1 mm; $d_4^{20} = 0,9145$; $n_D = 1,4746$; M_D ber. für C₁₀H₁₆O $\overline{1}$ 45,72; gef. 46,83; $EM_D = +1,11$.

C₁₀H₁₆O Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,86 H 10,62%

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

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Herstellung in schwach saurer CH₃OH-Lösung. Smp. 145—146° (dreimal aus CHCl₃/CH₃OH). Nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Derivat des trans-Ketons (V).

C₁₆H₂₀O₄N₄ Ber. C 57,82 H 6,07% Gef. C 57,45 H 5,96%

Semicarbazon: 0,35 g cis-Keton schüttelte man 3 × 24 Std. mit 0,24 g Semicarbazid (freie Base) in 20 cm³ CH₃OH. Hierauf wurden 2 cm³ H₂O zugesetzt und das ausgefallene, in den meisten Solventien schwerlösliche Produkt aus viel CH₃OH umkristallisiert. Smp. im offenen Röhrchen 203—206°, nach vorhergehendem Sintern (von 190° an). Smp. im evakuierten Röhrchen 215—216°. Nach der Analyse lag ein Semicarbazid-Semicarbazon vor.

C₁₂H₂₄O₂N₆ Ber. C 50,68 H 8,51% Gef. C 50,74 H 8,60%

Phenylsemicarbazon: a) Keton X wurde mit einer 15-proz. methanolischen Lösung von Phenylsemicarbazid (10% Überschuss) 2 Std. unter Rückfluss erhitzt und das nach dem Erkalten ausgefallene Reaktionsprodukt dreimal aus C₂H₅OH umkristallisiert. b) Keton X wurde mit einer 10-proz. methanolischen Lösung von Phenylsemicarbazid 2 × 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt und das ausgefallene Derivat aus CH₃OH umkristallisiert. Die Produkte von a) und b) waren identisch, Smp. 176—176,5°.

C₁₇H₂₃ON₃ Ber. C 71,54 H 8,12% Gef. C 71,62 H 8,03%

Bei der Mischprobe mit dem Derivat des trans-Ketons (V) wurde der Smp. nicht erniedrigt. Nach 1½ Monaten war das Phenylsemicarbazon des cis-Ketons noch völlig farblos (Unterschied gegenüber dem des trans-Ketons).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von Frl. E. Äberli mit einem Apparat von Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen. Die Kurven wurden in die des Baird-Apparates transponiert, um sie mit denjenigen der andern, früher untersuchten α,β -ungesättigten, cis,trans-isomeren Methylketone besser vergleichen zu können. Die UV.-Spektren wurden von Herrn K. Fleury in alkoholischer Lösung in einem Beckman-Apparat bestimmt.

SUMMARY.

Trans- and cis-4-cyclohexyl-but-3-ene-2-one have been prepared. The comparison of their physical and chemical properties gave results analogous to those obtained with the trans- and cis-forms of dec-3-ene-2-one, hept-3-ene-2-one, and 4-phenyl-but-3-ene-2-one, described in two previous papers.

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