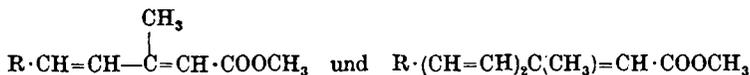


$R \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$ bei der Einwirkung von Zink und Bromessigester liefern, sofern $R = \text{Methyl}$ ist, dagegen unmittelbar die ungesättigten Ester



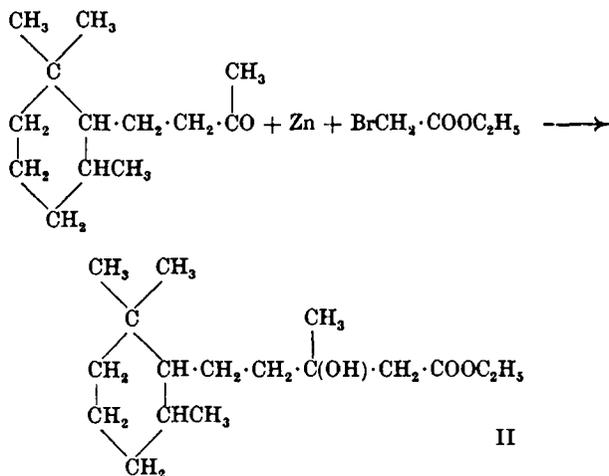
wenn R die Phenylgruppe repräsentiert.

β -Jonon mit dem hydroaromatischen Ring verhält sich wie die vorerwähnten aromatisch-aliphatischen Ketone



usw., indem auch hier die *Reformatski'sche* Reaktion von Wasserabspaltung begleitet wird.

Bringt man dagegen Zink und Bromessigester auf Tetrahydrojonon zur Einwirkung, so bildet sich in glatter Reaktion der Oxyester II.



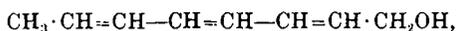
Der Verlauf der Reaktion hängt also stark von den konstitutionellen Eigenheiten des verwendeten Ketons ab.

Der ungesättigte Ester I, wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren, bildet ein ziemlich viscoses, farbloses Öl, Sdp. 7 mm der Hauptfraktion $165\text{—}168^\circ$.

Durch Verseifen mit alkoholischer Lauge in der Kälte entsteht daraus die 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure. Sie destilliert im Vakuum von $0,25 \text{ mm}$ bei 150° als dickes Öl, das bei längerem Stehen teilweise krystallisierte. Hierauf liess sich die Säure aus wenig Petroläther oder verdünntem Alkohol umkrystallisieren (Smp. 125°), wobei allerdings nur ein

Teil fest erhalten werden konnte; der andere blieb ölig. Ob in den krystallisierten und flüssigen Präparaten cis-trans-isomere Formen vorliegen, soll noch untersucht werden.

Der ungesättigte Ester I besitzt im Ultraviolett eine Absorptionsbande, deren Maximum sich bei 2790 Å befindet; das sehr flache Absorptionsmaximum der freien krystallisierten Säure liegt bei Aufnahme in Heptan bei ca. 2770, in Äthylalkohol bei ca. 2900 Å (vgl. Fig. 1). Verglichen mit der Lage des Schwerpunktes der Absorptionsbande des Octatrienols



der bei 2670 Å gefunden worden ist¹⁾, ergibt sich für die 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure in Alkohol eine geringe Verschiebung, in Heptan eine solche von ca. 200—250 Å. Es scheint demnach, dass sich die Konjugation der Carbonylgruppe mit den Äthylendoppelbindungen mehr in Heptan, weniger in Alkohol auf die Lage des Absorptionsmaximums auswirkt.

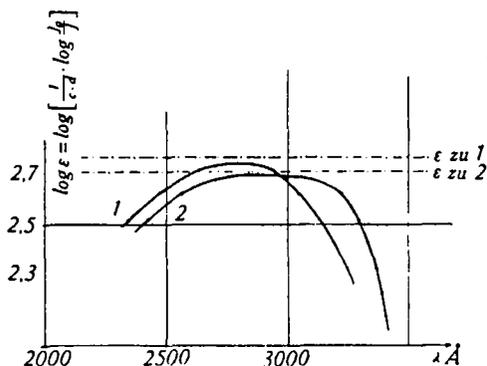
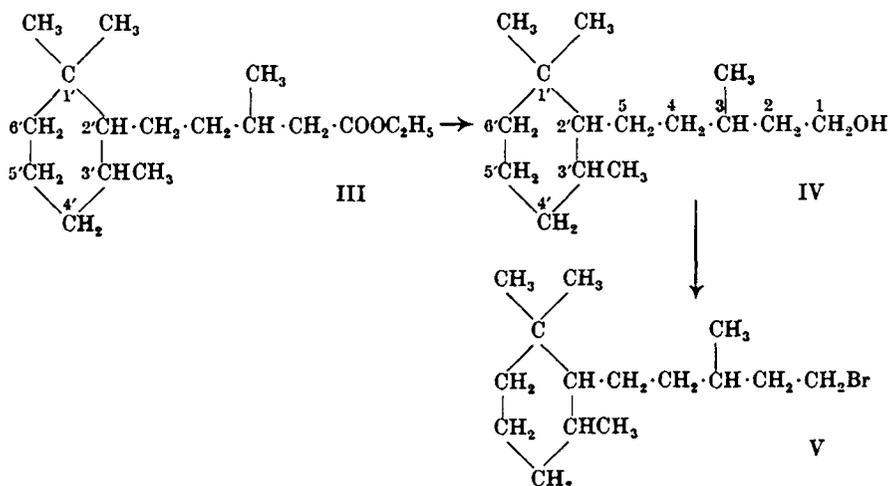


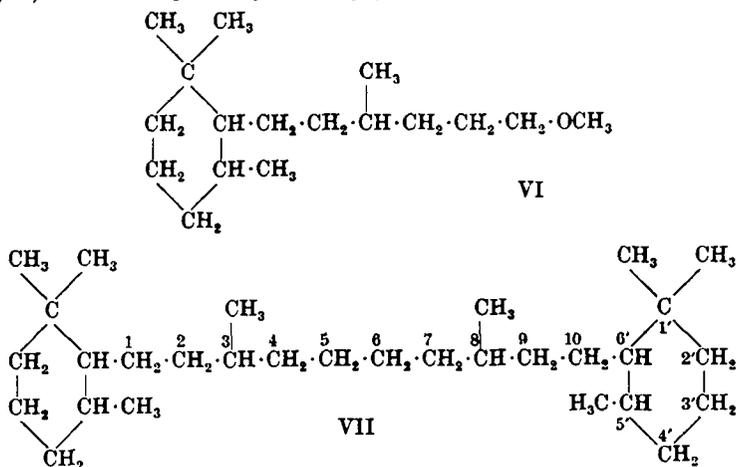
Fig. 1.

Den ungesättigten Ester I haben wir durch katalytische Reduktion in die gesättigte Verbindung III, den β -Methyl- δ -(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-valeriansäure-ester verwandelt und letzteren mit Natrium und Alkohol zum 3-Methyl-5-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanol-1 (IV) reduziert. Beide Verbindungen siedeten nicht einheitlich, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass sie Mischungen stereoisomerer Formen sind. Aus dem Alkohol IV wurde das Bromid V bereitet, was am zweckmässigsten in der Weise geschieht, dass man die Verbindung mit gasförmigem Bromwasserstoff in der Kälte sättigt und hernach mit 60-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure während einiger Stunden im Rohr auf 100° erhitzt.

¹⁾ H. v. Euler, P. Karrer, E. Klusmann und R. Morf, *Helv.* **15**, 502 (1932).



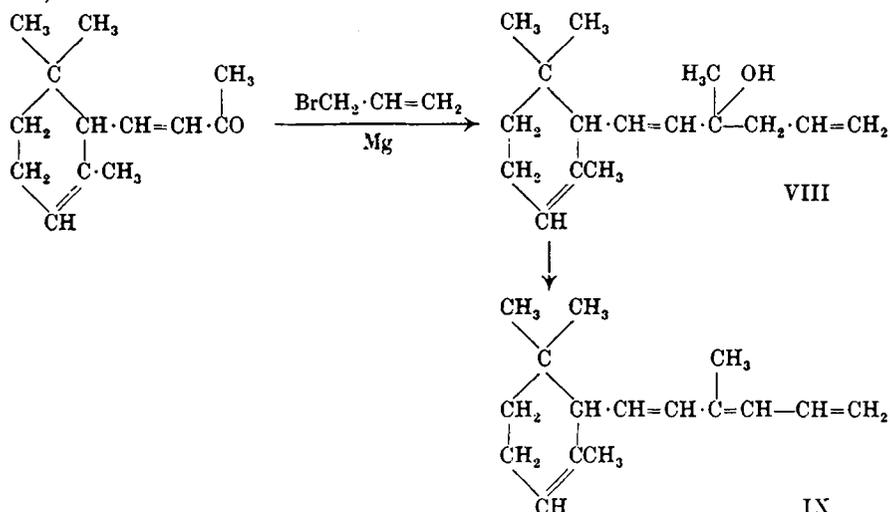
Aus dem Bromid V wollten wir über das entsprechende Magnesiumsalz mittelst Chlormethyläther den Methyläther VI (4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-hexanol-1-methyläther) herstellen, da dieser als Ausgangsprodukt für weitere Synthesen in Betracht kommt. Die Reaktion verläuft indessen nur zum kleinsten Teil in der erhofften Weise, und die Ausbeuten an Methyläther sind dementsprechend gering. Daneben scheint sich durch Abspaltung von Brom oder Bromwasserstoff aus dem Bromid V ein Kohlenwasserstoff zu bilden, auf dessen Isolierung verzichtet wurde. Als eines der Hauptprodukte der Reaktion tritt durch Verdoppelung der Molekel der Kohlenwasserstoff VII auf, das 3,8-Dimethyl-1,10-di-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-decan.



Letzterer Kohlenwasserstoff besitzt ein gewisses Interesse, da er als ein beidseitig cyclisiertes, hydriertes Squalen aufgefasst werden

kann, welches wie die Carotinoide der Carotinreihe 2 Jononkohlenstoffringe, aber in gesättigtem Zustand, enthält. Die Verbindung siedet unter 0,02 mm scharf bei 166—168° Mol.-Gew. ber. 418,4, gef. 429.

Als ein weiterer Weg, zu ungesättigten Verbindungen mit Jononkohlenstoffringen zu gelangen, fiel die Einwirkung von Allylbromid und Magnesium auf die Jonone in Betracht. In der Tat vollzieht sich der Umsatz von α -Jonon mit Allylbromid und Magnesium zur Hauptsache in der gewünschten Weise, so dass sich hierbei ein ungesättigter Alkohol der Formel VIII, das 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-2')-hexadien-(1,5)-ol-4, bildet. Aus diesem gelang es nach dem Verfahren von *C. J. Enklaar*¹⁾ durch Erhitzen mit Phenylisocyanat Wasser abzuspalten, wobei der Kohlenwasserstoff IX, das 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3'-)hexatrien entstand.



Die Konstitution der Verbindung wurde durch Abbau bewiesen. Nach der Ozonisierung konnte Isogéronsäure als Semicarbazon isoliert werden, und zwar in einer Ausbeute von 23,4% der Theorie. Die Oxydation mit Chromsäure ergab 2 Mol Essigsäure, diejenige mit Permanganat, bei welcher nur die Methylgruppe der Seitenkette erfasst wird, 1 Mol Essigsäure. Beim Eintragen des Kohlenwasserstoffs in eine Chloroformlösung von Antimontrichlorid färbt sich die Flüssigkeit tief violettstichig-braunrot.

Eigenartigerweise reagiert β -Jonon zur Hauptsache mit Allylbromid und Magnesium nicht analog. Es bildet sich hier kein oder sehr wenig Alkohol; es scheint vielmehr, dass die Anlagerung des Allylbromids an eine Kohlenstoff-Doppelbindung erfolgt.

¹⁾ Chem. Weekblad 9, 68. (1912).

Experimentelles¹⁾.

Darstellung des 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien(1,3)-carbonsäure-äthylesters (I).

100 g reines β -Jonon (Sdp._{7 mm} 126°) werden mit 110 g trockenem Bromessigsäure-äthylester in 220 g trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst. Diese Mischung erwärmt man in einem 1½ Liter-Kolben, der mit einem Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr versehen ist, auf dem Sandbad. Sobald das Benzol zu sieden beginnt, gibt man durch den Kühler die erste Portion (10 g) zerriebenes Zink zu. Meistens setzt sofort eine heftige Reaktion ein, welche durch Kühlung des Kolbens etwas gemildert wird. Wenn die Reaktion etwas abgeklungen ist, setzt man eine zweite Portion (10 g) Zink hinzu und verfährt in gleicher Weise, bis 50 g Zink in die Lösung eingebracht sind. Nach Zugabe der letzten Portion Zink verläuft die Reaktion nur noch träge.

Jetzt wird die Flüssigkeit unter zeitweiligem Schütteln während ca. 3 Stunden auf dem Sandbad in schwachem Sieden erhalten, hierauf die braun gewordene, erkaltete Reaktionsmasse mit einem Überschuss von 10-proz. Essigsäure auf der Maschine eine Stunde lang geschüttelt. Dabei erfolgt Zersetzung der organischen Zinkverbindungen.

Hierauf giesst man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, fügt 1 Liter Petroläther (Sdp. 30—40°) hinzu und schüttelt durch. Die Petroläther-Benzollösung wird abgetrennt, mit 1-proz. Essigsäure, nachher mit viel Wasser, schliesslich mit verdünnter Bicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man Petroläther und Benzol ab und erwärmt den Rückstand kurze Zeit in einem Ölbad auf 170°, um allfällig vorhandene Spuren von unverändertem Bromessigester zu verjagen. Den Rückstand destillierten wir unter vermindertem Druck. Die ganze Masse geht unter 8 mm zwischen 160 und 175° über. Das Destillat wird in Ätherlösung nochmals über Natriumsulfat getrocknet und hierauf erneut rektifiziert. Sdp._{7 mm} 165—168°. Ausbeute 120 g.

Der Ester ist eine leicht viscose, nahezu farblose Flüssigkeit. Von konz. Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen. Die Farbenreaktionen mit einer Antimontrichlorid-Chloroformlösung hängen in ihrer Nüance wesentlich von der Konzentration des Esters und der Antimontrichloridlösung ab und können bräunlich-violett, olivgrün oder blaugrün ausfallen.

4,315 mg Subst.	gaben	12,295 mg CO ₂	und	3,835 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₆ O ₂	Ber.	C 77,80	H	9,99%
	Gef. „	77,71	„	9,95%

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von Dr. W. Fröwis ausgeführt.

Darstellung der 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure.

10 g des oben beschriebenen Esters werden mit dem zweifachen der theoretischen Menge 10-proz. alkoholischer Kalilauge über Nacht zur Verseifung stehen gelassen. Dann verdünnt man mit Wasser und äthert zwecks Extraktion eventuell vorhandener neutraler Anteile aus. Nach der Abtrennung des Ätherextrakts säuert man die wässrig-alkoholische, alkalische Schicht mit Phosphorsäure bis zur kongo-sauren Reaktion an und äthert erneut aus. Dieser Ätherextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet, durch Schütteln mit etwas Carboraffin entfärbt, nachher unter vermindertem Druck das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Unter sehr geringer Zersetzung destilliert die Säure bei 0,25 mm Druck konstant bei 150°.

5,023 mg Subst. gaben 14,18 mg CO₂ und 4,215 mg H₂O
 $C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,87 H 9,47%
 Gef. „ 76,99 „ 9,39%

Nach längerem Stehen krystallisiert die Säure teilweise. Zum Abtrennen der krystallisierenden Anteile ist es am zweckmässigsten, die ölige Substanz entweder in sehr wenig Petroläther oder in verdünntem Alkohol zu lösen und diese Lösungen bei -15° stehen zu lassen. Dabei tritt Krystallisation ein. Die krystallisierten Anteile werden abgenutscht und nachher nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der krystallisierten Säure 125°

2,701 mg Subst. gaben 7,600 mg CO₂ und 2,315 mg H₂O
 $C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,87 H 9,47%
 Gef. „ 76,72 „ 9,59%

Einwirkung von Bromessigsäure-äthylester und Zink auf Tetrahydro-jonon.

210 g Tetrahydro-jonon (dargestellt durch katalytische Hydrierung von Jonon) werden in 400 g trockenem Benzol gelöst und dazu 270 g Bromessigester und schliesslich portionsweise 110 g zerriebenes Zink eingetragen. Während des ganzen Versuches erhitzt man die Reaktionsmasse auf dem Sandbad zu gelindem Sieden. Nach 3-stündigem Kochen verdünnten wir mit etwas Petroläther, schüttelten die Flüssigkeit mit einem Überschuss 10-proz., wässriger Salzsäure eine Stunde lang auf der Maschine, trennten hierauf die Benzol-Petrolätherschicht ab und fraktionierten sie nach dem Trocknen.

Der β -Oxy- β -methyl- γ -(1,1,3-trimethyl-2-cyclohexyl)-valeriansäure-äthylester (II) destillierte unter 10 mm Druck zwischen 178 und 184°. Wir fingen zwei Fraktionen auf: I. Sdp. 178—180°, II. Sdp. 182—184°.

Analyse Fraktion I: $C_{17}H_{32}O_3$ Ber. C 71,8 H 11,3%
 Gef. „ 72,0 „ 11,13%
 Analyse Fraktion II: $C_{17}H_{32}O_3$ Ber. C 71,8 „ 11,3%
 Gef. „ 71,4 „ 11,0%

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus der vorgeannten Verbindung der entsprechende Essigsäure-ester. Sdp._{10 mm} 182—184°.

4,502 mg Subst. gaben 11,550 mg CO₂ und 4,250 mg H₂O
 $C_{19}H_{34}O_4$ Ber. C 69,88 H 10,50%
 Gef. „ 69,97 „ 10,57%

Beim Kochen einer Lösung des Oxysäuresters in Toluol mit Phosphorpentoxyd findet Wasserabspaltung unter Bildung eines ungesättigten Säure-esters statt; doch verläuft die Reaktion nicht sehr glatt.

β-Methyl-δ-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-valeriansäure-äthylester (III) und Umwandlungsprodukte.

Der im Titel genannte Ester wurde durch katalytische Reduktion des 2-Methyl-4-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-2')-butadien-(1, 3)-carbonsäure-äthylesters (I) mit Platinoxid und Wasserstoff dargestellt. Als Verdünnungsmittel benutzte man Eisessig (150 g Ester, 170 cm³ Eisessig, 1 g PtO₂). Der reduzierte Ester ist ein wasserklares Öl. Sdp._{8 mm} 160°.

5,108 mg Subst. gaben 14,215 mg CO₂ und 5,345 mg H₂O
 $C_{17}H_{32}O_2$ Ber. C 76,05 H 12,02%
 Gef. „ 75,90 „ 11,71%

Zur Überführung des gesättigten Esters in den zugehörigen Alkohol IV lösten wir den ersteren in der 3—4-fachen Menge absoluten Alkohols und liessen die Lösung auf Natriumstücke fließen, deren Menge 6 Atomen Natrium für 1 Mol Ester entsprach. Nach Beendigung der Reduktion wurden durch Zusatz von etwas mehr Alkohol die letzten Natriumreste in Lösung gebracht. Hierauf verdünnte man die Lösung mit Wasser, destillierte den Äthylalkohol grossenteils ab und ätherte die alkoholische Lösung zwecks Extraktion des gebildeten 3-Methyl-5-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanols-1 aus. In der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit bleibt eine grössere Menge durch Verseifung des Esters entstandene Säure, die man nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der wässrigen Flüssigkeit ebenfalls durch Äther entzieht und die nachher wieder auf Ester verarbeitet wird.

Die ätherische Lösung, welche den Alkohol IV enthält, wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand fraktioniert. Dieser siedet nicht einheitlich, wahrscheinlich, weil er aus einer Mischung von Stereoisomeren besteht.

Wir fingen folgende Fraktionen auf:

15 g	Sdp _{7 mm}	142—146°
52 g	Sdp _{7 mm}	150—156°
10 g	Sdp _{7 mm}	156—160°

Alle drei Fraktionen zeigen ähnliche Analysenresultate, die mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen.

$C_{15}H_{30}O$	Ber. C 79,55	H 13,35%
1. Fraktion	Gef. „ 79,42	„ 13,12%
2. Fraktion	„ „ 79,48	„ 13,01%
3. Fraktion	„ „ 79,47	„ 13,23%

Aus 200 g Ester betrug die Alkoholausbeute 80 g. Durch wiederholtes Zurückgewinnen der nichtreduzierten Säure und erneute Verarbeitung derselben wurde diese schliesslich fast vollständig in den Alkohol verwandelt.

Auch die β -Methyl- γ -(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-valeriansäure besass keinen ganz scharfen Siedepunkt, was sehr wahrscheinlich wieder damit zusammenhängt, dass es sich um ein Gemisch mehrerer Stereoisomerer handelt. Die Hauptfraktion siedete unter 0,2 mm Druck bei 155—162° und gab folgende Analysenwerte:

4,452 mg Subst. gaben	12,250 mg CO_2	und	4,625 mg H_2O
$C_{15}H_{28}O_2$	Ber. C 74,94	H 11,74%	
	Gef. „ 75,04	„ 11,82%	

4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-hexanol-1-methyläther (VI) und 3,8-Dimethyl-1,10-di-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-decan (VII).

Für die Darstellung des Bromids aus dem 3-Methyl-5-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanol-1 erwies sich die Umsetzung mit Bromwasserstoff und Bromwasserstoffsäure am zweckmässigsten. Bei Verwendung von Phosphorpentabromid war die Ausbeute schlechter und das Bromid hatte auch geringeren Reinheitsgrad.

Je 5 g des Alkohols $C_{15}H_{30}O$ wurden in einem Bombenrohr mit trockenem Bromwasserstoff in der Kälte (Eis-Kochsalzmischung) gesättigt. Hierauf gab man 5 g 66-proz. wässrige Bromwasserstoffsäure hinzu, schmolz das Rohr ab und erwärmte die Mischung zuerst 2 Stunden auf 80°, hernach 4 Stunden auf 100° im Wasserbad. Nach dem Erkalten zogen wir den Rohrinhalt mit Äther aus, wuschen die Ätherlösung gründlich mit Wasser und Bicarbonat und trockneten sie mit Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Bromid im Vakuum destilliert. 60 g Rohbromid ergaben dabei folgende Fraktionen:

1. Fraktion, Vorlauf	Sdp _{8 mm} —146°	ca. 4 g
2. Fraktion	Sdp _{8 mm} 150—154°	10 g
3. Fraktion	Sdp _{8 mm} 156—160°	40 g
4. Fraktion, Nachlauf		ca. 3 g

Die Hauptfraktion 3 besass folgende Zusammensetzung:

4,762 mg Subst. gaben	10,725 mg CO_2	und	4,185 mg H_2O
8,390 mg Subst. gaben	5,435 mg AgBr		
$C_{15}H_{28}Br$	Ber. C 62,25	H 10,1	Br. 27,65%
	Gef. „ 61,42	„ 9,83	„ 27,57%

Die vorerwähnten 40 g der Fraktion 3 des Bromids $C_{15}H_{29}Br$ wurden mit 4 g Magnesium in absolutem Äther in das Magnesiumsalz übergeführt. Die Reaktion trat nach Zugabe von etwas aktiviertem Magnesium schnell ein und verlief dann ziemlich heftig, so dass zeitweise Kühlung notwendig wurde.

Zu der Lösung der Organomagnesiumverbindung liessen wir hierauf 15 g Chlormethyläther, gelöst im gleichen Volumen trockenem Äther, langsam zutropfen. Jeder einfallende Tropfen löste eine starke Reaktion aus. Es ist zweckmässig, den Kolben während des ganzen Umsatzes lebhaft zu schütteln und wenigstens anfangs zu kühlen. Zuletzt teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere bald zu einer teigigen Masse erstarrt, die man mit einem Glasstab mehrmals durchrührt. Schliesslich erwärmten wir nach dem Abklingen der Reaktion die Masse noch ca. eine Stunde auf dem Wasserbad, gossen sie hierauf auf Eis, lösten die ausgefallenen Magnesiumsalze durch Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure, trennten die Ätherschicht ab und trockneten sie nach dem Filtrieren über Natriumsulfat.

Der Ätherrückstand enthält mehrere Substanzen mit sehr verschiedenem Siedepunkt. Wir fingen folgende Fraktionen auf:

1. Fraktion	Sdp _{8 mm} 110—130°	4,7 g
2. Fraktion	Sdp _{8 mm} 130—146°	3,5 g
3. Fraktion	Sdp _{8 mm} 148—160°	8,0 g
4. Fraktion	Sdp _{8 mm} 180—240°	3,5 g
(Die Temperatur stieg hier bei jedem Tropfen sprungweise an.)		
5. Fraktion	Sdp _{0,03 mm} 170°	4,0 g
6. Fraktion	Sdp _{0,03 mm} 170—172°	2,8 g

Die Fraktionen 5 und 6 wurden noch zweimal im Vakuum destilliert und gingen dann nach einigen Tropfen Vorlauf unter 0,025 mm scharf bei 166—168° über. Sie bestehen aus dem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{58}$ (3,8-Dimethyl-1,10-di-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-decan) (VII).

4,673 mg Subst. gaben 14,755 mg CO_2 und 5,815 mg H_2O

$C_{30}H_{58}$	Ber. C 86,05	H 13,95%
Gef. „	86,11	„ 13,92%

$d_4^{17,3} = 0,8860$	$n_D^{17,3} = 1,43583$
-----------------------	------------------------

Mol.-Ref.	Ber. 136,33	Mol.-Gew.	Ber. 418,4
	Gef. 135,56		Gef. 429 (in Campher)

Aus den Fraktionen 3 und 4 liess sich durch wiederholte Destillation eine Hauptfraktion mit Sdp_{9 mm} 157° abtrennen, welche hauptsächlich aus dem 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanol-1-methyläther VI besteht. Doch haben wir die Verbindung

nicht völlig rein in Händen gehabt, indem der Methoxylgehalt etwas unter dem von der Theorie geforderten blieb.

6,190 mg Subst. gaben 5,190 mg AgJ (Methoxylbestimmung)
 $C_{17}H_{34}O$ Ber. OCH_3 12,19%
 Gef. „ 11,08%

4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexadien-(1,5)-ol-4 (VIII).

35 g α -Jonon und 36 g Allylbromid werden mit dem gleichen Volumen trockenen Äther verdünnt und im Verlauf von 1½ Stunden zu 7,3 g Magnesium, das mit wenig Äther überschichtet ist, tropfenweise zugegeben. Nach Zusatz eines Körnchens Jod und kurzem Erwärmen tritt eine lebhafte Reaktion ein, die durch entsprechende Kühlung in mässigen Grenzen gehalten wird. Zum Schluss erhitzt man das Gemisch noch ungefähr 1½ Stunden. Nach 2-stündigem Stehen wird zur Entfernung des nichtumgesetzten Magnesiums über Glaswolle filtriert, hierauf das Filtrat mit Eiswasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein schwach gelbliches Öl von nicht unangenehmem Geruch. Bei der Destillation im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Vorlauf	Sdp ₀ mm	—130°	2 g
2. Fraktion	Sdp ₀ mm	130—137°	2 g
3. Fraktion	Sdp ₀ mm	137—140°	28 g

Die dritte Fraktion ist ein farbloses, ziemlich leichtbewegliches Öl.

4,605 mg Subst. gaben 13,835 mg CO_2 und 4,580 mg H_2O
 $C_{16}H_{26}O$ Ber. C 81,98 H 11,18%
 Gef. „ 81,94 „ 11,13%

4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexatrien (IX).

18,6 g des Alkohols VIII kochten wir ungefähr 1½ Stunden mit 19 g Phenylisocyanat (entsprechend 2 Mol), wobei sich grössere Mengen Diphenylharnstoff krystallisiert abschieden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fügte man 200 cm³ Petroläther hinzu. Die Lösung wurde milchig trüb, klärte sich aber nach 1—2 Stunden vollständig unter Abscheidung weiterer Mengen Diphenylharnstoff. Man filtrierte sie von den abgeschiedenen Krystallen ab und schüttelte sie zur Zerstörung des Phenylisocyanats mit 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge, bis der Geruch des Phenylisocyanats verschwunden war. Nach Zugabe von wenig Wasser trennt sich die Lösung in zwei Schichten. Die untere, wässrige, wurde abgelassen, die obere, petrolätherische, dreimal mit 5-proz. Salzsäure und weiterhin noch so lange mit Wasser gewaschen, bis die Waschwasser neutrale Reaktion zeigten. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das

Lösungsmittel abdestilliert und die verbleibende ölige Flüssigkeit (16 g) im Vakuum fraktioniert. Hierbei gingen folgende Fraktionen über:

1. Fraktion	Sdp _{10 mm}	122—130°	6,5 g
2. Fraktion	Sdp _{10 mm}	130—133°	5,6 g
3. Fraktion	Sdp _{10 mm}	133—140°	4,0 g

In allen Fraktionen schieden sich beim Stehen über Nacht reichliche Mengen weisser krystalliner Massen ab, welche durch Filtration durch einen Glasgoochtiiegel von der Flüssigkeit abgetrennt wurden. Die Filtrate erwiesen sich nach der Analyse noch nicht als einheitlich, sondern enthielten immer noch gewisse Mengen des Alkohols VIII. Zur Abtrennung derselben behandelten wir die Fraktion 2 und 3 mit Natriumstückchen bei 110°. Hierauf schied sich eine beträchtliche Menge des Natriumsalzes des Alkohols VIII ab. Von diesem Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat über einer geringen Menge Natrium im Vakuum destilliert. Dabei ergaben sich folgende Fraktionen:

1. Fraktion	Sdp _{10 mm}	127—130°	3,5 g
2. Fraktion	Sdp _{10 mm}	130—131°	1,0 g

Beide Fraktionen sind wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeiten ohne nennenswerten Geruch. Analyse der Fraktion 1:

3,444 mg Subst. gaben 11,200 mg CO₂ und 3,485 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₄	Ber. C	88,80	H	11,20%
	Gef. „	88,70	„	11,32%

Oxydation mit Chromsäure: 0,1404 g Subst. gaben eine Essigsäuremenge, welche 13,8 cm³ 0,1-n. NaOH verbrauchte.

C ₁₆ H ₂₄	Ber. 2 CH ₃	13,88%
	Gef. „	14,74%

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 0,1422 g Subst. ergaben eine Essigsäuremenge, welche 7,1 cm³ 0,1-n. NaOH verbrauchte.

C ₁₆ H ₂₄	Ber. 1 CH ₃	6,94%
	Gef. „	7,49%

Der Ozonabbau, durchgeführt, wie wir dies für die Ozonisierung von β -Jonon und β -Carotin beschrieben haben¹⁾, ergab aus 1,1 g Substanz 0,3 g Isogeronsäure-semicarbonsäure, entsprechend 0,225 g Isogeronsäure, d. h. 23,4% der theoretischen Menge.

Darnach liegt in der analysierten Verbindung das 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3'-)-hexatrien vor. Die Substanz gibt, in Chloroform gelöst, mit einer Chloroformlösung von Antimontrichlorid eine intensiv braunrote Färbung, welche etwas nach Violett tingiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 14, 1035 (1931).