

HERMANN OEDIGER und KARL EITER

(unter Mitarbeit von RUDOLF LORENZ und EBERHARD STEIN)

Synthese und Konstitution des
2-Methyl-4-[2.6.6-trimethyl- Δ^1 -cyclohexenyl]- Δ^3 -butenals-(1);
(Allo- β -C₁₄-aldehyd)^{1,2)}

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

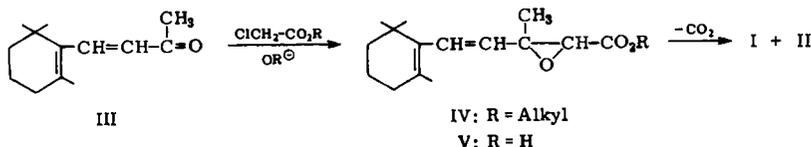
(Eingegangen am 17. August 1963)

Das Studium der in der Literatur bekannt gewordenen Darstellungsmethoden für 2-Methyl-4-[2.6.6-trimethyl- Δ^1 -cyclohexenyl]- Δ^2 -butenal-(1) („ β -C₁₄-Aldehyd“) führt durch die Charakterisierung von Reaktionsprodukten zum besseren Verständnis dieser Synthesen und zur Darstellung des bisher unbekanntenen Allo- β -C₁₄-aldehyds.

„ β -C₁₄-Aldehyd“ (I) ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die technische Synthese von Vitamin A³⁾. Aus diesem Grunde haben sich seit 25 Jahren mehrere Forschergruppen mit seiner Synthese beschäftigt. β -C₁₄-Aldehyd (I) unterscheidet sich vom Allo- β -C₁₄-aldehyd (II) lediglich durch die Lage der exocyclischen Doppelbindung.



Die Darstellung des β -C₁₄-Aldehyds verläuft bei allen Autoren grundsätzlich gleichartig. β -Jonon (III) wird nach DARZENS mit Monochloressigsäure-alkylester kondensiert, der entstandene Glycidester IV verseift und die nach der Verseifung vorliegende Säure V decarboxyliert, wobei ein C₁₄-Aldehyd entsteht.



Die Strukturähnlichkeit von I und II macht es verständlich, daß die verschiedenen Arbeitskreise sich bei ihren synthetisierten Aldehyden für verschiedene Strukturen

1) K. EITER, H. OEDIGER, R. LORENZ und E. STEIN, D. A. S. 1142595, C. A. **58**, P 11238^b [1963].

2) Wir schlagen diesen Namen zum Unterschied von β -C₁₄-Aldehyd vor.

3) O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER, Helv. chim. Acta **30**, 1911 [1947].

entschieden. S. ISHIKAWA und Mitarbb.⁴⁾, N. MILAS und Mitarbb.⁵⁾ sowie I. HEILBRON⁶⁾ führten eine Dreistufensynthese durch und ordneten (außer I. HEILBRON) ihrem in schlechten Ausbeuten erhaltenen Aldehyd die Konstitution II zu. Alle späteren Autoren wie I. HEILBRON⁷⁾, O. ISLER³⁾, H. H. INHOFFEN⁸⁾ und G. I. SAMOKHVALOV⁹⁾, die auf die in sehr guten Ausbeuten verlaufende Einstufensynthese von O. ISLER zurückgreifen, lehnten die Konstitution II ab und lieferten für die vorgeschlagene Formel I Beweise.

Die Brechungsindices der von den verschiedenen Bearbeitern synthetisierten Aldehyde sowie die Schmelzpunkte ihrer Thiosemicarbazone weichen jedoch teilweise so stark voneinander ab, daß es sich nicht um identische Stoffe handeln kann.

Tab. 1. Brechungsindices der von verschiedenen Arbeitskreisen hergestellten β -C₁₄-Aldehyde und Schmelzpunkte der Thiosemicarbazone

Autoren	n_D (Temp. in °C)	Thiosemicarbazone Schmp. in °C
ISHIKAWA	1.5054 (25)	160
MILAS	1.5134 (25)	156–159
ISLER	1.5112 (20)	195–196
HEILBRON	1.5059 (24)	192

Aus diesem Grunde erschien eine erneute Untersuchung notwendig.

DREISTUFENSYNTHESE

Die Dreistufensynthesen der genannten Autoren^{4–6)} unterscheiden sich nur geringfügig, so daß eine grundsätzlich ähnliche Reaktionsfolge zu erwarten ist. Nach unseren Untersuchungen entsprechen sie (ausgehend von IV) dem Formelbild auf S. 551

Der Oxidoester IV, durch Variation der Versuchsbedingungen in guter Ausbeute erhältlich, ist sehr hydrolysenempfindlich und daher nur schwierig zu reinigen. Sein Nachweis gelingt jedoch durch UV- und IR-Spektroskopie des Rohproduktes.

Bei der sauren Hydrolyse entsteht neben dem Hydroxyester VI ein Estergemisch, dem wir die Strukturen VII und VIII zuordnen wollen; sie sind bereits von N. MILAS als mögliche Folgeprodukte vorgeschlagen worden. Die Bildungsweise läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß sich das Molekül nach der protonkatalysierten Öffnung des Epoxydringes, die aufgrund der Nachbarstellung der Carbonylgruppe einheitlich erfolgt, in zwei Richtungen stabilisiert. Entweder findet unter Verschiebung der Doppelbindungen die Abspaltung des Protons aus dem Cyclohexenring statt (A) — das

4) S. ISHIKAWA und T. MATSUURA, Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku Sect. A 3, 173 [1937], zit. nach C. 1937 II, 3452.

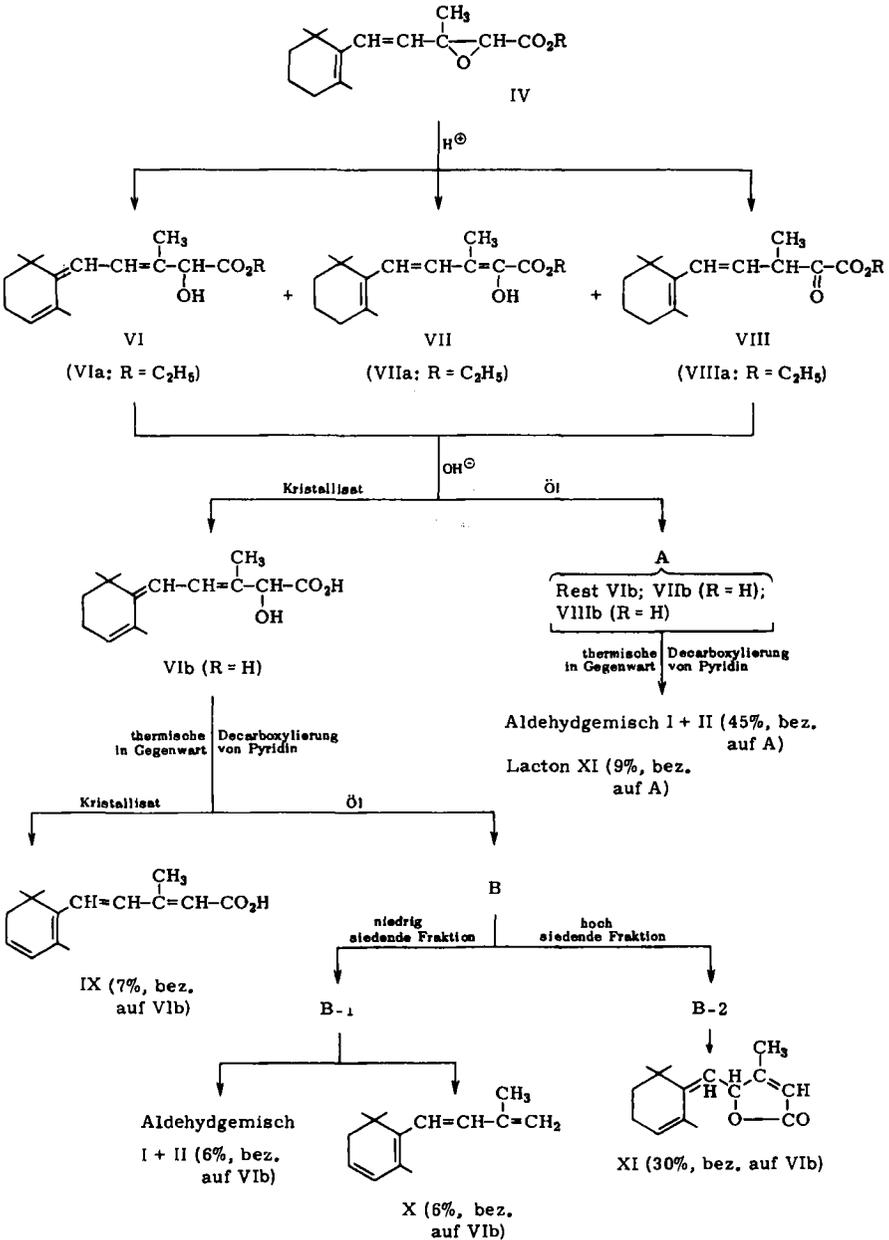
5) N. A. MILAS und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 70, 1584 [1948].

6) I. M. HEILBRON, A. W. JOHNSON, E. R. H. JONES und A. SPINKS, J. chem. Soc. [London] 1942, 727.

7) G. CHEESEMAN, I. HEILBRON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1949, 1516.

8) H. H. INHOFFEN, H. POMMER und F. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. 561, 26 [1949], H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN und G. LINHOFF, ebenda 570, 73 [1950].

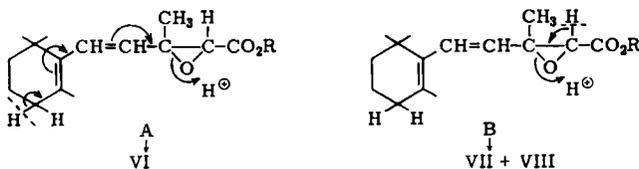
9) G. I. SAMOKHVALOV, I. P. ZHUKOVA und N. A. PREOBRAZHENSKIĭ, J. Gen. chem. USSR 26, 3457 [1956], C. A. 52, 15440e [1958].



Reaktionsergebnis ist dann VI —, oder ein zur Carbonylgruppe α -ständiges Proton wird eliminiert (B). Man erhält dann VII im Gleichgewicht mit VIII.

Nach der Verseifung des Estergemisches VI + VII + VIII läßt sich aus dem erhaltenen Säuregemisch VIb + VIIb + VIIIb die Säure VIb durch Kristallisation

abtrennen. Sie ist identisch mit einer von uns auf anderem Wege¹⁰⁾ erhaltenen Säure gleicher Konstitution.



Auf Grund der veröffentlichten UV-Spektren und Schmelzpunkte haben offenbar auch N. MILAS⁵⁾ und I. HEILBRON⁶⁾ die Säure VIb isoliert, ihr jedoch unzutreffende Konstitutionen zugeordnet.

Die thermische Decarboxylierung der α -Hydroxysäure VIb in Gegenwart von Pyridin führt zu einem Gemisch. Daraus läßt sich mit Petroläther eine Säure IX abscheiden, die mit der von uns bereits früher hergestellten β -Dehydro-jonylidensäure^{10,11)} identisch ist.

Das nach Abtrennung der Säure IX zurückbleibende Gemisch B läßt sich in eine niedrigsiedende (B-1) und eine hochsiedende Fraktion (B-2) aufteilen.

B-1 enthält einen Kohlenwasserstoff, dem wir aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften die Konstitution X zuordnen. Er entsteht offensichtlich aus der Säure VIb durch Decarboxylierung und Wasserabspaltung unter Allylumlagerung¹²⁾. Sowohl N. MILAS (Brechungsindex und gefundene Anzahl der Doppelbindungen sprechen dafür) als auch I. HEILBRON⁶⁾ (aldehydfreie niedrigsiedende Fraktion) scheinen X erhalten zu haben, ohne die Struktur anzugeben.

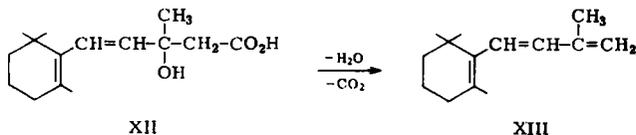
Der neben X in der Fraktion B-1 in geringer Menge vorhandene C_{14} -Aldehyd stellt aufgrund des IR-Spektrums ein Gemisch von I und II dar. N. MILAS hat also entgegen allen späteren Literaturangaben tatsächlich den Allo- β - C_{14} -aldehyd im Gemisch mit β - C_{14} -Aldehyd erhalten. Damit ist dessen grundsätzliche Existenz bewiesen. Auch die von ISHIKAWA und HEILBRON angegebenen Brechungsindices sprechen ebenso wie die Schmelzpunkte der Thiosemicarbazone (ISHIKAWA, MILAS) für den gleichen Sachverhalt. Der von MILAS angegebene Brechungsindex für den C_{14} -Aldehyd ist verfälscht durch den höheren Brechungsindex des Kohlenwasserstoffes X und täuscht so einen relativ reinen Aldehyd I vor.

Aus den hochsiedenden Fraktionen B-2 läßt sich ein Stoff isolieren, der, wie wir annehmen, das Lacton XI darstellt. Die physikalischen Eigenschaften sprechen für

10) K. EITER, E. TRUSCHKEIT und H. OEDIGER, *Angew. Chem.* **72**, 948 [1960].

11) H. OEDIGER und K. EITER, *D. A. S.* 1095 822, *C. A.* **56**, P 14118c [1962].

12) Diese Reaktion erinnert an die von C. D. ROBESON¹³⁾ beschriebene, in guten Ausbeuten verlaufende thermische Zersetzung der Jonolylessigsäure XII zum Kohlenwasserstoff XIII; doch erfolgt hier keine Verschiebung der Doppelbindungen:



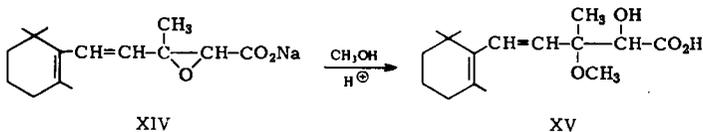
13) EASTMAN KODAK CO. (Erf. C. D. ROBESON), *Dtsch. Bundes-Pat.* 1 001 258, *C.* **1958**, 11904.

diese Konstitution, und die Bildung läßt sich aus der Säure VIb durch Allylumlagerung und anschließende Lactonisierung zwanglos erklären.

Im Gegensatz zur thermischen Decarboxylierung der Säure VIb führt die gleiche Reaktion mit dem öligen Säuregemisch A in der Hauptsache zu einem C_{14} -Aldehydgemisch I + II, in dem der Aldehyd I aufgrund des IR-Spektrums stark überwiegt. Das spricht für die Strukturen von VIIb und VIIIb, obwohl sie bisher in reiner Form nicht isoliert werden konnten. Das Lacton XI bildet sich bei der thermischen Decarboxylierung von A nur untergeordnet und kann auf das Vorhandensein geringer Mengen VIb zurückgeführt werden.

EINSTUFENSYNTHESE

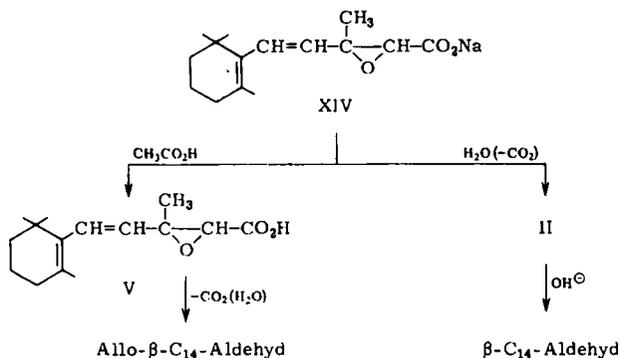
Die von O. ISLER und Mitarbb. beschriebene Einstufensynthese zur Herstellung des Aldehyds I verläuft im Gegensatz zur Dreistufensynthese ausschließlich unter basischen Reaktionsbedingungen. Dadurch wird eine vorzeitige Öffnung des Epoxydringes vermieden, und man erhält in guten Ausbeuten ein einheitliches Reaktionsprodukt. Wir fanden es vorteilhaft, bei der Herstellung von IV einen Lösungsvermittler wie Tetrahydrofuran oder Pyridin zuzusetzen. Unabhängig von uns ist das auch von W. E. STIEG¹⁴⁾ beobachtet worden. Im Gegensatz zu O. ISLER konnte nachgewiesen werden, daß die Verseifung des rohen Glycidesters IV unter den dort angegebenen Bedingungen nicht unter gleichzeitiger Decarboxylierung verläuft. Wird nämlich ein solcher verseifter Glycidester bei -50° in absolut methanolische Schwefelsäure eingetragen, so läßt sich daraus eine Säure isolieren, der wir aufgrund des Kernresonanzspektrums die Konstitution XV zuordnen.



XV zerfällt in Gegenwart von Säure in β - C_{14} -Aldehyd. Beim Erhitzen von XV im Vakuum über den Schmelzpunkt erhält man ein Gemisch von I und II. Aus dem nach der wasserfreien Verseifung vorliegenden Salz XIV entsteht beim Zusatz von Wasser unter Einfluß der vorhandenen überschüssigen Lauge im Gegensatz zu den Literaturangaben stets ein Gemisch der Aldehyde I und II, wobei II schnell in I umgelagert wird, so daß nach kurzer Zeit nur noch I nachzuweisen ist. Reiner Allo- β - C_{14} -aldehyd läßt sich in Gegenwart von wäßrigem Alkali schnell in den β - C_{14} -Aldehyd umlagern. Daraus geht hervor, daß bei der Decarboxylierung des Natriumsalzes XIV im wäßrig-alkalischen Milieu primär zumindest ein Aldehydgemisch, wenn nicht sogar ausschließlich der Allo- β - C_{14} -aldehyd entsteht, der im alkalischen Medium zu I isomerisiert. Reiner Allo- β - C_{14} -aldehyd wird sich also bevorzugt nur dann bilden, wenn freie Glycidsäure V in einem sauren Medium, das seinerseits primär den Epoxydring nicht öffnet, decarboxyliert. Das gelingt unter wasserfreien Bedingungen bei tiefer Temperatur mit Essigsäure.

14) (W. E. STIEG und J. D. GILLIS), Amer. Pat. 2987550, C. A. 56, 4640f [1962].

Somit ist bei der Einstufensynthese die Herstellung von β -C₁₄-Aldehyd oder Allo- β -C₁₄-aldehyd allein vom Medium abhängig, in dem die Decarboxylierung von XIV vorgenommen wird:



Der in etwa 60-proz. Ausbeute erhältliche Aldehyd II läßt sich durch sein IR- und Kernresonanzspektrum eindeutig charakterisieren und weicht in seinen physikalischen Daten von I ab. Die folgende Tabelle zeigt die Unterschiede:

Tab. 2. Vergleichende Übersicht der physikalischen Daten von Allo- β -C₁₄-aldehyd und β -C₁₄-Aldehyd

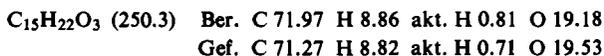
	Allo- β -C ₁₄ -aldehyd (II)	β -C ₁₄ -Aldehyd (I)
Sdp. °C/Torr	75–76/0.03	78–80/0.03
n_D^{20}	1.4916	1.5112
UV-Absorption λ_{max} in m μ (ϵ)	232 (5400)	231 (17800)
Kernresonanzspektrum		
Aldehydprotonsignal	aufgespalten	einfach
Protonenzahl an Doppelbindungen	2	1
IR-Frequenz in cm ⁻¹		
Aldehyd C=O	1729	1695
zu C=O konjug. C=C	fehlt	1640
<i>trans</i> -CH=CH–	973	fehlt
Schmp. in °C		
Semicarbazon	122–124	156–157
Phenylsemicarbazon	120–121	181–182
Thiosemicarbazon	112–113	195–196

Wir danken Herrn Dr. WALZ für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren, Herrn Prof. Dr. PESTEMER, Fräulein Dr. LAUERER und Herrn Prof. Dr. HOYER für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher UV- und IR-Spektren. Herrn Prof. Dr. OTTO BAYER möchten wir für wertvolle Anregungen und das stete Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, unseren besten Dank aussprechen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Estergemisch VIa + VIIa + VIIIa: Man versetzt ein Gemisch von 96 g (0.5 Mol) β -Jonon, 82.8 g (0.625 Mol) Chloressigsäure-äthylester, 50 ccm absol. Pyridin und 250 mg Phenothiazin bei -15° mit 40.5 g (0.75 Mol) Natriummethylat, rührt 4 Stdn. bei -5° , verdünnt die Reaktionslösung mit 100 ccm absol. Tetrahydrofuran und gießt sie vorsichtig in 600 ccm 6*n* H₂SO₄ von 0° . Man schüttelt das Gemisch 1 Stde., extrahiert die organischen Bestandteile mit Äther, wäscht die organische Phase neutral und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 137 g rohes Estergemisch. UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 287 m μ (20 000).

Hydroxysäure VIb: 95 g Estergemisch VIa + VIIa + VIIIa werden in 204 ccm 10-proz. methanolischer (95% Methanol + 5% Wasser) Kalilauge gelöst, bei 20° über Nacht sich selbst überlassen und in üblicher Weise in das Säuregemisch und in den Neutralteil aufgetrennt. Man erhält 72 g Säuregemisch (58%), aus dem durch Behandeln mit Äther/Petroläther (30–50°) 23 g kristallisierte Säure VIb (32%) abgetrennt werden. Schmp. 129° ; UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 287 m μ (33 000). IR-Spektrum: 3440, 2880, 1710/cm.



Thermische Decarboxylierung der Säure VIb: 49 g Säure VIb werden in 60 ccm absol. Pyridin gelöst. Man entfernt das überschüss. Pyridin bei 12 Torr (Badtemp. $80-90^\circ$) und erhitzt den Rückstand bei 0.1 Torr bis 210° in einer Destillationsapparatur. Das Destillat (31.0 g) wird mit Petroläther (30–50°) versetzt, wobei die Säure IX (3.5 g) als blaßgelbes Pulver ausfällt. Schmp. $129-131^\circ$. UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 334 m μ (18 000), 255 m μ (13 000). IR-Spektrum: 1678, 1593, 966, 712/cm.



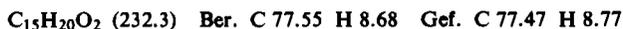
Das von Petroläther befreite Filtrat wird bei 0.1 Torr fraktioniert. Man erhält eine niedrigsiedende, dünnflüssige Fraktion (B-1) und eine höhersiedende, dickflüssige Fraktion (B-2), die erneut fraktioniert werden.

Den Kohlenwasserstoff X erhält man aus B-1 mit Sdp._{0.05} $65-90^\circ$; n_D^{20} 1.5450, und reinigt ihn durch Chromatographie an neutralem Al₂O₃ (Akt. II) mit Petroläther (30–50°). Sdp._{0.01} $40-50^\circ$ (Luftbadtemp.), n_D^{20} 1.5480. UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 313 m μ (12 300), 235 m μ (11 000).



Die Fraktion Sdp._{0.05} $90-100^\circ$ aus B-1 enthält das Aldehydgemisch I + II.

Lacton XI: Fraktion B-2 (Sdp._{0.06} $130-160^\circ$) wird in Äther gelöst. Man extrahiert die Lösung mit 2*n* NaOH, wäscht sie neutral, schüttelt mit 2*n* H₂SO₄ durch, wäscht erneut neutral und trocknet über Natriumsulfat. Durch Chromatographie des Abdampfrückstandes an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) erhält man nach dem Eluieren mit Petroläther (30–50°) und Petroläther/Benzol (1:1) das Lacton XI. Sdp._{0.001} $110-120^\circ$ (Luftbadtemp.), n_D^{20} 1.5423. UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 243 m μ (14 500). IR-Spektrum: 1760, 1610/cm.



Prozentuale Ausb. der isolierten Verbindungen, bez. auf die Hydroxysäure VIb: Kohlenwasserstoff X 6, Säure IX 7, Aldehydgemisch I + II 6 und Lacton XI 30.

Thermische Decarboxylierung des öligen Säuregemisches A: 47.4 g Gemisch werden, wie beschrieben, in das Pyridiniumsalz übergeführt und analog bei 0.1 Torr auf 210° erhitzt. Man fraktioniert das Destillat (29.8 g) und erhält als Hauptprodukt das Aldehydgemisch I + II mit Sdp._{0.05} $62-80^\circ$ (45%, bez. auf A), als Nebenprodukt das Lacton XI (9%, bez. auf A).

Säure XV: Man versetzt unter Rühren und in einer Stickstoffatmosphäre ein Gemisch von 48 g (0.25 Mol) β -Jonon, 41.4 g (0.313 Mol) *Chloressigsäure-äthylester* und 25 ccm absol. Pyridin in Gegenwart von 125 mg Phenothiazin bei -15° mit 20.2 g (0.38 Mol) *Natriummethylat*, rührt den Ansatz 4 Stdn. bei -5° , versetzt anschließend mit 202 ccm (0.38 Mol) 15-proz. methanol. Natronlauge und verseift 1 Stde. bei 10° . Die Reaktionslösung wird unter heftigem Rühren in eine -40 bis -50° kalte Lösung von 49 g konz. *Schwefelsäure* in 500 ccm absol. Methanol eingesaugt. Man erwärmt sodann auf 0° , versetzt mit 1000 ccm Wasser, extrahiert sofort die organischen Bestandteile mit Äther, wäscht die Ätherphase weitgehend neutral, extrahiert daraus die sauren Bestandteile mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und gewinnt aus dieser durch Ansäuern mit verd. Phosphorsäure 48 g Säure. Durch Lösen in der doppelten Menge Petroläther ($30-60^\circ$) erhält man 39 g Kristallinat, aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Petroläther 20 g reine *Säure XV* gewinnen lassen (28% d. Th.). Zers.-P. $93-94^\circ$. UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 239 m μ (5800). IR-Spektrum: 3420, 1725, 983/cm.

$C_{16}H_{26}O_4$ (282.4) Ber. C 67.89 H 9.22 O 22.76 akt. H 0.72 Methoxyl 10.99
Gef. C 68.04 H 9.28 O 22.64 akt. H 0.73 Methoxyl 11.00

Saure Decarboxylierung von XV: 5.1 g *XV* werden in 40 ccm Methanol gelöst, mit 10 ccm 4*n* H_2SO_4 versetzt, 2 Stdn. unter N_2 bei Raumtemperatur gerührt und eine Stde. zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, gießt in Wasser, äthert die organischen Bestandteile aus, wäscht die Ätherlösung mit Wasser neutral und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 3.1 g *I*, das durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird. Sdp._{0.005} $80-85^\circ$ (Luftbadtemp.), n_D^{20} 1.5102; Phenylsemicarbazon: Schmp. $180-182^\circ$.

β - C_{14} -Aldehyd (*I*): In ein Gemisch von 96 g (0.5 Mol) β -Jonon, 82.7 g (0.675 Mol) *Chloressigsäure-äthylester*, 250 mg Phenothiazin und 50 ccm absol. Pyridin trägt man bei -10 bis -15° unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff 40.5 g (0.75 Mol) *Natriummethylat* innerhalb von 30 Min. ein. Man rührt den Ansatz anschließend 4 Stdn. bei -5° , läßt unter Kühlung 203 ccm (0.75 Mol) 15-proz. methanol. Natronlauge (hergestellt durch Lösen von Natriumhydroxyd in absol. Methanol) zufließen und rührt 1 Stde. bei 10° . Der Ansatz wird anschließend mit 450 ccm Wasser versetzt, 1 Stde. bei 20° nachgerührt, auf Eis gegossen und mit Petroläther ($30-50^\circ$) extrahiert. Man wäscht die organische Phase neutral, trocknet über Natriumsulfat, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält 89 g Rohaldehyd, der durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 79.0 g (76% d. Th.).

Allo- β - C_{14} -aldehyd (II): Man verfährt wie bei der Herstellung von β - C_{14} -Aldehyd, kühlt jedoch die Reaktionslösung nach der Verseifung auf -30° , versetzt in einem Guß mit 300 ccm Eisessig, erwärmt auf 20° , verdünnt mit 500 ccm Wasser und rührt noch 15 Min. Man extrahiert die organischen Bestandteile mit Petroläther ($30-50^\circ$), wäscht die organische Phase mit Wasser neutral und trocknet über Natriumsulfat. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Aldehyd wird durch Dünnschichtverdampfung und Hochvakuumdestillation gereinigt. Ausb. 63 g (61% d. Th.).

$C_{14}H_{22}O$ (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.16 H 10.71

Umlagerung II \rightarrow I: Man löst 5 g *II* in 20 ccm Methanol, versetzt mit 10 ccm 2*n* NaOH und rührt 2 Stdn. bei $25-30^\circ$. Nach Zusatz von Wasser extrahiert man mit Petroläther ($30-50^\circ$), wäscht neutral, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält praktisch reinen *Aldehyd I* in sehr guter Ausbeute (4.5 g; 90% d. Th.).