

Die vier Zonen werden getrennt eluiert; die Hauptmenge der Substanz ist in den Zonen 3 und 4 enthalten.

Aus dem Rückstand der Schicht 3, gelegentlich auch aus dem Rückstand des Eluates 2, scheiden sich bei mehrstündigem Stehen Krystalle aus; diese bleiben beim Anreiben mit wenig Petroläther ungelöst und können daher durch Abnutschen von den übrigen Reduktionsprodukten leicht getrennt werden. Ihre Menge ist gering und übersteigt 10 mg (aus 2 g Carotin) kaum.

Die gesammelten Krystalle aus der Reduktion von ca. 6 g β -Carotin wurden aus Petroläther umkrystallisiert, wobei die Petrolätherlösung nach dem Auflösen der Verbindung auf 2—3 cm³ konzentriert und hierauf abgekühlt werden muss.

Das so in Form lachsroter, glänzender Blättchen erhaltene β -Dihydro-carotin schmilzt bei 182^o.

Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff 461, 432 m μ .

$C_{40}H_{58}$	Ber. C 89,21	H 10,79%
	Gef. „ 88,98	„ 10,94%

Aus den rohen Reduktionsprodukten des β -Carotins konnten bisher andere krystallisierte Verbindungen nicht abgetrennt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

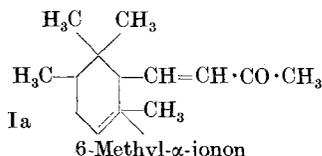
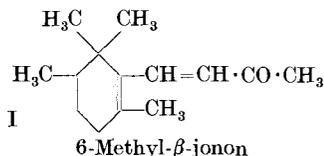
118. Veilchenriechstoffe IX¹⁾.

Über die Synthese der kernmethylierten Jononhomologen 1, 1, 3, 6-Tetramethyl-2-(buten-2¹-ylon-2³)-cyclohexen-(2 bzw. 3)

von L. Ruzicka und H. Schinz.

(3. VII. 40.)

Das von uns gemeinsam mit *C. F. Seidel* in einer frühern Abhandlung²⁾ mitgeteilte Resultat der Iren-Dehydrierung führte auf Grund von Analogien beim Jonon zu einer hypothetischen Ironformel (I bzw. Ia). In der gleichen Abhandlung wurde dann aber be-



reits angedeutet, dass die Abbauresultate des Irens für das Vorhandensein eines 7-Ringes sprechen. Da ein Keton der Formel I bzw. Ia jedoch wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Irenbildung eine

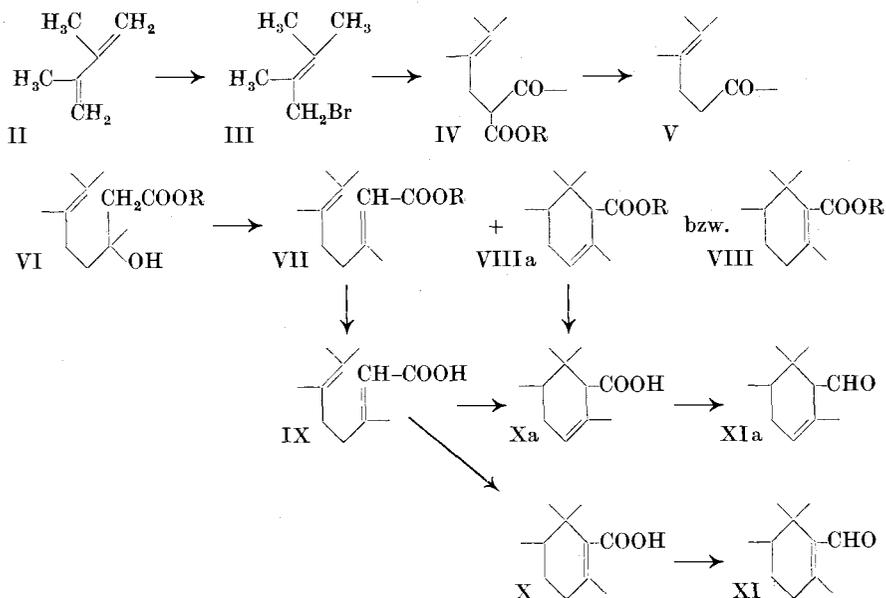
¹⁾ VIII. Mitt. Helv. **23**, 941 (1940).

²⁾ Helv. **16**, 1147 (1933).

Rolle spielen dürfte, vielleicht aber auch als solches neben dem 7-Ring-Keton im Iron vorhanden sein könnte, haben wir es, schon vor etwa sechs Jahren, synthetisch dargestellt. Es erwies sich als von Iron gänzlich verschieden. Inzwischen ist eine Arbeit von *Kilby* und *Kipping*¹⁾ erschienen, worin über Versuche zur Darstellung dieses Ketons berichtet wird; die genannten Autoren gelangten allerdings nicht zum Ziele. Wir geben deshalb im folgenden die Beschreibung unserer Synthese wieder, die uns ohne wesentliche Schwierigkeiten zum Endprodukt führte.

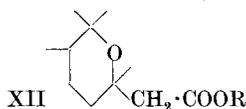
Die Ketone I und Ia unterscheiden sich von den Jononen lediglich durch das Vorhandensein einer weiteren Methylgruppe in Stellung 6, wodurch ihre Synthese, mit Methyl-cyclo-geraniumsäure (X bzw. Xa) als Zwischenprodukt, im Prinzip gegeben ist.

Da man Citral bzw. Geraniumsäure, sowie daraus deren Cyclo-derivate, ausgehend von Methyl-heptenon, und letzteres durch Kondensation von Acetessigester mit Isopren-hydrobromid synthetisch aufbauen kann, müssen sich die Methylverbindungen herstellen lassen, wenn man statt von Isopren von 2,3-Dimethyl-butadien (II) ausgeht, wie das Formelschema zeigt. Dabei wurde angenommen, dass die neue Methylgruppe keinen andersartigen Mechanismus der Cyclisation bedingt. Da aber für den tatsächlichen Verlauf (IX → X bzw. Xa) keine anderen Anhaltspunkte als die oben erwähnte Analogie vorliegen, bleiben die Konstitutionsformeln der erhaltenen Cyclo-derivate unsicher.



¹⁾ Soc. 1939, 435.

Das so aus dem Hydrobromid des Dimethyl-butadiens (III) und Acetessigester mit darauffolgender Ketonspaltung erhaltene 2,3-Dimethylhepten-(2)-on-(6) (V) wurde dann mit Bromessigester nach *Reformatzky* kondensiert, der entstandene Oxyester (VI) zum Methylgeraniumsäure-ester (VII) dehydratisiert und dann zur entsprechenden Säure (IX) verseift. Bis zu diesem Punkte sind auch die genannten englischen Autoren gelangt, die den gleichen Weg wie wir beschrritten hatten. Sie konnten aber merkwürdigerweise aus dem Oxyester kein Wasser abspalten, trotzdem sie verschiedene Methoden versuchten; auch bei der von uns als besonders geeignet befundenen Wasserabspaltungsmethode mittels Phosphortribromid und Pyridin erhielten *Kilby* und *Kipping* aus dem Oxyester nur einen innern Oxydo-ester XII:



Wir erhielten aus dem Oxyester (VI) nach diesem Verfahren neben dem ungesättigten Ester (VII) (Methylgeraniumsäure-ester) gleichzeitig schon ca. 25% cyclisierten Esters (VIII bzw. VIIIa) (β - bzw. α -Methyl-cyclogeraniumsäure-ester).

Aliphatischer (VII) und cyclische Ester (VIII bzw. VIIIa) lassen sich auf Grund ihrer verschieden schweren Verseifbarkeit glatt voneinander trennen; die cyclischen Isomeren werden infolge starker sterischer Hindernisse viel schwerer verseift als die aliphatischen.

Die Methylgeraniumsäure (IX) wurde mit Ameisensäure zu Methyl-cyclogeraniumsäure (X bzw. Xa) cyclisiert. Es blieb dabei immer ein Teil der aliphatischen Substanz nicht cyclisiert; diese kann von der Cycloverbinding leicht getrennt werden, da sich mit alkoholischer Schwefelsäure nur die aliphatische Säure leicht verestern lässt.

Der schon bei der Wasserabspaltung cyclisierte Ester (VIII bzw. VIIIa) liefert bei der Verseifung, wozu besonders energische Bedingungen nötig sind, eine weitere Menge cyclischer Säure.

Die Methyl-cyclogeraniumsäure stellt ein Isomerengemisch vor. Da der Mechanismus der Cyclisation in einer aufeinanderfolgenden Wasseranlagerung und Wiederabspaltung besteht, kann sich die neugebildete Doppelbindung in α, β - oder β, γ -Stellung zur Carboxylgruppe befinden, wie dies auch bei den Jononen und den Cyclogeraniumsäuren der Fall ist.

Man erhält dabei wohl immer beide Isomeren nebeneinander, jedoch wiegt die Menge des einen oder des anderen je nach der Wahl des Cyclisierungsmittels stark vor. Bei Verwendung von Ameisensäure soll in der Hauptsache die β, γ -ungesättigte Verbindung¹⁾, also in

¹⁾ *Haarmann* und *Reimer*, D.R.P. 133563.

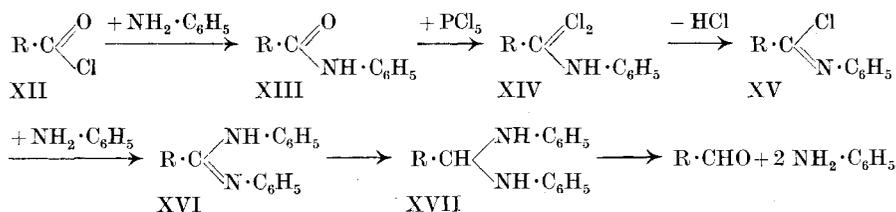
unserem Falle die Methyl- α -cyclo-geraniumsäure (Xa) entstehen. Auf Grund von Beobachtungen, die wir bei der nicht methylierten Geraniumsäure machten, dürfen wir annehmen, dass dies stimmt.

Wir haben nämlich die letzten Reaktionen des Synthesenganges (V—XI) zuerst an der gewöhnlichen Cyclo-geraniumsäure ausprobiert, die wir zu diesem Zwecke aus Methyl-heptenon und Bromessigester herstellten. Im experimentellen Teil finden sich Angaben über diese Säure und ihre Derivate, die noch nicht alle bekannt waren.

Aus Geraniumsäure haben wir bei der Cyclisation mit Ameisensäure ein Produkt erhalten, aus dem sich beim Umkrystallisieren leicht eine Säure vom Smp. 104—106° erhalten lässt. Dieser Schmelzpunkt ist nach *Tiemann*¹⁾ für die α -Säure (= $\Delta^2 = \beta, \gamma$ -ungesättigte Säure) charakteristisch. Wird der bei der Wasserabspaltung als Nebenprodukt gebildete cyclische Ester unter besonders energischen Bedingungen verseift, erhält man beim Umkrystallisieren ebenfalls die α -Cyclo-geraniumsäure.

Die β -Cyclo-geraniumsäure, für die *Tiemann* den Smp. 93—94° angibt, bzw. ihr 6-Methylderivat (X) scheinen in beiden Fällen in der Mutterlauge vorhanden zu sein.

Zur Überführung der cyclischen Säure in den entsprechenden Aldehyd (XI bzw. XIa) bedienen wir uns mit Erfolg der von *Merling*²⁾ für diese Gruppe von Verbindungen empfohlenen Methode über das Phenylimidchlorid, die in folgendem Schema kurz veranschaulicht sei:



Von dem Anilid (XIII) an wurden alle Reaktionen hintereinander ohne Isolierung der Zwischenprodukte vorgenommen (s. experimenteller Teil), wo die Reaktionen sowohl ausgehend von der α -Cyclo-geraniumsäure als auch von der Methylsäure beschrieben sind).

Der erhaltene Aldehyd, das Methyl-cyclo-citral (XI bzw. XIa) stellt ein Gemisch von mindestens zwei Isomeren dar; es wurde ein Semicarbazon vom Smp. 214—215° erhalten. Die Hauptmenge schmolz jedoch viel tiefer (ein gleichfalls analysenreines Präparat bei 140°—145°). Das hochschmelzende Semicarbazon dürfte vielleicht, weil es in viel geringerer Menge vorkommt, als die α, β -ungesättigte Verbindung (XI, das β -Derivat) anzusprechen sein. Ausserdem ist, ebenso wie auch schon bei der Methyl-cyclo-geraniumsäure, eine

¹⁾ B. 33, 3712 (1900).

²⁾ B. 41, 2064 (1908).

cis,trans-Isomerie zwischen der Methylgruppe in der Stellung 6 und dem Carboxyl bzw. der Aldehydgruppe in Betracht zu ziehen.

Der aus den Semicarbazonen regenerierte Aldehyd lieferte bei der Kondensation mit Aceton das gewünschte Keton (I bzw. Ia), das sich geruchlich als den Jononen, nicht aber dem Iron nahestehend erwies. Seine physikalischen Eigenschaften sind folgende¹⁾: Sdp. ($\frac{3}{4}$ mm) 105—108°, $d_4^{22} = 0,9492$; $n_D^{22} = 1,511$. Dichte und Refraktion sind also beide höher als diejenigen des über das Phenylsemicarbazon gereinigten Irons, dessen Daten, von 15°²⁾ auf 22° umgerechnet, folgende sind: $d_4^{22} = 0,9334$; $n_D^{22} = 1,502$.

Das Keton (I bzw. Ia) gibt ein Phenylsemicarbazon, das sich in verschiedene Fraktionen mit den Schmelzpunkten 165—166° bis hinunter zu 130—135° zerlegen lässt. Es wird sich hier um die gleichen α - und β -Isomeren handeln wie bei dem Aldehyd und der Säure; ausserdem ist hier an die Möglichkeit einer weiteren cis,trans-Isomerie bei der Doppelbindung der Seitenkette zu denken.

Die Mischprobe des Phenylsemicarbazons vom Smp. 165° mit einem Phenylsemicarbazon des Irons vom Smp. 165—168° gibt eine starke Schmelzpunkterniedrigung; übrigens sind auch die Löslichkeiten beider Derivate stark verschieden.

Bei der Hydrierung mit Palladium erhält man aus (I bzw. Ia) das Tetrahydroketon, dessen Semicarbazon bei 183—186° (noch nicht konstant) schmolz (Semicarbazon von Tetrahydro-iron 202—203°³⁾ bzw. 210°⁴⁾. Danach ist also auch das Tetrahydroderivat als deutlich verschieden vom Tetrahydro-iron zu bezeichnen.

Der Firma *Chuit, Naef & Co., Firmenich & Co., Succrs.*, Genf, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 2,3-Dimethyl-hepten-(2)-on(6).

2,3-Dimethyl-butadien wird auf bekannte Art aus Pinakonhydrat dargestellt. Zuerst wird das Hydratwasser (6 aq.) abdestilliert und hierauf die 2 Mol chemisch gebundenen Wassers mit Naphthalin- β -sulfosäure katalytisch abgespalten⁵⁾. Bei Verwendung von 1/1000 Gewichtsteil Katalysator beginnt die Zersetzung bei einer Ölbadtemperatur von 170—180°, und es muss am Schluss bis 200° erhitzt werden; mit 3/1000 Mol lässt sich die Reaktion 30° tiefer durchführen. Mit dem Wasserdampf mitgerissenes Ausgangsmaterial wird aus dem Destillat wieder abgetrennt und nochmals behandelt. Die Reaktion

¹⁾ Die Exaltation berechnet sich zu +1,3, entspricht also jener des α -Jonons (= +1,9), während die des β -Jonons mindestens +2,5 beträgt.

²⁾ Helv. **26**, 1152 (1933).

³⁾ *Ruzicka*, Helv. **2**, 352 (1919).

⁴⁾ Vgl. eine spätere Abhandlung.

⁵⁾ D.R.P. 253081: Dehydratisierung mit geringen Mengen Schwefelsäure oder aromatischen bzw. aliphatischen Sulfosäuren. Das Patent gibt allerdings nur Disulfosäuren an. — Wir haben die Reaktion mit Naphthalin- β -monosulfosäure ausgeführt, da diese Substanz allgemein als gutes Wasserabspaltungsmittel bekannt ist, *Grün*, B. **59**, 54 (1926).

wird in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben vorgenommen; die Anwendung eines Gasstromes während der Reaktion wird wegen der Flüchtigkeit des Dimethyl-butadiens vermieden. Der Katalysator wird im Verlauf der Operation unwirksam, und es müssen dann mehrmals frische Portionen zugefügt werden. Dehydratisierungsversuche mit konz. Schwefelsäure erwiesen sich als weniger günstig, weil die Schwefelsäure ihre Wirksamkeit noch viel schneller verlor als die Naphthalin-sulfosäure. Aus 400 g Pinakonhydrat werden 74 g reiner, dreimal im *Widmer*-Kolben rektifizierter Kohlenwasserstoff vom Sdp. 70—74° gewonnen, was einer Ausbeute von ca. 50% entspricht. Der Rest besteht aus Pinakolin vom Sdp. 98—105° und dimerem Kohlenwasserstoff vom Sdp. 160—170°, dem noch etwas Pinakon beigemischt ist, das durch Ausziehen mit heissem Wasser wieder gewonnen werden kann.

Dimethyl-butadien-monohydrobromid¹⁾. 80 g Dimethylbutadien werden mit 240 g einer 33-proz. Bromwasserstofflösung in Eisessig (1 Mol) langsam unter Umschütteln und Kühlen mit Kältemischung versetzt und 2 Tage bei 0° stehen gelassen. Es wird durch Versetzen mit Eiswasser und Äther und darauffolgendes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Bicarbonatlösung aufgearbeitet. Bei zweimaliger Destillation im *Widmer*-Kolben erhält man 110 g reines Monohydrobromid vom Sdp. 61—65° (30 mm). Der Rest besteht aus 20 g festem Dihydrobromid und 18 g Vorlauf, bestehend aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und Bromverbindung, das bei nochmaligem Ansatz mit der nach dem Spez. Gewicht berechneten Menge Bromwasserstoff-Eisessig kein Monohydrobromid mehr, sondern nur Dihydrobromid und Kohlenwasserstoff lieferte; diese Produkte waren also wohl umgelagert.

Kondensation mit Acetessigester. 17,0 g Natrium werden in 260 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 96,1 g (1 Mol) Acetessigester tropfenweise versetzt, dann wird dazu unter Eiskühlung 120,5 g (1 Mol) Dimethyl-butadien-hydrobromid zugetropft. Das Natriumbromid fällt grösstenteils schon in der Kälte aus. Nach Stehenlassen über Nacht wird noch 1½ Stunden am kochenden Wasserbad erwärmt. Ohne den Alkohol abzublase, wird das Öl mit Wasser ausgefällt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Es werden 130 g Ketoester vom Sdp. 122—128 (12 mm) entsprechend 83% Ausbeute erhalten. Vorlauf und Rückstand sind unbedeutend.

Ketonspaltung. 130 g in 490 cm³ Alkohol gelösten Ketoester gießt man zu einer Lösung von 230 g Bariumhydroxyd, Ba(OH)₂ · 8aq, entsprechend ca. 15% Überschuss, in 1700 cm³ Wasser und kocht 24 Stunden im Ölbad von 125°. Die Behandlung geschieht in zwei gleich grossen Portionen. Es wird durch Versetzen mit Salzsäure und Äther aufgearbeitet und die ätherische Lösung zum Schluss mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Das Keton siedet ohne Vorlauf bei 74—76° (12 mm) und seine Menge beträgt 69,7 g entsprechend

¹⁾ Gearbeitet wurde nach der von *Staudinger*, *Helv.* 5, 750 (1922) beim Isopren gegebenen Vorschrift.

86% Ausbeute. Als Nebenprodukte werden nur 9 g eines bei 120 bis 135° (12 mm) siedenden Nachlaufs erhalten, der nicht mehr aus Keto-ester besteht, da er kein Bariumsalz mehr gibt. Das Keton siedet bei nochmaliger Destillation konstant bei 76° (13 mm).

4,233 mg Subst. gaben 11,92 mg CO₂ und 4,31 mg H₂O

C₉H₁₆O Ber. C 77,09 H 11,50%

Gef. „ 76,85 „ 11,39%

$d_D^{24} = 0,8640$, $n_D^{24} = 1,4475$, M_D Ber. für C₉H₁₆O $\bar{1} = 43,30$, Gef. 43,36

Das Semicarbazon schmilzt roh bei 158—160°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird der konstante Smp. 161 bis 163° erreicht.

A. Versuche ausgehend von Methyl-heptenon.

Darstellung der Geraniumsäure.

Das gewöhnliche Methyl-heptenon des Handels ist meistens nicht rein und muss zuerst über ein Derivat von Begleitstoffen getrennt werden.

Reinigung von Methyl-heptenon über das Semicarbazon. Das Rohsemicarbazon schmilzt bei 134—135°; der Schmelzpunkt der bei weiterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhaltenen Nadeln steigt auf 135—136°. Bei der Zersetzung von 80 g dieses Produktes vom Smp. 135—136° mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom erhält man bei der Destillation bei 12 mm im *Widmer*-Kolben folgende Fraktionen:

1) 40—57°, 10 g, 2) 57—59°, 3 g, 3) 59—61°, 30,4 g.

Fraktion 3 liefert wieder ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt aber auch beim Umkrystallisieren nicht höher als 132—134° zu bringen ist. Bei der Behandlung mit Oxalsäure ist also teilweise Isomerisierung eingetreten (vielleicht Änderung des Verhältnisses von Limonen- und Terpinolenform). Das Keton war analysenrein.

C₈H₁₄O Ber. C 76,14 H 11,18%

Gef. „ 76,21 „ 11,27%

Kondensation nach *Reformatsky*: 30,4 g über das Semicarbazon gereinigtes Methyl-heptenon und 40,3 g Bromessigester werden mit 25 cm³ Benzol verdünnt und langsam zu 17,4 aktiviertem Zink (= 10% Überschuss) getropft. Die Aufarbeitung geschieht mit Eis, Salzsäure und Äther wie üblich. Man erhält 36 g Oxyester vom Sdp. 130—132° (12 mm).

Wasserabspaltung zum Geraniumsäure-ester. Die Wasserabspaltung mit Eisessig und geschmolzenem Zinkchlorid nach *Bouveault* und *Barbier*¹⁾ lieferte ganz unbefriedigende Resultate. Sehr günstig erwies sich dagegen Phosphortribromid und Pyridin, und zwar wurden die besten Ausbeuten erhalten bei Verwendung von 1,5 Mol Phosphortribromid und 2 Mol absolutem Pyridin.

Zu einem Gemisch von 27 g Phosphortribromid, 1 g absolutem Pyridin und 25 cm³ Petroläther, das sich in einem mit Kältemischung gekühlten Kolben befindet, werden die oben erhaltenen, mit 16 g Pyridin und 30 cm³ Petroläther vermengten 36 g Oxyester zugetropft. Dann werden weitere 16 g Pyridin zugefügt und 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird noch 20 Minuten im Ölbad von 80—90° unter Rückfluss gekocht und dann mit Eis,

¹⁾ C. r. 122, 394 (1896).

Äther, Salzsäure und Wasser aufgearbeitet. Es bildet sich eine Suspension infolge eines braunen Schlammes, der abfiltriert werden muss. Zum Schluss werden durch Waschen mit Sodalösung etwas saure Phosphorsäure-ester ausgezogen. Man erhält auf diese Weise 27 g halogenfreien Geraniumsäure-äthylester vom Sdp. 112—114° und nur 1 g Rückstand.

Verseifung zur Geraniumsäure. Die 27 g Ester werden mit 130 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge (ca. 80% Überschuss) 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wird mit 65 cm³ Wasser versetzt und der Methylalkohol am Wasserbad grösstenteils abdestilliert. Im Verlaufe des Abdestillierens werden noch ca. 100 cm³ Wasser zugesetzt und am Schluss die letzten Reste Alkohol und unverseifte Anteile mit Dampf abblasen. Aus der übriggebliebenen klaren alkalischen Lösung wird mit Salzsäure die Säure ausgefällt und mit Äther ausgezogen. Sie destilliert quantitativ von 147—149° (12 mm). Die Ausbeute beträgt 20,5 g, daneben wird nur 1 g Rückstand erhalten. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 148° wurde titriert.

C₁₀H₁₆O₂ Äqu.-Gew. Ber. 168,1 Gef. 171

Zur Analyse musste noch zweimal im Hochvakuum langsam fraktioniert werden unter Abtrennung von etwas Vor- und Nachlauf. Es wurde schliesslich eine Analysenfraktion vom Sdp. 111—112° (0,25 mm) abgetrennt.

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,39 H 9,59%
Gef. „ 71,30 „ 9,59%

$d_4^{25} = 0,9558$; $n_D^{25} = 1,4738$; M_D Ber. C₁₀H₁₆O₂ $[\bar{\eta}] = 48,98$, Gef. 49,41¹⁾

Geraniumsäure aus über die Bisulfitverbindung gereinigtem Methylheptenon. Die durch Schütteln von rohen Methylheptenon mit gesättigter wässriger Bisulfitlösung erhaltene Fällung wird nach Filtration mit Petroläther tüchtig ausgewaschen und mit 20-proz. Sodalösung zersetzt. Daraus wird wie oben Geraniumsäure dargestellt. Bei der Verseifung ihres Esters wurden die mit 10-proz. Lauge bei Wasserbadtemperatur nicht verseifbaren Teile (Cyclo-geraniumsäure-ester) untersucht, die sich in dem mit Wasserdampf abgeblasenen Alkohol befanden und aus diesem durch Rektifikation gewonnen wurden. Auch aus dem alkalischen Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurden durch Ausziehen mit Äther noch geringe Mengen davon gewonnen. Er sott bei 100—101° (12 mm), $d_4^{22} = 0,9447$, $n_D^{22} = 1,4580$, M_D ber. C₁₂H₂₀O₂ $[\bar{\eta}] = 56,60$, gef. = 56,66. Die aus dem leichtverseifbaren Esteranteil erhaltene Geraniumsäure zeigte genau die gleichen Daten, wie diejenige, bei deren Darstellung man von über das Semicarbazon gereinigtem Methylheptenon ausgegangen war.

Reduktion von Geraniumsäure zu Citral. Es wurde versucht, die Geraniumsäure nach *Braun*²⁾ zum Aldehyd zu reduzieren; die Methode ergab jedoch zu geringe Ausbeuten. Das hierfür benötigte Geraniumsäure-chlorid, das mit Thionylchlorid dargestellt wurde, sott bei 95—105° (0,6 mm)³⁾ und das daraus dargestellte Anilid war ein viscoses Öl vom Sdp. 180° (0,2 mm). Letzteres wird wie folgt ins Imidchlorid übergeführt:

2,3 g Phosphorpentachlorid werden mit etwas Benzol überschichtet und 2,65 g des Anilids, in 10 cm³ Benzol gelöst, zugetropft. In der Kälte tritt keine Chlorwasserstoffentwicklung auf, wohl aber beim Erwärmen auf 60°; da diese lange andauert, wird noch ½ Stunde zum Kochen des Benzols erhitzt, wobei sich die Substanz stark braun färbt.

¹⁾ Diese Daten stimmen mit denjenigen der Literatur nicht überein. Nach *Auwers* und *Eisenlohr*, J. pr. [2] **84**, 22 (1911), ist $d_4^{19} = 0,9518$, $n_D^{20} = 1,4869$. M_D gef. 50,82.

²⁾ B. **67**, 269—281, 1735 (1934).

³⁾ Dieser Siedepunkt scheint abnorm hoch, wenn man ihn mit demjenigen der cyclischen Chloride vergleicht. Doch gibt *Braun*, B. **67**, 277 (1934), für das Chlorid der Dihydro-geraniumsäure den ebenfalls hohen Siedepunkt von 90° (0,15 mm) an.

Hierauf werden Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid im Vakuum abgesaugt, zuletzt während $\frac{3}{4}$ Stunden bei 80°. Der Rückstand ist schmierig, braunrot und nur noch teilweise in absolutem Äther löslich, dagegen leicht und vollständig in Benzol. Nach erfolgter Reduktion mit Chrom(II)-chlorid werden nur ca. 0,1 g Citral-semicarbazon gewonnen. Der Grund des schlechten Gelingens der Reduktion ist wahrscheinlich in der ziemlich grossen Unbeständigkeit des Geraniumsäure-phenylimidchlorids zu suchen; bei der Temperatur, die zu seiner Bildung (durch Chlorwasserstoffabspaltung) nötig ist, zerfällt es schon wieder grossenteils; richtiges Imidchlorid wäre sicher leicht ätherlöslich. Das Resultat war auch nicht besser, als bei einem neuen Versuch bei der Imidchloridarrstellung nicht über 60° gegangen wurde.

Cyclisation der Geraniumsäure.

Cyclisierungsversuche mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure nach verschiedenen Vorschriften¹⁾ erwiesen sich als ungünstig. Mit Phosphorsäure wurden einerseits bedeutende Nachläufe von Oxydihydro-geraniumsäure erhalten und andererseits waren die erhaltenen tiefer siedenden Fraktionen nur sehr unvollständig cyclisiert.

Viel bessere Resultate wurden dagegen erhalten durch Erwärmen mit Ameisensäure am Wasserbad. Bei höherem Erhitzen (Rückflusskochen im Ölbad) sanken die Ausbeuten eher wieder ein wenig. 2,5 g Geraniumsäure werden mit 7,5 g 100-proz. Ameisensäure 30 Minuten am kochenden Wasserbad erwärmt. Nach Absaugen der Ameisensäure im Vakuum wird in saure und neutrale (0,1 g) Anteile getrennt. Die sauren Anteile werden im Hochvakuum destilliert, wobei teilweise Sublimation eintritt. Der Siedepunkt liegt bei 95—105° (0,15 mm); Rückstand 0,3 g. Das 1,5 g betragende Destillat krystallisiert grossenteils. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt nach Waschen mit Pentan bei 95—100° (102° klar). Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Pentan steigt er auf 100—105°.

3,884 mg Subst. gaben 10,18 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,39 H 9,59%

Gef. „ 71,53 „ 9,79%

Da die Säure in Pentan ziemlich leicht löslich ist, wird sie weiter aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, Smp. 104—106° (geringe Teile beginnen schon von 97° an zu schmelzen); nach *Tiemann*²⁾ ist dies die α -Cyclo-geraniumsäure.

Zum Vergleich wird 1 g Cyclo-geraniumsäure-ester, der sich bei der Wasserabspaltung gebildet hatte (vgl. weiter oben) und bei der Verseifung auf dem Wasserbad mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge unangegriffen blieb, mit 1,5 g Kalilauge in 7,5 cm³ Alkohol 10 Stunden im Bombenrohr auf 150—170° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit wenig Wasser versetzt und der Alkohol mit einer Kolonne abdestilliert. Die alkalische Lösung wird durch Ausziehen mit Äther von Spuren Neutralem befreit und mit Salzsäure die Säure ausgefällt. Die 0,8 g betragende Rohsäure krystallisiert sofort. Der Schmelzpunkt liegt nach einmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 101—102° (geringe Anteile schmelzen schon von 95° an, und die Schmelze ist erst bei 104° klar).

¹⁾ Z. B. *Tiemann* und *Semmler*, B. **26**, 2725 (1893); *Tiemann* und *Krüger*, B. **26**, 2693 (1893); *Haarmann* und *Reimer*, D.R.P. 73089; *Frld.* **3**, 889; *Ruzicka* und *Fischer*, *Helv.* **17**, 636 (1934). ²⁾ B. **33**, 3712 (1900).

Die Säure ist mit der oben beschriebenen, durch Cyclisation der Geraniumsäure mit Ameisensäure erhaltenen Cyclosäure nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch.

Reduktion der α -Cyclo-geraniumsäure zum Aldehyd.

Versuche mit Chrom(II)-chlorid nach *Braun* verliefen negativ, indem überhaupt keine wasserdampflichten Produkte erhalten wurden. Für rein aliphatische Säuren gibt *Braun* allerdings an, dass sie nur dann reduziert werden, wenn sie eine zur Carboxylgruppe konjugierte Doppelbindung besitzen. Offenbar ist dies auch bei hydroaromatischen Säuren der Fall.

Das Chlorid dieser Säure siedet bei 87—88° (12 mm) und das *o*-Toluidid¹⁾ schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 150°. Das daraus wie oben dargestellte Imidchlorid ist viel beständiger als dasjenige der Geraniumsäure, es ist auch nach Vertreiben des Chlorwasserstoffs, wobei allerdings nicht über 60° gegangen wurde, noch vollständig ätherlöslich. Bei der Reduktion nach *Merling* wurden dann aus 2,6 g des gleichen Toluidids schon im ersten Versuch 0,5 g krystallisiertes Semicarbazon erhalten und diese Reaktion dann bei der Darstellung des Methyl-cyclocitrals angewandt, ohne vorher weitere Versuche mit der α -Methyl-cyclo-geraniumsäure (bei der die *Braun*-Reduktion vielleicht gegangen wäre) vorzunehmen.

B. Versuche ausgehend von 2,3-Dimethyl-hepten-(2)-on-(6).

Darstellung der Methyl-geraniumsäure.

Kondensation nach *Reformatszky*. Aus 70,7 g Dimethyl-heptenon und 84,4 g Bromessigester in 55 cm³ Benzol wurden bei der Kondensation mit 33,5 g Zink 91 g Oxyester vom Sdp. 139—143° (12 mm) = 79% der Theorie erhalten.

Wasserabspaltung. Zu einem Gemisch von 66 g Phosphortribromid (1,5 Mol), 2 g absolutem Pyridin und 60 cm³ absolutem Petroläther wird unter Schütteln und Köhlen mit Eis-Kochsalz ein Gemisch von 91 g Oxyester, 40 g (1 Mol) absolutem Pyridin und 90 cm³ Petroläther langsam zugetropft. Hierauf werden weitere 40 g Pyridin zugefügt, eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und 15 Minuten auf nur ca. 70° Ölbadtemperatur erhitzt²⁾. Es wird mit Eis, Salzsäure und Äther aufgearbeitet und nach völliger Entfernung des Pyridins (durch gutes Waschen mit Wasser) mit Soda ausgeschüttelt. Die Sodalösung liefert beim Ansäuern wenig saure Phosphorsäure-ester. Bei der Destillation des neutralen Produktes tritt von 160° Ölbadtemperatur an starkes Schäumen unter

¹⁾ *o*-Toluide sollen nach *Braun* bessere Ausbeuten geben als Anilide.

²⁾ Es bilden sich dabei weniger der schlammigen Nebenprodukte, die Suspensionen bilden und abfiltriert werden müssen, als wenn man auf 80—90° erhitzt, wie oben bei der Geraniumsäure angegeben wurde.

Entwicklung von Bromwasserstoff auf, wobei der Siedepunkt des Destillates etwas sinkt. Ein Teil des Bromwasserstoffs wird offenbar erst bei der Destillation abgespalten. Es hinterbleiben im Kolben etwa 10 g eines aus Phosphorverbindungen bestehenden Rückstandes. Das Destillat reagiert infolge gelösten Bromwasserstoffs sauer und wird nochmals mit Soda ausgewaschen und ein zweites Mal destilliert, wobei 62 g = 75 % vollständig halogenfreies Produkt bei 116 bis 121° (12 mm) übergehen. Eine geringe, aus cyclisiertem Ester bestehende Menge destilliert schon von 105° an. Man erhält ausserdem 1 g Nachlauf vom Sdp. 121—135°.

$$d_4^{23} = 0,9286, n_D^{23} = 1,4670, M_D \text{ ber. } C_{13}H_{22}O_2 \sqrt{2} = 63,06, \text{ gef.} = 62,75$$

Verseifung zur Methyl-geraniumsäure. Die 62 g obigen Esters werden mit 35 g Ätzkali in 300 cm³ Alkohol 6 Stunden am kochenden Wasserbad verseift. Der Alkohol wird abgeblasen, wobei gegen Ende auch unverseiftes Neutrales übergeht. Der Rückstand wird in saure und neutrale (wenig) Teile getrennt. Bei der Destillation erhält man 38,5 g von 122—125° (0,35 mm) siedende Säure entsprechend 72 % der Theorie.

$$d_4^{23} = 0,9675, n_D^{23} = 1,4892, M_D \text{ ber. } C_{11}H_{18}O_2 \sqrt{2} = 53,60, \text{ gef.} = 54,33$$

Das neutrale Unverseifte, gewonnen einerseits durch Ausziehen des alkalischen Rückstandes mit Äther und andererseits durch Rektifikation des abgeblasenen Alkohols, ergibt bei der Destillation bei 12 mm die Fraktionen:

1) 105—108°, 12,0 g, 2) 108—110°, 3,1 g, Rückstand 0,5 g

Fraktion 1 zeigt die Konstanten:

$$d_4^{22} = 0,9425, n_D^{22} = 1,4628, M_D \text{ ber. } C_{13}H_{22}O_2 \sqrt{1} = 61,22, \text{ gef.} = 61,33$$

Es handelt sich hier um den cyclisierten Ester, dessen Menge also im ganzen 15 g = 25 % des Ausgangsesters beträgt. Dieser Cycloester wird durch 8-stündiges Erhitzen mit 21,5 g Ätzkali in 107 cm³ Äthylalkohol, auf 3 Bombenröhren verteilt, bei 160—170° verseift. Dabei wird wieder 1 g Neutrales zurückgewonnen, das offenbar ein Nebenprodukt darstellt, denn bei nochmaliger gleicher Behandlung im Rohr bleibt es ganz unverseift. Die gewonnene Säure liefert bei der Destillation im Hochvakuum 12,2 g Destillat, das erst nach etwa 8-tägigem Stehen teilweise krystallisiert. Die Krystalle schmelzen nach Streichen auf Ton bei 65—70°.

Cyclisation der Methyl-geraniumsäure.

Die 38,5 g destillierte Säure werden mit 120 cm³ Ameisensäure von 100 % 1 Stunde unter Feuchtigkeitsausschluss am kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten trennt sich das rot gewordene Gemisch in zwei Schichten. Die Ameisensäure wird bei 120 mm bei 70—95° Aussentemperatur unter Vorschaltung einer mit Eis-Koch-

salz gekühlten Vorlage abgesogen. Der Inhalt der letzteren lässt beim langsamen Rektifizieren im *Widmer*-Kolben praktisch keinen Rückstand. Es wird mit 10-proz. Kalilauge und Äther aufgearbeitet, wobei ca. 3 g neutrale Nebenprodukte abfallen. Die Rohsäure, die sich von der Ausgangssäure durch höhere Viscosität unterscheidet, ergibt bei der Destillation unter 0,3 mm die Fraktionen:

1) 115—126°, 22,8 g, 2) 126—140°, 1,3 g, 3) 140—160°, 4,0 g, Rückstand ca. 4 g.

Fraktion 3 ist sehr viscos und besteht aus Oxy-dihydrosäure bzw. deren Formiat. Fraktion 1 enthält cyclisierte und daneben unveränderte Säure. Mit alkoholischer Schwefelsäure wird nur die aliphatische Säure verestert, während die cyclische infolge sterischer Hinderung nicht reagiert. Die 22,8 g Säure werden also mit 50 cm³ Methylalkohol und 5 cm³ konz. Schwefelsäure 2 Stunden am kochenden Wasserbad erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wird der Alkohol abgeblasen und zur Gewinnung von mitgerissenem Neutralem rektifiziert. Der Rückstand wird in saure und neutrale Teile getrennt. Die sauer gebliebenen Teile bestehen aus Methyl-cyclogeraniumsäure. Die Ausbeute beträgt 7,3 g. Das viscose Produkt siedet bei 110—115° (0,3 mm). Es wurden also 20 % cyclisiert.

$$d_4^{18} = 1,002, n_D^{18} = 1,4808, M_D \text{ ber. } C_{11}H_{18}O_2 \bar{1} = 51,9, \text{ gef. } = 51,68$$

Die veresterten Teile ergeben bei der Destillation bei 12 mm folgende Fraktionen:

1) 110—115° (Hauptmenge 110—112°), 13,0 g, 2) 115—130°, 1,2 g, 3) 130—150°, 0,5 g, Rückstand 0,39.

Die Fraktionen 1 und 2 wurden dann zur Cyclisierung mit 35 cm³ Ameisensäure am Wasserbad behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde aufgearbeitet und der Ester destilliert:

1) 110—115° 11,8 g; 2) 115—130° 0,4 g; Rückstand 1 g.

Fraktion 1 wurde dann am Wasserbad mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge verseift. Unter diesen Bedingungen würde der cyclisierte Ester nicht angegriffen. Man erhielt jedoch nur Spuren Neutrales. Der Ester war also bei der Ameisensäurebehandlung nicht cyclisiert worden. Dagegen wurden 10,4 g Säure erhalten, die ihrerseits wiederum mit Ameisensäure behandelt wurde, denn es wäre vielleicht möglich gewesen, dass der Ester weniger leicht cyclisiert würde als die Säure. Nach der Behandlung mit Ameisensäure wurden wiederum wie oben, zur Trennung von aliphatischem und cyclischem Produkt, mit methylalkoholischer Schwefelsäure behandelt, wobei quantitativ Veresterung eintritt und nur 0,1 g Saures erhalten wurde.

Derivate der Methyl-cyclogeraniumsäure. Die 7,3 g durch Cyclisieren mit Ameisensäure erhaltene Säure wird mit 7,5 g Thionylchlorid und 12 cm³ Petroläther durch Stehenlassen über Nacht und 1-stündiges Kochen ins Chlorid übergeführt. Es werden 7,4 g bei 100—102 (14 mm) siedendes Produkt erhalten. 3,7 g dieses Chlorids werden ins *o*-Toluidid übergeführt. Nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhält man 2,4 g bei 154—155° schmelzendes Produkt, während 2 g in der Mutterlauge bleiben. Zur Erreichung des konstanten Schmelzpunkts 156—157° sind zwei weitere Krystallisationen aus Ligroin nötig.

Aus den übrigen 3,6 g Chlorid wird das Anilid bereitet. Die Menge des einmal aus Benzol-Petroläther umkrystallisierten Produkts vom Smp. 127—128° beträgt 3,6 g (im Vakuum bei 100° getrocknet), während 1 g in der Mutterlauge bleibt. Der richtige Schmelzpunkt des Anilids liegt bei 131—132°; er wird durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren aus wechselnden Lösungsmitteln (Benzol-Petroläther, Methylalkohol) erreicht.

3,170 mg Subst. gaben 9,25 mg CO₂ und 2,52 mg H₂O

C₁₇H₂₃ON Ber. C 79,33 H 9,01%

Gef. „ 79,63 „ 8,90%

Die Säure aus dem bei der Wasserabspaltung gebildeten Cycloester liefert ein Chlorid vom Sdp. 96—97° (11 mm); aus 11,5 g Säure werden 11,8 g davon erhalten. Das Anilid schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 126—127°, und seine Menge beträgt 13,3 g.

Reduktion zum Aldehyd nach *Merling*¹⁾.

2,1 g Phosphorpentachlorid werden mit Benzol überschichtet und portionsweise 2,6 g gepulverten Anilids zugesetzt. Alles löst sich unter schwacher Erwärmung. Dann wird langsam erhitzt. Die Chlorwasserstoffentwicklung beginnt bei 50°; man steigert im Laufe von 10 Min. auf 60° und lässt während 50 Min. bei 60—65°. Dann werden Benzol und Phosphoroxychlorid im Vakuum abgesogen, zuletzt während 40 Minuten bei 60—70°. Das fast farblose Produkt wird hierauf in absolutem Äther gelöst und langsam in 8 g trockenes Anilin, das sich in einem Rundkolben von 200 cm³ Inhalt befindet, eingetragen. Hierbei erwärmt sich die Mischung. Jetzt wird der Äther im Vakuum bei 50° abgesaugt und dann der Kolbeninhalt 3 Stunden im Stickstoffstrom auf 90—100° erwärmt. Hierauf wird in 80 g absolutem Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und 2,5 g Natrium (= 10-facher Betrag der theoretischen Menge) in die siedende Lösung eingetragen. Nach Verdünnen mit 100 cm³ Wasser wird der Alkohol und der Anilinüberschuss mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückbleibende, z. T. fest werdende Öl wird mit Äther ausgezogen und nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit 100 cm³ 10-proz. Schwefelsäure versetzt, wobei festes Salz ausfällt. Dann wird im Dampfstrom erhitzt, wobei der Aldehyd übergeht. Es hinterbleibt ein fester, wasserunlöslicher Rückstand. Der Aldehyd wird dem Wasserdampfdestillat durch Ausziehen mit Äther entzogen. Der aus der ätherischen Lösung durch langsames Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnene Aldehyd wird über Nacht mit alkoholischer Semicarbazidlösung stehen gelassen. Das Rohsemicarbazon ist teils fest, teils schmierig. Es wird mit Äther, Wasser und Soda aufgearbeitet. Ein Teil des Semicarbazons bleibt in Äther ungelöst; seine Menge beträgt nur 0,1 g, und es schmilzt bei 208—210°. In Benzol ist dieses

¹⁾ B. 41, 2064 (1908).

Semicarbazon ebenfalls schwer löslich, auf Zusatz von ein paar Tropfen Methylalkohol zu der Benzollösung geht es sofort in Lösung. Der Schmelzpunkt stieg nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel Benzol und wenig Methylalkohol auf 212—213° und nach einer weiteren Umkrystallisation aus 95-proz. wässrigem Methylalkohol auf 214—215°.

3,285; 3,061 mg Subst. gaben 7,81; 7,27 mg CO₂ und 2,81; 2,61 mg H₂O
 1,951; 2,314 mg Subst. gaben 0,333; 0,392 cm³ N₂ (22°, 720 mm; 22°, 720 mm)
 $C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. C 64,54 H 9,48 N 18,8%
 Gef. „ 64,88; 64,81 „ 9,57; 9,54 „ 18,71; 18,57%

Eine weitere Menge des Semicarbazons wird aus der konz. ätherischen Lösung mit Petroläther ausgefällt; sie beträgt 0,35 g, und der Schmelzpunkt liegt unscharf bei ca. 160°. In der Mutterlauge bleiben ca. 0,2 g Schmierer. Die Ausbeute an krystallisiertem Semicarbazon beträgt also 0,45 g entsprechend 20% der theoretischen Ausbeute. Das Semicarbazon vom Smp. ca. 160° ist in sämtlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich als dasjenige vom Smp. 214—215°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren, teils aus Benzol-Petroläther, teils aus 60-proz. Methylalkohol liegt der Schmelzpunkt bei 154—165° (185° klar). Aus den Mutterlauen wird ein von 135—145° schmelzendes Semicarbazon gewonnen, das nochmals durch Krystallisation gereinigt, den Smp. 140—145° zeigt; dieses Präparat wurde analysiert.

3,046 mg Subst. gaben 7,20 mg CO₂ und 2,59 mg H₂O
 2,370; 1,910 mg Subst. gaben 0,402; 0,324 cm³ N₂ (21°, 723 mm; 22°, 720 mm)
 $C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. C 64,54 H 9,48 N 18,8%
 Gef. „ 64,51 „ 9,51 „ 18,73; 18,60%

In drei weiteren Ansätzen wurde alles vorhandene Anilid und Toluidid (im ganzen von 18,8 g cyclischer Säure ausgehend) auf die gleiche Weise verarbeitet und insgesamt 0,8 g Semicarbazon vom Smp. 205—210° bzw. 210—212° und 1,95 g vom Smp. 140—160° erhalten.

Die 0,8 g des hochschmelzenden Semicarbazons werden mit Phthalsäure-anhydrid im Dampfstrom gespalten und ergeben dabei 0,2 g destillierten Aldehyd.

Die 1,95 g Semicarbazon vom Smp. 140—160° werden gleich behandelt und, als nichts mehr übergang, Oxalsäure zugesetzt und mit dem noch nicht vollständig gespaltenen Zersetzungsgemisch des hochschmelzenden Semicarbazons vereinigt. Dabei werden 1,55 g Aldehyd vom Sdp. 94—97° (12 mm) gewonnen; diese Substanz zeigt folgende Daten:

$d_4^{21} = 0,9360$, $n_D^{21} = 1,4818$, M_D ber. $C_{11}H_{18}O$ $\bar{M} = 50,34$, gef. = 50,57

Die Gesamtausbeute aus 2,75 g Semicarbazon beträgt also 1,75 g Aldehyd.

Kondensation des Aldehyds mit Aceton.

Die 1,55 g Aldehyd aus dem tiefschmelzenden Semicarbazon und den Resten des hochschmelzenden, die erst mit Oxalsäure gespalten wurden, werden mit 6 g absolutem Aceton und 25 mg pulverisiertem Natriumamid 72 Stunden in Stickstoffatmosphäre geschüttelt. Das überschüssige Aceton wird dann unter Verwendung eines Aufsatzes im Vakuum abgesaugt und der Rückstand mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Dann wird mit Weinsäurelösung und Wasser und zuletzt mit Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Die Destillation ergibt 0,6 g Kondensationsprodukt vom Sdp. 90—100° (0,5 mm) neben 0,5 g Vorlauf vom Sdp. 100—130° (12 mm) und 0,1 g Rückstand. Der Vorlauf wird nochmals angesetzt und dabei weitere 0,2 g Kondensationsprodukt gewonnen.

Die 0,2 g Aldehyd aus dem hochschmelzenden Semicarbazon ergeben bei der gleichen Behandlung 0,1 g Kondensationsprodukt. Wegen der geringen Menge wird es mit dem oben erhaltenen vereinigt. Die vereinigten 0,9 g Kondensationsprodukt werden zusammen nochmals bei 11 mm destilliert und ergeben die Fraktionen:

- 1) 110—130°, 0,3 g, 2) 130—140°, 0,55 g, 3) 140—150°, 0,1 g.

Fraktion 2 zeigt die Konstanten:

$$d_4^{21} = 0,9523, n_D^{21} = 1,5117, M_D \text{ ber. } C_{14}H_{22}O \sqrt{2} = 63,73, \text{ gef. } = 64,90$$

Zur Analyse wird nochmals bei $\frac{3}{4}$ mm fraktioniert:

- 1) bis 105°, 0,05 g, 2) 105—108°, 0,3 g, 3) 108—110°, 0,15 g.

Fraktion 2 zeigt jetzt:

$$d_4^{22} = 0,9492, n_D^{22} = 1,5111, M_D \text{ gef. } = 65,02$$

4,370 mg Subst. gaben 13,05 mg CO₂ und 4,24 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O	Ber. C	81,50	H	10,75%
	Gef. „	81,50	„	10,86%

Derivate des Ketons. Das p-Bromphenylhydrazon ist schmierig. Dagegen eignet sich das Phenyl-semicarbazon zur Charakterisierung sehr gut.

200 mg Keton werden mit 300 mg Phenyl-semicarbazid (freie Base) in 3 cm³ Methylalkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nach Abdestillieren des Methylalkohols wird mit Äther und eiskalter 2-proz. Salzsäure (zum Ausziehen des überschüssigen Reagens) und zum Schluss noch mit Soda aufgearbeitet. Der Rückstand der Ätherlösung scheidet beim Digerieren mit Pentan 0,18 g Krystalle vom Smp. 145 bis 148° ab, die in Benzol und sogar in Cyclohexan leicht löslich sind. Nach dem Umkrystallisieren aus 5 cm³ Methylalkohol schmilzt die Substanz bei 162—163°. Durch weiteres, mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol erhält man schliesslich 8 mg kompakter Körner vom konstanten Smp. 165—166° (Präparat A). Das Phenyl-semicarbazon färbt sich am Licht rasch gelb. Aus der Mutterlauge werden 40 mg Krystalle vom Smp. 162,5—164° (Präparat B) gewonnen, die etwas

stärker gelb sind als A. Aus der Pentan-Mutterlauge vom Digerieren des rohen Phenyl-semicarbazons werden nach Verdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0,04 g blättrige Krystalle vom Smp. ca. 135—140° gewonnen. Auch diese färben sich leicht gelb, und die Krystallisationen haben deshalb wie oben möglichst unter Licht- und Luftabschluss zu geschehen. Durch systematisches Umkrystallisieren werden aus diesem Produkt zwei Analysenpräparate C vom Smp. 147—149° und D vom Smp. 130 bis 135° gewonnen. Zur Analyse wird bei Zimmertemperatur 8 Tage im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

A	3,652 mg Subst. gaben	9,941 mg CO ₂ und	2,841 mg H ₂ O
B	3,792 mg Subst. gaben	10,322 mg CO ₂ und	2,892 mg H ₂ O
C	3,575 mg Subst. gaben	9,741 mg CO ₂ und	2,773 mg H ₂ O
D	3,722 mg Subst. gaben	10,093 mg CO ₂ und	2,850 mg H ₂ O
$C_{21}H_{29}ON_3$ Ber. C 74,27 H 8,64%			
A	Gef. „	74,29	„ 8,71%
B	„ „	74,28	„ 8,53%
C	„ „	74,36	„ 8,68%
D	„ „	74,00	„ 8,57%

Im Gegensatz zu diesen Substanzen ist das Phenyl-semicarbazon des Irons in Cyclohexan und sogar Benzol fast unlöslich, und in Alkoholen leichter löslich als in Kohlenwasserstoffen.

Ein Phenyl-semicarbazon des synthetischen Ketons vom Smp. 163—164° gibt mit einem Iron-phenyl-semicarbazon¹⁾ vom Smp. 165 bis 168° im Verhältnis 1 : 1 gemischt einen Mischschmelzpunkt von 150°.

Hydrierung des Ketons zur Tetrahydro-Verbindung. 60 mg Keton nehmen in Essigester bei Gegenwart von 10 mg Palladium in $\frac{3}{4}$ Stunde 1,4 Mol Wasserstoff auf und weitere 0,6 Mol auf Zusatz von 6 mg frischem Katalysator, wozu wiederum $\frac{3}{4}$ Stunden nötig waren. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Produkt gibt ein Semicarbazon, das roh nach blossem Waschen mit Petroläther, wobei etwas Schmier entfernt werden, bei 163—170° schmilzt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 176—179° und bei nochmaligem Reinigen durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf 183—186°. Dieses noch nicht konstant schmelzende Produkt wurde analysiert.

3,245 mg Subst. gaben	8,02 mg CO ₂ und	3,22 mg H ₂ O
$C_{15}H_{29}ON_3$ Ber. C 67,37 H 10,93%		
	Gef. „	67,45 „ 11,10%

Das hydrierte Keton riecht nicht mehr süßlich wie die ungesättigte Verbindung, sondern weist etwa den gleichen cedernholzähnlichen Geruch auf wie Tetrahydro-iron.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. M. Furter ausgeführt.

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

¹⁾ Vgl. Helv. 16, 1149 (1933).