

synthetischem ( $\pm$ )-Cyclolavandulol<sup>1)</sup> (unter gleichen Bedingungen beide Smp. ebenfalls 205°) ohne Erniedrigung.

3,670 mg Subst. gaben 7,359 mg CO<sub>2</sub> und 2,608 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 54,75 H 7,94% Gef. C 54,72 H 7,95%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: 200 mg Semicarbazon wurden mit einer Lösung von 180 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 7 cm<sup>3</sup> methanolischer HCl (100 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH:4 cm<sup>3</sup> konz. HCl) direkt in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon verwandelt. Smp. 172° (dreimal aus CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH).

3,617 mg Subst. gaben 7,022 mg CO<sub>2</sub> und 1,848 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 52,74 H 5,53% Gef. C 52,98 H 5,72%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt. Das mit dem Spektrophotometer von *Baird* aufgenommene IR.-Spektrum verdanken wir Herrn Dr. *H. H. Günthard*.

### Zusammenfassung.

Lavandulol wurde aus 2,6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6) durch Anlagerung von Formaldehyd nach *Prins* und Pyrolyse des Reaktionsproduktes gewonnen. Der Alkohol bestand vorwiegend aus der Limonenform. Er wurde durch verschiedene Reaktionen identifiziert.

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

## 211. Über die Spaltung des Mesylesters von 2-Methyl-2-oxymethyl-cyclopentanon mit Basen

von *A. Eschenmoser* und *A. Frey*.

(13. VI. 52.)

Die Herstellung von Verbindungen, die eine endständige Doppelbindung bzw. eine semicyclische Methylengruppe enthalten, bietet im allgemeinen besondere Schwierigkeiten. Es sind zwar in der Literatur einige Methoden beschrieben, welche die Bereitung von solchen Verbindungen erlauben<sup>2)</sup>; ihre Anwendbarkeit ist indessen dadurch beschränkt, dass sie einerseits relativ energische Bedingungen benötigen und andererseits häufig Gemische von Reaktionsprodukten liefern.

<sup>1)</sup> *M. Brenner, U. Steiner & H. Schinz*, l. c., geben den Smp. 201—202° an; vgl. Anm. 6, S. 1659.

<sup>2)</sup> Neben den sonst üblichen Methoden zur Einführung von Doppelbindungen sind besonders die Pyrolyse von  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren, vgl. <sup>3)</sup><sup>4)</sup> (z. B.: Cyclohexenyl-essigsäure  $\rightarrow$  Methylen-cyclohexanon) und die Reduktion nach *Wolff-Kishner* von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Aldehyden, vgl. <sup>5)</sup><sup>6)</sup> (z. B.: Citral  $\rightarrow$   $\Delta^{2,7}$ -2,6-Dimethyl-octadien) zu nennen.

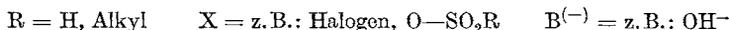
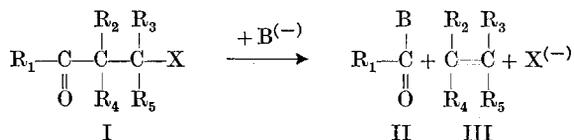
<sup>3)</sup> *O. Wallach, A. 359, 295* (1908).

<sup>4)</sup> *O. Wallach, A. 360, 27* (1908).

<sup>5)</sup> *G. Lardelli & O. Jeger, Helv. 32, 1817* (1949).

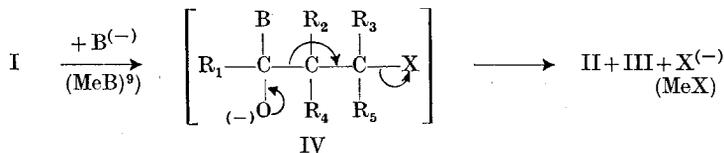
<sup>6)</sup> *R. Fischer, G. Lardelli & O. Jeger, Helv. 34, 1577* (1951).

Auf der Suche nach weiteren Methoden zur Einführung von Methyldoppelbindungen haben wir mit Untersuchungen über den Verlauf und die präparative Verwendbarkeit der noch wenig bekannten, durch Basen bewirkten Spaltung von Verbindungen vom Typus I begonnen.



Solche Spaltungen von C—C-Bindungen sind schon vor längerer Zeit bei gewissen Bromderivaten des Camphers, Fenchons und Pulegons beobachtet worden. So zum Beispiel ist bekannt, dass bei der Behandlung mit Alkali aus „β“-Bromcampher die α-Campholensäure<sup>1)</sup>, aus einem Monobromfenchon die γ-Fencholensäure<sup>2)</sup> und aus Pulegondibromid die Pulegensäure<sup>3)</sup> entstehen<sup>4)</sup>. Als analoge Spaltungen sind wohl auch die bekannte basenkatalysierte Decarboxylierung gewisser β-Bromcarbonsäuren<sup>5)</sup> und der kürzlich von H. Bretschneider & H. Haas<sup>6)</sup> festgestellte, durch Alkali bewirkte Zerfall des Tosylesters von α-Oxy-β,β-dimethyl-butylolacton in β,β-Dimethyl-acrylsäure und Formaldehyd zu betrachten. Schliesslich hat in neuester Zeit G. Richard<sup>7)</sup> beobachtet, dass gewisse β-Chlorketone bei der Umsetzung mit Grignard-Verbindungen Reaktionsprodukte liefern, deren Entstehung auf eine nach obigem Schema verlaufende Spaltung zurückzuführen ist.

Zur Erklärung der experimentellen Befunde lässt sich die Ansicht vertreten, dass ein stark basischer Zwischenzustand des Typus IV die konstitutionelle Voraussetzung für das Eintreten solcher Spaltungen von C—C-Bindungen darstellt<sup>8)</sup>.



Nach dieser Annahme scheinen derartige Zerfallsreaktionen im Prinzip bei solchen Verbindungen möglich, bei denen in β-Stellung zu einer potentiellen Alkoholatgruppe<sup>10)</sup> ein Substituent X steht, welcher als Anion eine schwache Base ist (z. B. Halogen, O—SO<sub>2</sub>R).

1) M. O. Forster, Soc. **1902**, 267.

2) H. Czerny, B. **33**, 2287 (1900).

3) O. Wallach, A. **289**, 337 (1896); A. **327**, 125 (1903).

4) Die Konstitution des erwähnten Monobromfenchons und der γ-Fencholensäure sind noch nicht mit Sicherheit festgelegt; vgl. F. W. Semmler & K. Bartelt, B. **40**, 432 (1907).

5) R. Fittig, A. **188**, 42, 80 (1877).

6) H. Bretschneider & H. Haas, M. **81**, 945 (1950).

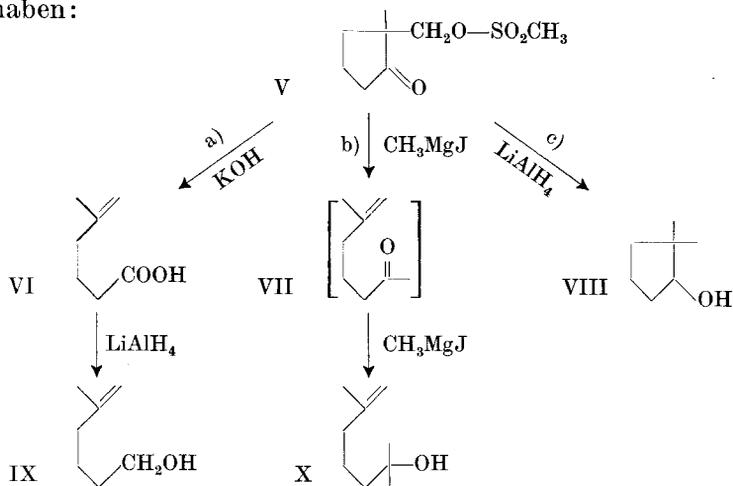
7) G. Richard, Bl. **1951**, 61C.

8) Zur Interpretation des Reaktionsmechanismus vergleiche auch H. Bretschneider & H. Haas (l.c.), G. Richard (l.c.) sowie S. Winstein, Bl. **1951**, 64C.

9) Z. B.: RMgJ usw.

10) Z. B.: Carbonylgruppe + Base; Alkoholgruppe – Proton usw.

Im folgenden soll über unsere ersten Resultate berichtet werden, die wir am Beispiel der leicht zugänglichen Modells substanz V gewonnen haben:



a) Beim Erwärmen von V mit 40-proz. wässriger Kalilauge wurde in 82-proz. Ausbeute 5-Methylen-hexansäure (VI) erhalten<sup>1</sup>). Das IR.-Spektrum zeigt die Banden der Methylendoppelbindung ( $893 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1655 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei der katalytischen Hydrierung (Platin-Eisessig) wurde ein Mol Wasserstoff verbraucht. Die Dihydrosäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  konnte in Form ihres bei  $151^\circ$  schmelzenden Benzylthiuroniumsalzes als 5-Methyl-hexansäure identifiziert werden. Die Ozonisierung lieferte Formaldehyd und in 70-proz. Ausbeute  $\gamma$ -Acetylbuttersäure.

b) Bei der Einwirkung von 3 Mol Methylmagnesiumjodid auf V entstand in 81-proz. Ausbeute eine Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , welcher auf Grund ihrer Entstehungsweise und ihrer Eigenschaften die Konstitution X zuzuschreiben ist. Mit Tetranitromethan ist eine Gelbfärbung zu beobachten, und nach *Zerewitinoff* ist ein Atom aktiver Wasserstoff nachweisbar. Im IR.-Spektrum treten die Banden der Hydroxylgruppe ( $3450 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Methylendoppelbindung ( $893 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1655 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Bei der Oxydation mit Perbenzoesäure und bei der katalytischen Hydrierung (Platin-Eisessig) wurden ein Atom Sauerstoff bzw. ein Mol Wasserstoff verbraucht<sup>2</sup>).

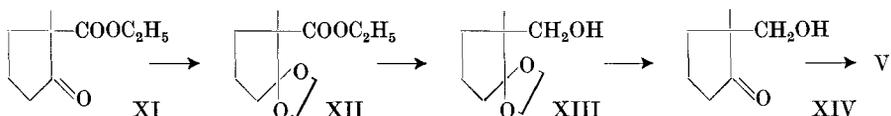
c) Die Reduktion von V mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther gab in 89-proz. Ausbeute 2,2-Dimethyl-cyclopentanol (VIII). Demnach entstand nicht der bei einem zu b) analogen Reaktionsverlauf

<sup>1</sup>) *J. v. Braun & A. Schmatloch*, B. **45**, 3649 (1912), erhielten in anderem Zusammenhang eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , der die Autoren ohne weitere Beweise die Konstitution VI zugeschrieben haben.

<sup>2</sup>) Bei der Umsetzung von V mit einem Mol Methylmagnesiumjodid konnten neben Ausgangsmaterial und X nur geringe Mengen des Ketons VII nachgewiesen werden.

zu erwartende Alkohol IX. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen fand keine Aufspaltung des Ringes, sondern normale Reduktion der Carbonyl- und Mesylestergruppierung statt<sup>1)</sup>.

Die bereits erwähnte Verbindung V konnte, ausgehend von Cyclopentanocarbonsäure-äthylester, auf die im Formelschema XI–XIV angedeutete Weise in einer Gesamtausbeute von 51% erhalten werden<sup>2)</sup>.



Die Überführung des methylierten  $\beta$ -Ketoesters XI in 2-Methyl-2-oxymethyl-cyclopentanone (XIV) erfolgte in Anlehnung an eine von *H. Schinz* und Mitarbeitern<sup>3)4)</sup> ausgearbeitete Methode durch Acetalisierung der Ketogruppe mit Äthylenglykol, Reduktion des Ketaesters XII mit Lithiumaluminiumhydrid zu XIII und Umsetzung des letzteren mit Aceton in Gegenwart von Benzolsulfosäure.

Über weitere Versuche, die im Zusammenhang mit solchen Spaltungen von C–C-Bindungen stehen, sowie über die Verwendung von VI für Synthesen in der Monoterpenreihe, soll später berichtet werden.

Der eine von uns (*A. E*) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil<sup>5)</sup>.

2-Methyl-2-carbäthoxy-cyclopentanone (XI). Zu 18 g pulverisiertem Natrium in 1 l absolutem Benzol wurden während 1 Std. unter Kühlung 100 g 2-Carbäthoxy-cyclopentanone getropft. Nun rührte man das Reaktionsgemisch bei 90°, bis alles Natrium reagiert hatte (40 Std.). In die gallertige Reaktionsmasse liess man unter gutem Rühren 250 g Methyljodid eintropfen und erhitzte anschliessend noch 48 Std. bei einer Ölbadtemperatur von 80–90° unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde das neutrale Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung dreimal mit Eiswasser gewaschen. Die Destillation ergab 94,5 g methylierten Ketoester vom Sdp. 94–98°/11 mm (Ausbeute 87%) (Ferrichloridprobe negativ). Eine durch nochmalige Destillation (Sdp. 94–95°/11 mm) erhaltene Mittelfraktion zeigte folgende Konstanten:  $n_D^{20} = 1,4472$ ;  $d_4^{20} = 1,0439$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 43,22; gef. 43,63.

3,914 mg Subst. gaben 9,081 mg CO<sub>2</sub> und 2,925 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,32 H 8,37%

2-Methyl-2-carbäthoxy-cyclopentanone-äthylencetal (XII). 67,7 g Ketoester und 33,6 g Äthylenglykol in 100 cm<sup>3</sup> Benzol wurden unter Zusatz von 100 mg p-Toluolsulfosäure gekocht (Badtemperatur 125–130°) und das entstehende Wasser kontinuierlich abgeschieden. Nach 10 Std. war die Reaktion beendet. Das Produkt nahm man in Äther auf und entfernte die p-Toluolsulfosäure durch Auswaschen mit gesättigter

<sup>1)</sup> Über die Reduktion von Tosylestern mit Lithiumaluminiumhydrid vgl. *H. Schmid* & *P. Karrer*, *Helv.* **32**, 1371 (1949). <sup>2)</sup> Vgl. den experimentellen Teil.

<sup>3)</sup> *H. Schinz* & *G. Schächli*, *Helv.* **30**, 1483 (1947).

<sup>4)</sup> *L. Willmann* & *H. Schinz*, *Helv.* **32**, 2151 (1949).

<sup>5)</sup> Mitbearbeitet von *H. Dietrich*, cand. sc. nat., Diplomarbeit ETH., 1950. Die Smp. sind nicht korrigiert.

Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand destilliert. Neben 13,3 g Vorlauf erhielt man 65,1 g Acetal vom Sdp. 115—120°/11 mm. Durch nochmalige Acetalisierung des Vorlaufs konnten weitere 10,0 g Acetal gewonnen werden (Ausbeute 88%). Das durch zweimalige Destillation gereinigte Acetal zeigte:  $n_D^{18} = 1,4610$ ;  $d_4^{18} = 1,1024$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{11}H_{18}O_4$  53,30; gef. 53,33.

3,917 mg Subst. gaben 8,841 mg  $CO_2$  und 2,903 mg  $H_2O$   
 $C_{11}H_{18}O_4$  Ber. C 61,66 H 8,47% Gef. C 61,60 H 8,29%

2-Methyl-2-oxymethyl-cyclopentanon-äthylencetal (XIII). Zu einer auf 0° gekühlten Aufschlemmung von 21,6 g Lithiumaluminiumhydrid in 500 cm<sup>3</sup> absolutem Äther liess man unter Rühren 77,6 g Acetalester XII in 80 cm<sup>3</sup> Äther zutropfen. Während 2 Std. wurde hierauf unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen zersetzte man das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit Wasser und dekantierte vom Aluminiumhydroxyd ab. Der Niederschlag wurde sechsmal mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 56,3 g reinen Acetalalkohol XIII (Ausbeute 90%) vom Sdp. 115—117°/15 mm. Zur Analyse wurde nochmals destilliert (Sdp. 106°/11 mm):  $n_D^{20} = 1,4779$ ;  $d_4^{20} = 1,1080$ ;  $M_D$  ber. für  $C_9H_{16}O_3$  43,99; gef. 44,02.

3,607 mg Subst. gaben 8,305 mg  $CO_2$  und 3,006 mg  $H_2O$   
 $C_9H_{16}O_3$  Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,83 H 9,33%

2-Methyl-2-oxymethyl-cyclopentanon (XIV). 27,1 g Acetal wurden 2½ Std. in 230 cm<sup>3</sup> absolutem Aceton unter Zusatz von 35 mg Benzolsulfosäure am Rückfluss gekocht. Hierauf saugte man das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ohne zu Erwärmen ab. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen. Die Destillation ergab neben wenig Rückstand 17,1 g des Ketons XIV vom Sdp. 103—108°/12 mm (Ausbeute 85%). Eine Mittelfraktion (Sdp. 98°/11 mm) zeigte:  $n_D^{20} = 1,4681$ ;  $d_D^{20} = 1,0477$ ;  $M_D$  ber. für  $C_7H_{12}O_2$  33,96; gef. 33,71.

3,649 mg Subst. gaben 8,762 mg  $CO_2$  und 3,070 mg  $H_2O$   
 $C_7H_{12}O_2$  Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,52 H 9,41%

Mesyester von 2-Methyl-2-oxymethyl-cyclopentanon (V). 12,6 g Ketol XIV in 13 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin wurden unter Feuchtigkeitsausschluss tropfenweise mit 14,7 g Mesylchlorid (mit 7 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin verdünnt) versetzt (Eiskühlung). Nach Stehenlassen über Nacht goss man das Reaktionsgemisch auf Eis, nahm es in Benzol auf und wusch die Lösung mit 2-n. Salzsäure, 2-n. Sodalösung und Wasser. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man bei der Destillation des Rohproduktes 18,1 g Mesyester vom Sdp. 124—132°/0,02 mm (Ausbeute 89%). Beim Stehenlassen kristallisierte das Produkt; Smp. 60—61° (aus Äther). Das rohe Reaktionsprodukt konnte auch ohne Destillation direkt aus Äther kristallisiert werden.

3,708 mg Subst. gaben 6,333 mg  $CO_2$  und 2,256 mg  $H_2O$   
 $C_8H_{14}O_4S$  Ber. C 46,58 H 6,84% Gef. C 46,61 H 6,81%

5-Methylen-hexansäure (VI). 5,1 g Mesyester V wurden ½ Std. mit 10 cm<sup>3</sup> 40-proz., wässriger Kalilauge unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Badtemperatur 125 bis 130°). Hierauf fügte man 50 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und kochte während weiteren 3 Std. Nach dem Erkalten der Lösung wurde mit Weinsäure auf Kongorot angesäuert, die ausgeschiedene freie Säure in Äther aufgenommen und die Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die Destillation lieferte neben 0,5 g harzigem Rückstand 2,6 g Säure vom Sdp. 107—109°/11 mm (Ausbeute 82%) (Tetranitromethanprobe gelb). Zur Analyse wurde nochmals destilliert (Sdp. 109°/12 mm);  $n_D^{21} = 1,4422$ ;  $d_4^{21} = 0,9507$ ;  $M_D$  ber. für  $C_7H_{12}O_2$  | 35,59; gef. 35,68.

3,776 mg Subst. gaben 9,077 mg  $CO_2$  und 3,239 mg  $H_2O$   
 $C_7H_{12}O_2$  Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,60 H 9,60%

IR.-Spektrum: vgl. theoretischen Teil.

Der *p*-Brom-phenacylester schmolz bei 48° (aus Methanol).

3,654 mg Subst. gaben 7,424 mg CO<sub>2</sub> und 1,729 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Br Ber. C 55,40 H 5,27% Gef. C 55,46 H 5,30%

*Hydrierung* zu 5-Methyl-hexansäure: 455 mg 5-Methylen-hexansäure wurden mit Platin in Eisessig hydriert. Nach 20 Min. waren 87 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen; nach weiteren 30 Min. stand die Hydrierung praktisch still. Gesamtaufnahme: 91,3 cm<sup>3</sup> (ber. für eine Doppelbindung: 89 cm<sup>3</sup>). Nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels wurde die Dihydrosäure destilliert (Sdp. 101–102°/11 mm; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4220; Tetranitromethanprobe negativ). Zu deren Charakterisierung wurde das *Benzylthiuroniumsalz* hergestellt: Smp. 149,5° (aus Methanol). In der Mischprobe mit dem bei 150,5° schmelzenden Benzylthiuroniumsalz von authentischer 5-Methyl-hexansäure<sup>1)</sup> konnte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet werden.

3,720 mg Subst. gaben 8,328 mg CO<sub>2</sub> und 2,660 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 60,99 H 7,85% Gef. C 61,09 H 8,00%

*Ozonisierung* zu  $\gamma$ -Acetylbuttersäure: 1,07 g der Säure VI wurden in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Tetrachlorkohlenstoff bei 0° bis zur Beständigkeit gegen Brom und Tetranitromethan ozonisiert. Die durchgehenden Gase wurden durch eine Wasservorlage geleitet, um den Formaldehyd aufzufangen. Das Ozonid zersetzte man durch zweistündiges Kochen mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser. Nach dem Abkühlen nahm man in Äther auf und extrahierte die sauren Anteile mit 2-n. Sodalösung. Der Sodauszug wurde mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert und die sauren Anteile im Extraktionsapparat 48 Std. ausgezogen. Durch Destillation erhielt man 755 mg Ketosäure vom Sdp. 145–149°/11 mm (Ausbeute 70%). Zur Analyse wurde nochmals destilliert.

4,227 mg Subst. gaben 8,564 mg CO<sub>2</sub> und 3,006 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 55,37 H 7,75% Gef. C 55,29 H 7,96%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 143–143,5° (aus Methylenchlorid/Äther). Es wurde hergestellt durch Umsetzung der freien Säure mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig. In der Mischprobe mit dem gleichen Derivat von authentischer  $\gamma$ -Acetyl-buttersäure<sup>2)</sup> wurde keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet.

3,657 mg Subst. gaben 6,249 mg CO<sub>2</sub> und 1,429 mg H<sub>2</sub>O  
 2,961 mg Subst. gaben 0,493 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 720 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 46,45 H 4,55 N 18,06%  
 Gef. „ 46,64 „ 4,37 „ 18,25%

Zum Nachweis des Formaldehyds versetzte man die Wasservorlage mit einer alkoholischen Lösung von Dimedon. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurden 492 mg Kondensationsprodukt vom Smp. 186° erhalten (Ausbeute 20%).

Umsetzung von V mit Methylmagnesiumjodid. Zu der aus 25 g Methyljodid und 3,65 g Magnesium in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Äther hergestellten *Grignard*-Verbindung wurden unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis 9,5 g in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und 20 cm<sup>3</sup> Tetrahydro-furan gelöster Mesylester V getropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch während 3 Std. am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung (Ammoniumchlorid usw.) erhielt man bei der Destillation neben einem Vorlauf von 0,6 g und wenig harzigem Rückstand 5,3 g Alkohol X vom Sdp. 68–72°/11 mm (Ausbeute 81%) (Tetranitromethanprobe gelb). Eine durch nochmalige Destillation erhaltene Mittelfraktion (Sdp. 70–72°/11 mm) zeigte: n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4568; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8773; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O | $\bar{1}$  44,81; gef. 44,73.

3,749 mg Subst. gaben 10,434 mg CO<sub>2</sub> und 4,248 mg H<sub>2</sub>O  
 4,331 mg Subst. gaben 0,756 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (23°, 722 mm)  
 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 75,99 H 12,76 „H“ 0,71% Gef. C 75,96 H 12,68 „H“ 0,69%

<sup>1)</sup> C. Paal & Th. Hoffmann, B. 23, 1495 (1890).

<sup>2)</sup> R. Fittig & L. Wolff, A. 216, 129 (1882); W. H. Bentley & W. Perkin jun., Soc. 69, 1510 (1896).

IR.-Spektrum: vgl. theoretischer Teil.

Es liegt der ungesättigte Alkohol X vor.

Die quantitative Verfolgung der *Oxydation mit Perbenzoesäure* in Chloroform bei 0° zeigte den Verbrauch von 0,97 Atomen aktiven Sauerstoffs an.

*Hydrierung*: 291 mg des Alkohols X wurden mit Platinkatalysator in Eisessig hydriert. Nach 45 Min. waren 43,5 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen. Nach weiteren 40 Min. stand die Hydrierung praktisch still. Gesamtaufnahme: 44,4 cm<sup>3</sup> (ber. für eine Doppelbindung: 49 cm<sup>3</sup>). Das Hydrierungsprodukt zeigte mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr.

Reduktion von V mit Lithiumaluminiumhydrid. Zu 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid wurden während 45 Min. bei 0° 3,0 g in 120 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöster Mesylester getropft. Die Ätherlösung dampfte man bis auf 30 cm<sup>3</sup> ein und kochte noch während 3 Std. am Rückfluss. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung wie üblich mit Wasser zersetzt und das so ausgefallene Aluminiumhydroxyd mit Äther mehrmals gewaschen. Nach dem Eindampfen der vereinigten, mit Wasser neutral gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösungen ergab die Destillation neben 0,15 g Vorlauf 1,40 g (Ausbeute 89%) eines farblosen Öls (Sdp. 100°/110 mm). Das durch nochmalige Destillation gereinigte Produkt schmolz bei 28—29°.

3,678 mg Subst. gaben 9,936 mg CO<sub>2</sub> und 4,028 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 73,67 H 12,31% Gef. C 73,73 H 12,25%

Das IR.-Spektrum ist identisch mit demjenigen von authentischem 2,2-Dimethylcyclopentanol<sup>1)</sup> (hergestellt durch Reduktion von 2,2-Dimethylcyclopentanon mit Lithiumaluminiumhydrid).

Das *Phenylurethan* zeigte den Smp. 86—87° (Aceton/Ligroin). Keine Depression in der Mischprobe mit dem bei 88—89° schmelzenden Phenylurethan von authentischem 2,2-Dimethylcyclopentanol.

3,576 mg Subst. gaben 9,536 mg CO<sub>2</sub> und 2,502 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 72,07 H 8,21% Gef. C 71,96 H 8,32%

5-Methyl-hexen-(5)-ol (IX). 2,6 g 5-Methylenhexensäure, in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, wurden bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren zu 2,6 g Lithiumaluminiumhydrid in 70 cm<sup>3</sup> absolutem Äther getropft und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung lieferte die Destillation 2,1 g Alkohol vom Sdp. 69—72°/11 mm (Ausbeute 91%). Zur Analyse wurde nochmals destilliert (Sdp. 71°/11 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4415; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8445; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O  $\sqrt{1}$  35,58; gef. 35,69.

3,463 mg Subst. gaben 9,356 mg CO<sub>2</sub> und 3,860 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 73,67 H 12,31% Gef. C 73,73 H 12,47%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt. Die Aufnahme und Diskussion der IR.-Spektren verdanken wir Herrn P. D. Dr. Hs. H. Günthard.

### Zusammenfassung.

Der Mesylester von 2-Methyl-2-oxymethylcyclopentanon wurde hergestellt und mit anioniden Reagentien umgesetzt. Dabei konnte festgestellt werden, dass auf diese Weise unter Ringaufspaltung Verbindungen mit endständiger Doppelbindung erhalten werden können.

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

<sup>1)</sup> N. Kishner, C. 1908, II, 1342.