

## Zusammenfassung.

Aus 1,1-Dimethyl-2-oxymethyl-cyclohexanon-(3) wird das leicht dimerisierbare 1,1-Dimethyl-2-methylen-cyclohexanon-(3) in Verdünnung hergestellt und mit Acetessigester nach *Michael* kondensiert, wobei je nach Versuchsbedingungen ein mono- oder ein bicyclisches Kondensationsprodukt entsteht. Beide ergeben bei der Säurespaltung 1,1-Dimethyl-2-( $\beta$ -carboxy-äthyl)-3-oxy-3-carboxy-methyl-cyclohexan. Diese Oxy-dicarbonsäure wird lactonisiert und die erhaltene Lactonsäure der Pyrolyse unterworfen. Dabei entsteht quantitativ 1,1-Dimethyl-2-( $\beta$ -carboxy-äthyl)-3-methylen-cyclohexan. Durch Umsetzung dieser Verbindung mit Lithium-methyl erhält man isomerenfreies Dihydro- $\gamma$ -jonon.

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

142. Synthese von 6-Äthyl- $\alpha$ - und 6-Äthyl- $\beta$ -jonon

von W. Surber<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(27. IV. 54.)

Von den verschiedenen im Kern methylierten Jononen kommt, soviel wir wissen, nur dasjenige in der Natur vor, bei dem sich der zusätzliche Substituent in 6-Stellung befindet<sup>2)</sup>. Dieses besitzt auch den besten Geruch. 6-Methyl-jonon ist bekanntlich Iron (Naturverbindung  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form). Wir haben nun auch ein 6-Äthyl-jonon<sup>3)</sup> hergestellt, da uns diese Verbindung ebenfalls ein gewisses Interesse zu besitzen schien.

## 2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2).

Für die Synthese des 6-Äthyl-jonons benötigten wir 2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2) (IV). Dieses wurde folgendermassen hergestellt:

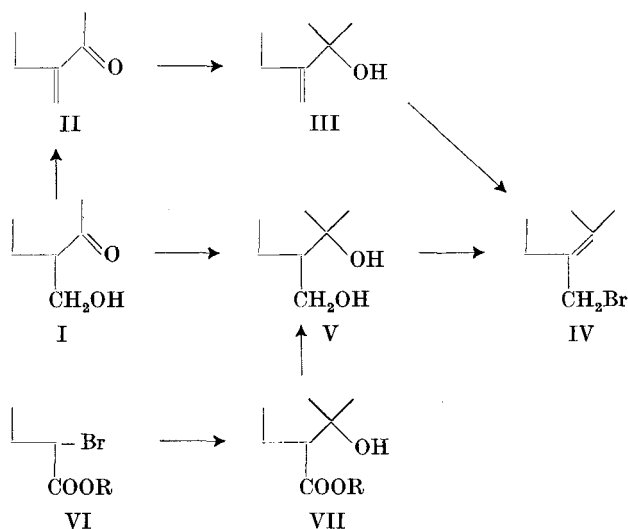
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. ETH., Zürich 1954.

<sup>2)</sup> Vgl. 4-Methyl-jonon, M. Winter, H. Schinz & M. Stoll, *Helv.* **30**, 2213 (1947); 5-Methyl-jonon, A. Rouvé & M. Stoll, *Helv.* **30**, 2216 (1947).

<sup>3)</sup> Bei gewissen Steroiden, deren Skelett am terpenartigen aliphatischen Ende die gleiche Gruppierung  aufweist wie das Pseudoiron, kennt man Vertreter mit R = CH<sub>3</sub> (Ergosterin) und R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Sitosterin, Stigmasterin).

1) 2-Äthyl-butanol-(1)-on-(3) (I)<sup>1)</sup> wurde durch Reduktion von  $\alpha$ -Äthyl-acetessigester nach einem von uns oft angewandten Verfahren<sup>2)</sup> gewonnen: vorerst wird die CO-Gruppe des  $\beta$ -Ketoesters durch Acetalisieren<sup>3)</sup> blockiert, hernach der erhaltene Ketalester der Reduktion nach *Bouveault-Blanc* oder mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Ketalalkohol unterworfen und schliesslich dieser durch Hydrolyse in den freien Ketoalkohol übergeführt. Das Reaktionsprodukt I lieferte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in schwach salzsaurer Methanollösung das Derivat des Wasserabspaltungsproduktes vom Smp.  $178^\circ$ .

Dehydratation des Ketoalkohols I durch Erhitzen mit wenig Jod auf  $160-180^\circ$  führte zum 2-Äthyl-buten-(1)-on-(3) (II). Die Konstitution mit endständiger Methylengruppe<sup>4)</sup> wurde durch die Bildung von Formaldehyd bei der Ozonisation bestätigt. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid entstand das gleiche Derivat wie aus dem Produkt I.



Das Äthylbutenon II lieferte bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid nach *Grignard* 2-Äthyl-3-methyl-buten-(1)-ol-(3) (III). Die Anwesenheit der endständigen Methylengruppe wurde

<sup>1)</sup> *J. Colonge & L. Cumet* hatten 2-Äthyl-butanol-(1)-on-(3) durch Kondensation von 1 Mol Methyl-propylketon mit  $\frac{3}{8}$  Mol Formaldehyd in Gegenwart von wässriger NaOH hergestellt, **B. 1947**, 839.

<sup>2)</sup> *H. Schinz* u. Mitarbeiter, **Helv.** **30**, 1483 (1947); **32**, 2151 (1949); **34**, 1514, 1523, 2329 (1951); **35**, 1066, 1333 (1952); **37**, 1227 (1954).

<sup>3)</sup> *E. J. Salmi*, **B. 71**, 1803 (1938); *E. J. Salmi & V. Ranniko*, **B. 72**, 601 (1939); *M. Kühn*, *J. pr. [2]* **156**, 103 (1940).

<sup>4)</sup> *H. R. Vogt*, Diss. ETH., 1954, beobachtete indessen bei der Wasserabspaltung eines höhern Homologen von I mit Jod Wanderung der primär gebildeten endständigen Doppelbindung in die Hauptkette.

wiederum durch Ozonisation und ferner durch das IR.-Spektrum festgestellt, welches deutliche ( $>C=CH_2$ )-Banden bei 909 und  $1645\text{ cm}^{-1}$  aufwies. Bei Behandlung des tertiären Carbinols III mit  $PBr_3$  in Gegenwart von wenig Pyridin bildete sich unter Allylumlagerung 2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2) (IV).

2) Die *Grignard*'sche Reaktion wurde statt am ungesättigten Keton II direkt am Ketol I vorgenommen. Man erhielt in diesem Fall, bei Behandlung mit mindestens 2 Mol  $CH_3MgJ$ , das 2-Äthyl-3-methyl-butandiol-(1,3) (V). Dieses gab bei der Behandlung mit Phosphortribromid und Pyridin in der Kälte unter Abspaltung von 1 Mol Wasser das Monobromid IV. Für eine bessere Methode zur Umwandlung von V in IV siehe unter 3.

3) 2-Äthyl-3-methyl-3-oxy-buttersäureester (VII), durch Kondensation von  $\alpha$ -Brom-buttersäureester und Aceton mit Zink nach *Reformatsky* gewonnen, wurde mit  $LiAlH_4$  zum Diol V reduziert. Unter der Einwirkung von 5 Gewichtsteilen bei  $0^\circ$  gesättigter wässriger Bromwasserstofflösung erhielt man aus dem Diol 2-Äthyl-3-methyl-1,3-dibrom-butan. Versuche zur Abspaltung von 1 Mol Bromwasserstoff aus dem Dibromid ergaben keine befriedigenden Resultate<sup>1)</sup>. Dagegen gelang es, durch kurze Behandlung mit einem nur geringen Überschuss von gesättigter Bromwasserstofflösung (ca. dreifaches Gewicht) mit guter Ausbeute direkt zum Monobromid IV zu gelangen.

1, 1, 3-Trimethyl-6-äthyl-2-(buten-2<sup>1</sup>-ylon-2<sup>3</sup>)-cyclohexen-(2 bzw. 3) (6-Äthyl- $\alpha$ - und 6-Äthyl- $\beta$ -jonon).

Jedes der nach den Methoden 1, 2 und 3 hergestellten Bromide wurde einzeln mit Natrium-acetessigester kondensiert. Das Reaktionsprodukt VIII lieferte beim Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung mit Bariumhydroxyd das 5-Äthyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) (IX)<sup>2)</sup>. Das dem Methylheptonen ähnliche Keton zeigte  $Sdp_{11}$   $85-86^\circ$ ;  $d_D^{21} = 0,8672$ ;  $n_D^{21} = 1,4538$ . Die Ketonpräparate, die ausgehend von den drei verschieden hergestellten Bromiden erhalten wurden, ergaben nach Smp. und Mischprobe je identische 2,4-Dinitrophenylhydrazone vom Smp.  $106^\circ$  und Semicarbazone vom Smp.  $151-152^\circ$ . Die Identität der Ketone wurde ferner durch die IR.-Spektren bewiesen. Diese zeigten bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  eine für die ( $>C=C<$ )-Gruppe charakteristische Schulter. Bei ca.  $890$  und

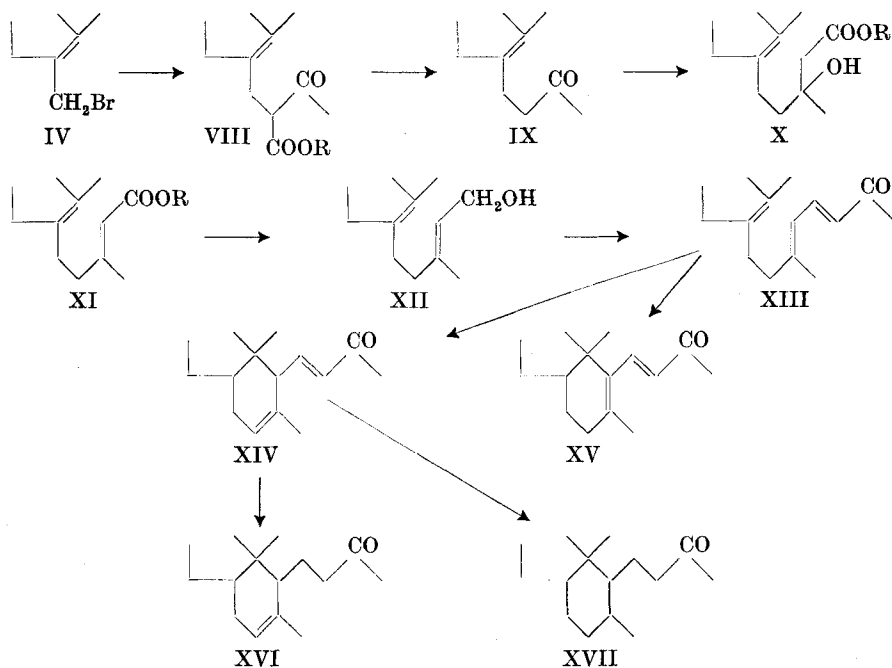
<sup>1)</sup> Beim analog gebauten nächst höhern Homologen, dem 4-Methyl-1,4-dibrom-pentan, erhielten *L. Ruzicka & M. Liguori*, *Helv.* **15**, 6 (1932), die Abspaltung von 1 Mol  $HBr$  durch Erhitzen mit K-Benzoat in Eisessig am Wasserbad, *L. Willmann & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 2401 (1952), durch Erhitzen mit Pyridin auf  $120^\circ$ .

<sup>2)</sup> Es wurde auch versucht, das Keton IX durch Umsetzung des Epoxy-Methylheptonen-ketals mit  $CH_3MgJ$  und nachfolgende Wasserabspaltung zu gewinnen. Es wurde aber ein unreines Produkt erhalten und die Methode deshalb nicht weiter ausgearbeitet (vgl. Diss. *W. Surber*).

1645  $\text{cm}^{-1}$  war dagegen keine Absorption zu beobachten ( $\text{>C=CH}_2$ ). Es lag also die reine Terpinolenform vor.

Für die weiteren Stufen der Synthese wurden die früher zur Darstellung des Irons befolgten verschiedenen Methoden<sup>1)</sup> kombiniert.

Das 5-Äthyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) (IX) wurde mit Bromessigester nach *Reformatsky* zum 3,7-Dimethyl-6-äthyl-3-oxy-octen-(6)-säureester-(1) (X) kondensiert. Diesen führte man durch Erhitzen mit Acetanhydrid ins Acetat über. Der Acetoxyester ergab bei der Pyrolyse bei 300° den 6-Äthyl-geraniumsäureester (XI). Die neu entstandene Doppelbindung befand sich praktisch vollständig in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Carboxygruppe, da das UV.-Spektrum bei 220  $\text{m}\mu$   $\log \epsilon = 4,0$  aufwies<sup>2)</sup>.



Die Reduktion des Esters XI mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther ergab 6-Äthylgeraniol (XII), eine blumig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 128°;  $d_4^{20} = 0,8860$ ;  $n_D^{20} = 1,4793$ . Der Alkohol war ein Gemisch der cis- und trans-Form, denn das Allophanat war nicht einheitlich: der schwerer lösliche Anteil schmolz bei 108°; aus der Mutterlauge wurde ein Präparat vom Smp. 93–94° isoliert. In Analogie mit den Verhältnissen

<sup>1)</sup> H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel & Ch. Tavel, *Helv.* **30**, 1810 (1947); H. Favre & H. Schinz, *Helv.* **35**, 1627 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. UV.-Spektrum von 6-Methyl-geraniumsäureester, Favre & Schinz, l. c.

beim Geraniol-Nerol-Paar<sup>1)</sup> dürfte das erste Präparat von der trans- und das zweite von der cis-Form herrühren.

Das 6-Äthyl-geraniol (XII) wurde der Reaktion nach *Oppenauer* mit Aluminium-isopropylat in einem siedenden Gemisch von Aceton und Benzol unterworfen, wobei 6,10-Dimethyl-9-äthyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) ( $\eta$ -Äthyl-pseudojonon) (XIII) gebildet wurde. Dieses zeigte nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P Sdp.<sub>0,04</sub> 96–97°;  $d_4^{21} = 0,8967$ ;  $n_D^{21} = 1,5291$ . Das Keton lieferte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid ein Derivat vom Smp. 146–147° und ein leichter lösliches Isomeres vom Smp. 128,5°.

Das  $\eta$ -Äthyl-pseudojonon (XIII) wurde auf drei verschiedene Arten cyclisiert:

1. Mit Phosphorsäure. Behandlung von XIII mit 85-proz. Phosphorsäure, zuerst bei Zimmertemperatur und hernach bei 30°, lieferte 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon (XIV), das nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P<sub>1</sub> folgende Eigenschaften zeigte: Sdp.<sub>0,05</sub> 84°;  $d_4^{21} = 0,9337$ ;  $n_D^{21} = 1,5000$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{15}H_{24}O$   $\sqrt{2}$  68,35; gef. 69,41;  $EM_D = +1,06$ . Das UV.-Spektrum zeigte ein Maximum bei 226 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,07$ ) und eine Inflexion bei 294 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,23$ ), die auf einen Gehalt von ca. 17% an  $\beta$ -Form schliessen lässt. Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 151–152°; aus der Mutterlauge isolierte man eine geringe Menge eines Präparates vom Smp. 142–143°. Das höher schmelzende Produkt wurde ins Dinitrophenylhydrazon umgewandelt, welches bei 131–132° schmolz.

2. Mit Bortrifluorid. Durch Einleiten von BF<sub>3</sub> in eine Lösung des aliphatischen Ketons XIII in absolutem Benzol bei 0° erhielt man ebenfalls ein zur Hauptsache aus 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon (XIV) bestehendes Cycloprodukt, das nach Reinigung durch Destillation die folgenden Konstanten aufwies: Sdp.<sub>0,2</sub> 96–98°;  $d_4^{21} = 0,9340$ ;  $n_D^{21} = 1,5040$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{15}H_{24}O$   $\sqrt{2}$  68,35; gef. 69,85;  $EM_D = +1,50$ ;  $\lambda_{\max}$  228 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,15$ ; Inflexion 296 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,09$ . Auch hier wurde, wie bei 1, ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 151–152° und wenig eines leichter löslichen Anteils vom Smp. 142–143° erhalten. Ausserdem liess sich ein drittes, sehr schwer lösliches Präparat vom Smp. 195° isolieren, das in ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 164–164,5° umgewandelt wurde.

3. Mit konz. Schwefelsäure. Behandlung des Ketons XIII mit konz. Schwefelsäure bei 0° lieferte 6-Äthyl- $\beta$ -jonon (XV), das nach Reinigung mit *Girard*-Reagens folgende Konstanten zeigte: Sdp.<sub>0,06</sub> 91–94°;  $d_4^{21} = 0,9421$ ;  $n_D^{21} = 1,5223$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{15}H_{24}O$   $\sqrt{2}$  68,35;

<sup>1)</sup> *Y. R. Naves & A. V. Grampoloff*, Helv. **25**, 1508 (1942) erhielten aus einem synthetischen Geraniol zwei Allophanate der Smp. 124–124,5 und 84–85°, von denen sie dem ersten trans-, dem zweiten cis-Form zuschrieben; vgl. 6-Methyl-geraniol von *Favre & Schinz*, l. c. (nach der gleichen Methode hergestellt wie unser 6-Äthyl-jonon): schwerer lösliches Allophanat Smp. 115°, leichter lösliches Präparat schmierig.

gef. 71,37;  $EM_D = +3,02$ ;  $\lambda_{\max}$  296  $m\mu$ ,  $\log \varepsilon = 3,87$ ; 224  $m\mu$ ,  $\log \varepsilon = 3,74$ . Das schwer lösliche, lichtempfindliche Phenylsemicarbazon zeigte Smp. 174°; das daraus hergestellt tiefrote Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 159–160°.

Das 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon riecht ähnlich wie  $\alpha$ -Iron. Ein Geruchsunterschied zwischen dem mit Phosphorsäure und dem mit Bortrifluorid hergestellten Präparat war nicht festzustellen. In Analogie zu den Verhältnissen beim synthetischen  $\alpha$ -Iron<sup>1)</sup> liegt es nahe, dem sich als Hauptmenge gebildeten 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon (Phenylsemicarbazon Smp. 151–152°) trans-(2,6)-Form und dem in geringerer Menge entstandenen Isomeren (Phenylsemicarbazon Smp. 142–143°) cis-(2,6)-Form zuzuschreiben. Das sehr schwer lösliche Phenylsemicarbazon vom Smp. 195°, das bei der Cyclisation mit Bortrifluorid ausserdem isoliert wurde, dürfte dem ebenfalls schwer löslichen Präparat vom Smp. 181° entsprechen, das aus synthetischem 6-Methyl- $\alpha$ -jonon und aus natürlichem Iron isoliert werden konnte<sup>2)</sup>.

Das 6-Äthyl- $\beta$ -jonon besitzt dem  $\beta$ -Iron analoge Eigenschaften und ist von diesem geruchlich kaum zu unterscheiden.

6-Äthyl- $\alpha$ -jonon (XIV) wurde in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Raney-Nickel in die in der Seitenkette abgesättigte Dihydroverbindung XVI übergeführt. Diese lieferte ein gut kristallisiertes Semicarbazon, das leicht in die sich durch verschiedene Löslichkeit auszeichnenden 2,6-stereoisomeren Formen getrennt werden konnte: Diese zeigten die Smp. 175–176° und 128–129°. In Analogie zu der Konfigurationszuteilung bei den 6-Methyl-dihydro- $\alpha$ -jononen dürfte im ersten Präparat die cis-, im zweiten die trans-Form vorliegen<sup>3)</sup>.

6-Äthyl- $\alpha$ -jonon wurde andererseits in Eisessig in Gegenwart von Platinoxid mit 3 Mol Wasserstoff zum entsprechenden Tetrahydroalkohol reduziert und dieser mit Chromsäure zum Tetrahydroketon XVII oxydiert. Dieses lieferte zwei Semicarbazone der Smp. 183–184° und 165–166°. Das letztere, das die Hauptmenge bildete, besitzt wahrscheinlich trans-(2,6)-Form.

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

### Experimenteller Teil<sup>4)</sup>.

1) 2-Äthyl-butanol-(1)-on-(3) (I).  $\alpha$ -Äthyl-acetessigester-äthylenketal: Ein Gemisch von 464 g  $\alpha$ -Äthyl-acetessigester, 241 g Äthylen-glykol und 930  $cm^3$  Benzol erhitzte man in Gegenwart von 110 mg Benzolsulfosäure 11 Std. unter Verwendung

<sup>1)</sup> C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. **32**, 2102 (1949).

<sup>2)</sup> Nach Y. R. Naves, Helv. **31**, 1280 (1948), als Neo-Form bezeichnet.

<sup>3)</sup> Die Richtigkeit dieser Zuteilung, die sich auf die Regel von Auwers & Skita stützt (Naves, Helv. **31**, 1103 (1948)) ist allerdings nicht genau bewiesen. Die entsprechenden Smp. beim synthetischen Dihydro-6-Methyl- $\alpha$ -jonon waren 171–172° und 146–147°, vgl. Seidel, Schinz & Ruzicka, Helv. **32**, 2102 (1949).

<sup>4)</sup> Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

eines Wasserabscheiders am Rückfluss. Die Aufarbeitung lieferte 274 g Ketalster vom Sdp.<sub>11</sub> 100–110°. Vorlauf und Zwischenfraktionen wurden einer zweiten Acetalisation unterworfen, wobei man nochmals 100 g Ketalster gewann. Gesamtausbeute an Ketalster 374 g (63%). Mittelfraktion Sdp.<sub>11</sub> 107°;  $d_4^{20} = 1,0409$ ;  $n_D^{20} = 1,4344$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{18}O_4$  51,06; gef. 50,67.

3,568 mg Subst. gaben 7,733 mg  $CO_2$  und 2,869 mg  $H_2O$

$C_{10}H_{18}O_4$  Ber. C 59,38 H 8,97% Gef. C 59,15 H 8,99%

Reduktion: a) 36,4 g Ketalster wurden mit 41,5 g Na und 620 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol reduziert<sup>1)</sup>. Man erhielt 15,3 g (53%) Ketalalkohol. Eine Mittelfraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 103° wurde analysiert.

3,680 mg Subst. gaben 8,092 mg  $CO_2$  und 3,347 mg  $H_2O$

$C_8H_{16}O_3$  Ber. C 59,97 H 10,07% Gef. C 60,01 H 10,18%

b) Ein Gemisch von 202 g Ketalster und 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde innerhalb 4 Std. unter Rühren zu 25 g  $LiAlH_4$  (30% Überschuss) in 450 cm<sup>3</sup> abs. Äther zugetropft und das Ganze hierauf 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die metallorganische Verbindung durch vorsichtige Zugabe von Wasser zersetzt, das  $Al(OH)_3$  auf einer Nutsche abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die Destillation lieferte 125 g (78%) Acetalalkohol vom Sdp.<sub>12</sub> 98–102°. Mittelfraktion 98,5°;  $d_4^{21} = 1,0418$ ;  $n_D^{21} = 1,4501$ ;  $M_D$  ber. für  $C_8H_{16}O_3$  41,75; gef. 41,33.

3,420 mg Subst. gaben 7,482 mg  $CO_2$  und 3,072 mg  $H_2O$

$C_8H_{16}O_3$  Ber. C 59,97 H 10,07% Gef. C 59,70 H 10,05%

Hydrolyse des Ketalalkohols: 107 g Ketalalkohol wurden mit 240 cm<sup>3</sup> Wasser, 25 cm<sup>3</sup> Alkohol und 4 Tropfen konz. HCl 90 Min. am kochenden Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisieren mit verd. NaOH wurde die Lösung mit  $(NH_4)_2SO_4$  gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Destillation im *Vigreux*-Kolben ergab 69,5 g (89%) Ketoalkohol I vom Sdp.<sub>12</sub> 91–94°;  $d_4^{20} = 0,9776$ ;  $n_D^{20} = 1,4342$ ;  $M_D$  ber. für  $C_6H_{12}O_2$  31,44; gef. 30,96<sup>2)</sup>.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid lieferte der Ketoalkohol das Derivat des Wasserabspaltungsproduktes II vom Smp. 178° (aus  $CHCl_3-CH_3OH$ ).

3,750 mg Subst. gaben 7,115 mg  $CO_2$  und 1,685 mg  $H_2O$

$C_{12}H_{14}O_4N_4$  Ber. C 51,97 H 5,07% Gef. C 51,78 H 5,03%

2) 2-Äthyl-buten-(1)-on-(3) (II). Man liess 11,6 g Ketol I in einen auf 160–180° erhitzten *Claisen*-Kolben von 10 cm<sup>3</sup> Inhalt, der einige Körnchen Jod enthielt, tropfen, wobei das Reaktionsprodukt kontinuierlich abdestillierte. Das Jod musste von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt werden, da es unwirksam wurde. Man erhielt 6,54 g (66%) 2-Äthyl-buten-(1)-on-(3) (II) vom Sdp.<sub>720</sub> 115–121°. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 178° und gab mit dem aus Ketol I erhaltenen Derivat keine Depression.

Ozonisation: 510 mg ungesättigtes Keton II wurden in 5 cm<sup>3</sup>  $CCl_4$  bei 0° bis zur Beständigkeit gegen  $Br_2$  ozonisiert, wobei man den Gasstrom nach dem Verlassen der Substanzlösung durch ein mit Wasser gefülltes Rohr streichen liess<sup>3)</sup>. Der bei der Reaktion gebildete Formaldehyd, der sich zum grössten Teil im Nachschaltrohr befand, wurde als Dimedonderivat nachgewiesen. Dieses schmolz nach einmaligem Umkristallisieren bei 187–188°.

3) 2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2) (IV) aus Carbinol III. 2-Äthyl-3-methyl-buten-(1)-ol-(3) (III): Eine *Grignard*'sche Lösung aus 23,5 g  $CH_3J$  und 4,0 g Mg in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde bei –18° unter Rühren tropfenweise mit 8,1 g Äthyl-butenon II in 30 cm<sup>3</sup> Äther versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht zersetzte man das Reaktionsprodukt mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 30 g  $NH_4Cl$ . Nach der

<sup>1)</sup> Für genauere Angaben betr. Methodik siehe *L. Willmann & H. Schinz, Helv. 32, 2151 (1949)*.

<sup>2)</sup> *J. Colonge & L. Cumet, Bl. 1947, 839*, geben für ihr auf anderm Weg hergestelltes Präparat an:  $d_4^{18} = 0,975$ ;  $n_D^{18} = 1,4362$ .

<sup>3)</sup> Ausführung nach *L. Ruzicka, C. F. Seidel & H. Schinz, Helv. 32, 1739 (1949)*.

üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation im *Widmer*-Kolben bei 14 mm folgende Fraktionen: 1. 25—47° 1,02 g; 2. 47—48° 5,20 g; 3. 48—108° 0,42 g. Fraktion 2 enthielt nach der Bestimmung des aktiven H 76,5% Carbinol III.

6,593 mg Subst. gaben 1,105 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (22°; 733 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O Ber. akt. H 0,882% Gef. akt. H 0,674%

Da das Carbinol nicht sehr beständig war, wurde auf eine weitere Destillation verzichtet. Die Verunreinigung (Keton II) wurde auf einer spätern Stufe (Ketoester VIII) abgetrennt. Bei der Ozonisation wurde wie bei II Formaldehyd erhalten und durch das Dimedonderivat vom Smp. 187—188° nachgewiesen. Das IR.-Spektrum zeigte Absorptionsbanden bei 909 und 1645 cm<sup>-1</sup>.

Bromierung von Carbinol III: Ein Gemisch von 5,95 g Carbinol III und 1,44 g Pyridin liess man unter Rühren bei 0° zu 10,0 g PBr<sub>3</sub> in 10 cm<sup>3</sup> tiefsiedendem Petroläther tropfen. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die Flüssigkeit abdekantiert und der Rückstand mit Äther nachgespült. Die vereinigten Lösungen wurden auf Eiswasser gegossen, das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösungen mit Wasser, verd. HCl und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die Destillation des Produktes aus dem Äther bei 11 mm im *Vigreux*-Kolben ergab: 1. 57—61° 1,5 g; 2. 61—63° 3,14 g. Fraktion 2 (Monobromid IV) zeigte  $d_4^{21} = 1,2058$ ;  $n_D^{21} = 1,4945$ .

4) 2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2) (IV) aus Diol V. 2-Äthyl-3-methyl-butandiol-(1,3): 37 g Ketol I gaben bei der Umsetzung mit der *Grignard*'schen Verbindung aus 109 g CH<sub>3</sub>J und 18,6 g Mg in 290 cm<sup>3</sup> Äther 30 g (71%) bei 116—117° (13 mm) siedendes 2-Äthyl-3-methyl-butandiol-(1,3) (V). Mittelfraktion:  $d_4^{20} = 0,9482$ ;  $n_D^{20} = 1,4448$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 37,57; gef. 37,09.

3,660 mg Subst. gaben 8,535 mg CO<sub>2</sub> und 4,006 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 63,59 H 12,20% Gef. C 63,64 H 12,25%

Bromierung von Diol V mit PBr<sub>3</sub>: Zu 10,0 g PBr<sub>3</sub> in 10 cm<sup>3</sup> Petroläther liess man unter Rühren bei -15° ein Gemisch von 6,7 g Diol V und 1,4 g Pyridin zutropfen. Das Ganze wurde noch 1 Std. weitergerührt und dann 12 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Aufarbeitung ergab 3,5 g (39%) Monobromid IV vom Sdp.<sub>11</sub> 56—58°;  $n_D^{19} = 1,4935$ .

2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2) (IV) aus Oxyester VII (über Diol V). 2-Äthyl-3-methyl-3-oxy-buttersäureester (VII): Zu 13,1 g aktivierten Zinkspänen liess man ein Gemisch von 36,2 g  $\alpha$ -Brombuttersäure-methylester (VI; R = CH<sub>3</sub>), 11,6 g abs. Aceton und 140 cm<sup>3</sup> abs. Benzol tropfen. Nach beendeter Zugabe wurde das Ganze am Rückfluss gekocht, das Reaktionsgemisch hierauf bei 0° mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt und mit Äther, Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aufgearbeitet. Man erhielt 23,6 g (73%) Oxyester VII vom Sdp.<sub>12</sub> 78—79°;  $d_4^{21} = 0,9869$ ;  $n_D^{21} = 1,4335$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 42,32; gef. 42,23.

4,209 mg Substanz gaben 9,278 mg CO<sub>2</sub> und 3,838 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 59,98 H 10,07% Gef. C 60,16 H 10,20%

Reduktion des Oxyesters VII zum Diol V: 32,4 g Oxyester VII wurden mit 7,51 g LiAlH<sub>4</sub> (30% Überschuss) in 210 cm<sup>3</sup> abs. Äther reduziert und 22,5 g (84%) bei 112,5—115° (12 mm) siedendes Diol V erhalten. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 113,5—114°;  $d_4^{20} = 0,9450$ ;  $n_D^{20} = 1,4475$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 37,57; gef. 37,41.

3,977 mg Subst. gaben 9,296 mg CO<sub>2</sub> und 4,345 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 63,59 H 12,20% Gef. C 63,79 H 12,23%

Das I.R.-Spektrum stimmte mit demjenigen des Diols aus Ketoalkohol I überein.

Bromierung von Diol V zum Dibromid: 10,0 g Diol V schüttelte man mit 50 g wässriger, bei 0° gesättigter HBr-Lösung 1 Minute kräftig durch, wobei Braun-



färbung eintrat. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Ganze auf Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Destillation bei 12 mm im *Vigreux*-Kolben ergab: 1. 60–85° 2,07 g;  $d_4^{20} = 1,347$ ;  $n_D^{20} = 1,4983$ ; 2. 85–90° 1,60 g;  $d_4^{20} = 1,478$ ;  $n_D^{20} = 1,5048$ ; 3. 90–95° 7,20 g;  $d_4^{20} = 1,510$ ;  $n_D^{20} = 1,5055$ . Fraktion 1 enthielt noch geringe Mengen Monobromid IV, 2 und 3 bestanden aus unreinem Dibromid; 3 wurde ein zweites Mal zur Analyse destilliert; Sdp.<sub>12</sub> 91°.

5,611 mg Subst. gaben 3,512 mg Br  
 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$  Ber. Br 61,95% Gef. C 62,59%

Ein weiterer Ansatz von 15 g Diol V und 46 g HBr-Lösung wurde 3 Std. am kochenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte ein uneinheitlich siedendes Gemisch von Mono- und Dibromid. Versuche zur Abspaltung von 1 Mol HBr aus der Dibromid-Fraktion (mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$  und mit Pyridin) verliefen praktisch erfolglos.

Bromierung von Diol V zum Monobromid IV: 18,5 g Diol V wurden mit 50 g wässriger HBr-Lösung (bei 0° gesättigt) versetzt, wobei leichte Erwärmung und Dunkel-färbung eintrat. Nach 6-stündigem Stehen wurde die Lösung in Eiswasser gegossen. Die Aufarbeitung ergab neben 1,52 g Vorlauf 16,7 g (67%) Monobromid IV vom Sdp.<sub>11</sub> 50–60°;  $d_4^{20} = 1,2061$ ;  $n_D^{20} = 1,4937$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$   $\overline{1}$  41,82; gef. 42,71.

3,425 mg Subst. gaben 6,021 mg  $\text{CO}_2$  und 2,318 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 3,648 mg Subst. gaben 1,622 mg Br  
 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$  Ber. C 47,47 H 7,40 Br 45,13%  
 Gef. „ 47,97 „ 7,57 „ 44,46%

Ein weiterer Ansatz mit gleichen Mengen Diol und HBr wurde 12 Std. auf der Maschine geschüttelt. Es wurden 12 g grösstenteils bei 85–96° (11 mm) siedendes Produkt gewonnen, das hauptsächlich aus Dibromid und nur wenig Monobromid bestand.

5) 5-Äthyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) (IX) (über Ketoester VIII). 5-Äthyl-6-methyl-3-carbäthoxy-hepten-(5)-on-(2) (VIII). Jedes der nach den Methoden 1, 2 und 3<sup>1)</sup> erhaltenen Bromide IV wurde einzeln weiterverarbeitet: 2,6 g Na wurden in 45 cm<sup>3</sup> abs.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gelöst, 14,8 g Acetessigester und darauf 14,8 g Monobromid IV zutropft. Zur Vervollständigung der Reaktion kochte man das Gemisch hernach 1 Std. am Rückfluss. Aus dem Reaktionsgemisch wurde der Ketoester VIII mit Wasser ausgefällt und in Äther aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 14,2 g (75%) Produkt VIII vom Sdp.<sub>12</sub> 125–132°. Mittelfraktion Sdp.<sub>12</sub> 131–132°;  $d_4^{21} = 0,9638$ ;  $n_D^{21} = 1,4561$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$   $\overline{1}$  63,43; gef. 63,84.

3,645 mg Subst. gaben 9,186 mg  $\text{CO}_2$  und 3,218 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,77 H 9,87%

Spaltung des Ketoesters VIII zum Keton IX: Jeder der aus den drei Bromid-Präparaten gewonnenen Ketoester wurde einzeln der Ketonspaltung unterworfen. 28 g VIII wurden 24 Std. mit 46 g krist.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  8 aq. (15% Überschuss) in 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 110 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde der Niederschlag mit verd. HCl gelöst und das Öl mit Äther ausgeschüttelt. Aus der neutral gewaschenen ätherischen Lösung gewann man 15,4 g (80%) 5-Äthyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) (IX) vom Sdp.<sub>11</sub> 81–87°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 85–86°;  $d_4^{21} = 0,8672$ ;  $n_D^{21} = 1,4538$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$   $\overline{1}$  47,92; gef. 48,15.

Die drei Ketonpräparate zeigten identische I.R.-Spektren mit einer Schulter bei 1675 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C}=\text{C}<$ ). Bei ca. 990 und 1645 cm<sup>-1</sup> keine Absorption.

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungen 1. 2. und 3. beziehen sich auf die verschiedenen Parallelpräparate. Bei 1. war das Bromid IV aus Carbinol III gewonnen, bei 2. aus Diol V mit  $\text{PBr}_3$  und bei 3. aus Oxyester VII über Diol V mit HBr.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone schmolzen bei 106°, die Semicarbazone bei 151 bis 152° und waren nach Mischprobe je untereinander identisch. Alle waren aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert.

1. 3,623 mg Subst. gaben 10,304 mg CO<sub>2</sub> und 3,883 mg H<sub>2</sub>O

2. 3,700 mg Subst. gaben 10,580 mg CO<sub>2</sub> und 3,877 mg H<sub>2</sub>O

3. 3,549 mg Subst. gaben 10,112 mg CO<sub>2</sub> und 3,766 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (Keton) Ber. C 77,86 H 11,76%

Gef. 1. C 77,61 H 11,99% 2. C 78,03 H 11,75% 3. C 77,79 H 11,87%

1. 4,255 mg Subst. gaben 8,959 mg CO<sub>2</sub> und 2,545 mg H<sub>2</sub>O

2. 3,710 mg Subst. gaben 7,813 mg CO<sub>2</sub> und 2,208 mg H<sub>2</sub>O

3. 4,542 mg Subst. gaben 9,576 mg CO<sub>2</sub> und 2,694 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (Dinitrophenylhydrazon) Ber. C 57,47 H 6,63%

Gef. 1. C 57,46 H 6,69% 2. C 57,47 H 6,66% 3. C 57,54 H 6,64%

1. 3,643 mg Subst. gaben 8,338 mg CO<sub>2</sub> und 3,237 mg H<sub>2</sub>O

2. 4,392 mg Subst. gaben 10,062 mg CO<sub>2</sub> und 3,945 mg H<sub>2</sub>O

3. 3,981 mg Subst. gaben 9,086 mg CO<sub>2</sub> und 3,585 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> (Semicarbazon) Ber. C 62,52 H 10,02%

Gef. 1. C 62,47 H 9,94% 2. C 62,52 H 10,05% 3. C 62,29 H 10,08%

6) η-Äthyl-pseudojonon (XIII) über die Stufen X, XI, XII. Oxyester X: Die Kondensation von 15,4 g 5-Äthyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) (IX) mit 17,4 g Bromessigester (verdünnt mit 12 cm<sup>3</sup> abs. Benzol) und 7,2 g Zink nach *Reformatsky*<sup>1)</sup> lieferte 19,2 g (79%) Oxyester X vom Sdp.<sub>0.1</sub> 96–98°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9519; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4599; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>  $\bar{M}$  69,57; gef. 69,72.

3,788 mg Subst. gaben 9,610 mg CO<sub>2</sub> und 3,684 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 69,38 H 10,81% Gef. C 69,23 H 10,88%

6-Äthyl-geraniumsäureester (XI): 58,1 g Oxyester X wurden 24 Std. mit 73,5 g Acetanhydrid am Rückfluss gekocht (Ölbad 160°). Hierauf wurden die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes bei 0,05 mm ergab: 1. 94–98° 6,2 g; 2. 98–102° 4,9 g; 3. 102° 50,0 g. Die Fraktionen 1 und 2 bestanden aus einem Gemisch von Acetoxyester und zweifach ungesättigtem Ester XI; in Fraktion 3 lag der reine Acetoxyester vor.

Die thermische Zersetzung des Acetoxyesters wurde folgendermassen ausgeführt: Ein *Vigreux*-Kolben von 10 cm<sup>3</sup> Inhalt, der einige *Raschig*-Ringe enthielt, wurde auf 300–310° erhitzt. Dann liess man langsam 61,2 g Acetat in den heissen Kolben tropfen, wobei der Ester XI und die Essigsäure abdestillierten. Das in Äther aufgenommene Destillat wurde mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Man erhielt 42,5 g (79%, bezogen auf Oxyester X) 6-Äthylgeraniumsäureester (XI) vom Sdp.<sub>11</sub> 132–138°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9142; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4703; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{M}$  67,57; gef. 68,50; EM<sub>D</sub> = +0,93.

3,700 mg Subst. gaben 10,179 mg CO<sub>2</sub> und 3,570 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 75,08 H 10,79%

UV.-Spektrum: λ<sub>max</sub> = 220 mμ, log ε = 4,0.

6-Äthyl-geraniol (XII). 22,4 g Äthyl-geraniumsäureester (XI) wurden mit 3,8 g LiAlH<sub>4</sub> (100% Überschuss) in 80 cm<sup>3</sup> abs. Äther reduziert. Man erhielt 16,2 g (89%) Äthyl-geraniol (XII) vom Sdp.<sub>11</sub> 125–129°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 128–128,5°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8860; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4793; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O  $\bar{M}$  58,21; gef. 58,38.

3,696 mg Subst. gaben 10,703 mg CO<sub>2</sub> und 4,015 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 79,06 H 12,17% Gef. C 79,03 H 12,16%

<sup>1)</sup> Analog der Kondensation von Methylheptenon und Bromessigester, vgl. *L. Ruzicka & H. Schinz*, *Helv.* **23**, 959 (1940).

Allophanat: Beim Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  konnte ein Präparat vom Smp.  $108^\circ$  (a) und ein solches vom Smp.  $93-94^\circ$  (b) isoliert werden.

a) 3,980 mg Subst. gaben 9,175 mg  $\text{CO}_2$  und 3,181 mg  $\text{H}_2\text{O}$

b) 3,690 mg Subst. gaben 8,472 mg  $\text{CO}_2$  und 2,950 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 62,66 H 9,02%

Gef. a) C 62,91 H 8,94% b) C 62,66 H 8,95%

$\eta$ -Äthyl-pseudojonon (XIII): 15,8 g Äthyl-geraniol (XII) wurden mit 17,7 g Al-Isopropylat (frisch destilliert) in einem siedenden Gemisch von 310  $\text{cm}^3$  abs. Benzol und 185  $\text{cm}^3$  Aceton 70 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde das Al-Alkoholat bei  $0^\circ$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt und das Kondensationsprodukt in Äther aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 16,6 g rohes  $\eta$ -Äthyl-pseudojonon (XIII) vom Sdp.<sub>0,05</sub>  $81-110^\circ$ .

Aus 6,16 g rohem Produkt erhielt man nach Reinigung mit Girard-Reagens P 2,29 g reines Keton XIII vom Sdp.<sub>0,04</sub>  $94-99^\circ$ , entsprechend 32% Ausbeute, auf Äthylgeraniol XII bezogen. Mittelfraktion: Sdp.<sub>0,04</sub>  $96-97^\circ$ ;  $d_4^{21} = 0,8967$ ;  $n_D^{21} = 1,5291$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$   $\sqrt{3}$  70,08; gef. 75,79;  $\text{EM}_D = +5,71$ .

3,441 mg Subst. gaben 10,323 mg  $\text{CO}_2$  und 3,407 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,87 H 11,08%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{OH}$  lieferte zwei Präparate der Smp.  $146-147^\circ$  (a) und  $128,5^\circ$  (b).

a) 4,253 mg Subst. gaben 9,774 mg  $\text{CO}_2$  und 2,614 mg  $\text{H}_2\text{O}$

b) 3,700 mg Subst. gaben 8,520 mg  $\text{CO}_2$  und 2,314 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 62,98 H 7,05%

Gef. a) C 62,72 H 6,88% b) C 62,84 H 7,00%

7) Cyclisation von  $\eta$ -Äthyl-pseudojonon (XIII). a) Mit Phosphorsäure<sup>1)</sup>. 8 g rohes  $\eta$ -Äthyl-pseudojonon wurden unter Wasserkühlung und Rühren während ca. 10 Min. zu 70 g 84-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  getropft. Dann erwärmte man das Gemisch 15 Min. auf  $30^\circ$  und beendete die Operation während 10 Min. bei  $40^\circ$ . Das bei der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde einmal destilliert und das Destillat über die Girard-Verbindung gereinigt (Reagens P). Erhalten 3,6 g 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon (XIV) vom Sdp.<sub>0,05</sub>  $83-85^\circ$ . Analysenfraktion Sdp.<sub>0,05</sub>  $84^\circ$ ;  $d_4^{21} = 0,9337$ ;  $n_D^{21} = 1,5000$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$   $\sqrt{2}$  68,35; gef. 69,41;  $\text{EM}_D = +1,06$ .

3,790 mg Subst. gaben 11,386 mg  $\text{CO}_2$  und 3,690 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,99 H 10,89%

UV.-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 226 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,07$ ; Infl.  $\lambda = 294 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,23$ .

Phenylsemicarbazon: 1,3 g des cyclischen Ketons XIV wurden mit 1,0 g Phenylsemicarbazid (10% Überschuss) in 5  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes erhielt man viel Derivat vom Smp.  $151-152^\circ$  (a) und aus den Mutterlaugen wenig vom Smp.  $142-143^\circ$  (b)<sup>2)</sup>.

a) 3,931 mg Subst. gaben 10,767 mg  $\text{CO}_2$  und 3,149 mg  $\text{H}_2\text{O}$

b) 3,662 mg Subst. gaben 10,046 mg  $\text{CO}_2$  und 2,894 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{ON}_3$  Ber. C 74,75 H 8,84%

Gef. a) C 74,75 H 8,96% b) C 74,87 H 8,84%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: 0,33 g Phenylsemicarbazon vom Smp.  $151-152^\circ$  wurden in 10  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst und mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenyl-

<sup>1)</sup> H. Grütter, R. Helg & H. Schinz, Helv. **35**, 771 (1952).

<sup>2)</sup> Das tiefer schmelzende Präparat war wahrscheinlich noch nicht einheitlich, da der Smp. nicht ganz konstant war.

hydrazin in 10 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH 20 Min. am Wasserbad erwärmt. Das entstandene Dinitrophenylhydrazon war eine unlösliche, klebrige Masse. Sie wurde nach Abgiessen der Lösung in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Nach Zusatz von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH wurde die Lösung eingeeengt. Beim Abkühlen schied sich das Derivat kristallin ab. Der Smp. 131–132° stieg beim Umkristallisieren nicht mehr.

3,802 mg Subst. gaben 8,769 mg CO<sub>2</sub> und 2,373 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 62,98 H 7,05% Gef. C 62,94 H 6,99%

b) Mit BF<sub>3</sub><sup>1)</sup>. In eine Lösung von 6,1 g rohem Äthyl-pseudojonon (XIII) in 20 cm<sup>3</sup> abs. Benzol wurden bei 0° 2,1 g BF<sub>3</sub> eingeleitet. Der erhaltene Komplex wurde durch Verrühren mit 25 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH zersetzt. Die Aufarbeitung lieferte 5,7 g 6-Äthyl-α-jonon (XIV) vom Sdp. 0,2 96–98°; d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 0,9340; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5040; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O  $\sqrt{2}$  68,35; gef. 69,85; EM<sub>D</sub> = +1,50.

3,660 mg Subst. gaben 10,987 mg CO<sub>2</sub> und 3,653 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,92 H 11,17%

UV.-Spektrum: λ<sub>max</sub> = 228 mμ, log ε = 4,15; Infl. λ = 296 mμ, log ε = 3,09.

Phenylsemicarbazon: Aus 2,2 g Cycloketon wurden ca. 400 mg Phenylsemicarbazon vom Smp. 195° (a), ca. 1,2 g vom Smp. 151–152° (b) und ca. 5 mg vom Smp. 142–143° (c) erhalten.

a) 3,945 mg Subst. gaben 10,811 mg CO<sub>2</sub> und 3,076 mg H<sub>2</sub>O

b) 3,999 mg Subst. gaben 10,943 mg CO<sub>2</sub> und 3,186 mg H<sub>2</sub>O

c) 3,874 mg Subst. gaben 10,572 mg CO<sub>2</sub> und 3,087 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 74,75 H 8,84%

Gef. a) C 74,79 H 8,73% b) C 74,68 H 8,92% c) H 74,47 H 8,92%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 195° ergab bei der Umwandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid ein Derivat vom Smp. 164–164,5°.

4,580 mg Subst. gaben 10,545 mg CO<sub>2</sub> und 2,962 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 62,98 H 7,05% Gef. C 62,83 H 7,24%

Aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 151–152° wurde ein Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 131–132° erhalten, das mit dem weiter oben beschriebenen Präparat (Cyclisation mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) identisch war.

c) Mit konz. Schwefelsäure. Man liess unter kräftigem Rühren zu 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,84) innerhalb 10 Min. 3,34 g rohes Äthyl-pseudojonon (XIII) tropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch zuerst orange und dann braun färbte. Nach fünfminütigem Rühren wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, mit Äther ausgezogen und neutral gewaschen. Man erhielt 1,7 g rohes Keton vom Sdp.<sub>0,08</sub> 85–105°. Das mit Girard-Reagens P gereinigte 6-Äthyl-β-jonon (XV) zeigte Sdp.<sub>0,06</sub> 91–94°; d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 0,9421; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5223; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O  $\sqrt{2}$  68,35; gef. 71,37; EM<sub>D</sub> = +3,02.

3,788 mg Subst. gaben 11,331 mg CO<sub>2</sub> und 3,788 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,63 H 11,19%

UV.-Spektrum: λ<sub>max</sub> = 296 mμ, log ε = 3,87; 224 mμ, log ε = 3,74.

Das lichtempfindliche Phenylsemicarbazon schmolz bei 174° (aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

3,756 mg Subst. gaben 10,286 mg CO<sub>2</sub> und 2,979 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 74,75 H 8,84% Gef. C 74,74 H 8,88%

Das aus dem Phenylsemicarbazon erhaltene 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 159–160°. Es wurde aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH als feine, dunkelrote Nadelchen gewonnen.

4,320 mg Subst. gaben 9,968 mg CO<sub>2</sub> und 2,696 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 62,98 H 7,05% Gef. C 62,97 H 6,98%

<sup>1)</sup> Y. R. Naves, Helv. 31, 1103 (1948); vgl. C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. 32, 2102 (1949).

8) Hydrierung von 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon (XIV). 6-Äthyl-dihydro- $\alpha$ -jonon (XVI): 590 mg Äthyl- $\alpha$ -jonon (XIV) (von Cyclisation mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) wurden in Gegenwart von 100 mg *Raney*-Nickel in Feinsprit bis zur Aufnahme von 1 Mol  $\text{H}_2$  hydriert. Die erhaltene Dihydroverbindung XVI wurde ins Semicarbazon verwandelt. Durch fraktionierte Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  konnte ein schwer lösliches Präparat vom Smp. 175–176° (a) und ein leicht lösliches vom Smp. 128–129° (b) (Hauptmenge) isoliert werden.

a) 3,696 mg Subst. gaben 9,328 mg  $\text{CO}_2$  und 3,424 mg  $\text{H}_2\text{O}$

b) 5,192 mg Subst. gaben 13,073 mg  $\text{CO}_2$  und 4,826 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{ON}_3$  Ber. C 68,77 H 10,46%

Gef. a) C 68,89 H 10,37% b) C 68,71 H 10,40%

1,17 g Äthyl- $\alpha$ -jonon, welches durch Cyclisation mit  $\text{BF}_3$  hergestellt worden war, hydrierte man auf die gleiche Weise. Die fraktionierte Kristallisation des Semicarbazons lieferte auch hier die beiden Präparate der Smp. 175–176° und 128–129°.

6-Äthyl-tetrahydro-jonon (XVII): 1,0 g Äthyl- $\alpha$ -jonon wurde in 3  $\text{cm}^3$  Eisessig in Gegenwart von 60 mg  $\text{PtO}_2$  24 Std. bis zur vollständigen Sättigung (365  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2$ ) hydriert. Zur Vermeidung der Bildung von Acetat verdünnte man die Säure mit einigen Tropfen Wasser. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Neutralisieren des Eisessigs wurde das Äthyl-tetrahydro-jonol in Äther aufgenommen. Durch 6-stündiges Schütteln des vom Äther befreiten Produktes mit 400 mg  $\text{CrO}_3$  (10% Überschuss) in 4  $\text{cm}^3$  20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde das Tetrahydroketon XVII erhalten, von dem zwei stereoisomere Semicarbazone der Smp. 183–184° (a) und 165–166° isoliert wurden.

a) 4,031 mg Subst. gaben 10,106 mg  $\text{CO}_2$  und 3,964 mg  $\text{H}_2\text{O}$

b) 4,128 mg Subst. gaben 10,360 mg  $\text{CO}_2$  und 4,038 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{ON}_3$  Ber. C 68,28 H 11,10%

Gef. a) C 68,42 H 11,00% b) C 68,49 H 10,95%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von Herrn H. Halbeis in alkoholischer Lösung mit Hilfe eines Beckman-Apparates, die IR.-Spektren von Herrn A. Hübscher mit einem Baird-Spektrographen aufgenommen.

### Zusammenfassung.

6-Äthyl- $\alpha$ - und 6-Äthyl- $\beta$ -jonon wurden, ausgehend von 2-Äthyl-3-methyl-1-brom-buten-(2), über die Stufen 5-Äthyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2), 6-Äthyl-geraniumsäureester, 6-Äthyl-geraniol und  $\eta$ -Äthyl-pseudojonon hergestellt. Die Eigenschaften der 6-Äthyl-jonone sind denen der entsprechenden 6-Methyl-jonone (Irone) analog. Das 6-Äthyl- $\alpha$ -jonon wurde ins Dihydro- und Tetrahydroketon übergeführt.

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