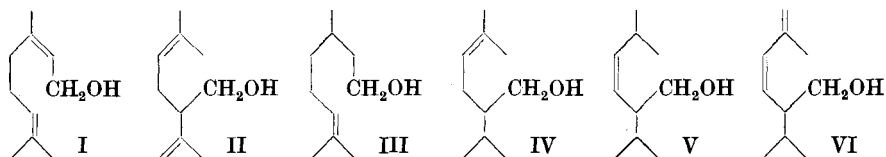


133. Synthese von *d,l*- $\beta,\gamma$ -Dihydro-lavandulolvon H. L. Simon<sup>1)</sup>, Ad. Kaufmann, jr.<sup>1)</sup>, und H. Schinz.

(22. VI. 46)

Lavandulol, ein vor einigen Jahren aus dem Öl von *Lavandula vera* isolierter Monoterpenalkohol<sup>2)</sup> der Formel II<sup>3)</sup> ist dem schon viel länger bekannten und stärker verbreiteten Geraniol (I) in mancher Beziehung sehr ähnlich. Da auch die  $\alpha,\beta$ -Dihydroverbindung des Geraniols, das Citronellol (III), ein wichtiger Bestandteil vieler ätherischer Öle ist, war es von Interesse, auch ein Hydrolavandulol darzustellen, in welchem die der Hydroxylgruppe näherliegende, d. h. in diesem Falle  $\beta,\gamma$ -ständige Doppelbindung abgesättigt ist. Ein solcher Alkohol würde die Konstitution entsprechend Formel IV besitzen.



Die partielle katalytische Hydrierung schien zur Erreichung dieses Zieles auf Grund von früher ausgeführten Versuchen<sup>4)</sup> nicht geeignet. Deshalb stellten wir die Verbindung in ihrer Racematform synthetisch dar. Zu diesem Zwecke wurden drei verschiedene Wege ausprobiert. Nur der zuerst beschriebene (A) führte zum Ziel, während der zweite (B) eine isomere Dihydroverbindung (V) und der dritte (C) infolge sekundärer Reaktionen einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Alkohol (VI) lieferte, der ein Isomeres des Lavandulols darstellt.

Ä. 2, 6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(2) (IV)  
( $\beta,\gamma$ -Dihydro-lavandulol).

Isoprenhydrobromid (VII) wurde mit Natrium-isopropyl-malonester in Diäthylcarbonat<sup>5)</sup> zum Isopentenyl-isopropyl-malonester (VIII) kondensiert. Die daraus durch Verseifen gewonnene Säure

<sup>1)</sup> Siehe auch die demnächst im Druck erscheinenden Dissertationen von H. L. Simon und Ad. Kaufmann.

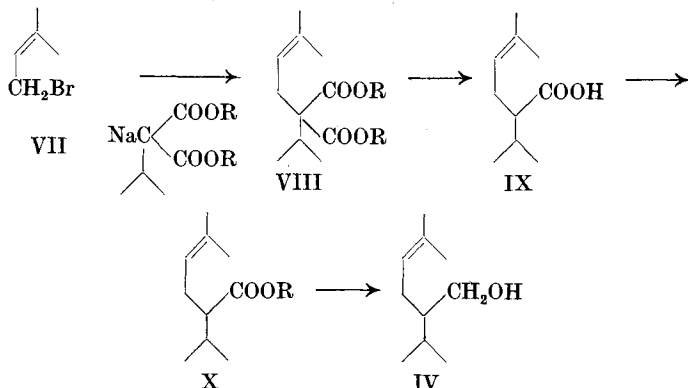
<sup>2)</sup> H. Schinz und C. F. Seidel, Helv. **25**, 1572 (1942). Der gleiche Alkohol wurde später von Y. R. Naves, Helv. **28**, 1220 (1945) im Öl des sogenannten „Lavandin“, einem Bastard von Lavendel und Spik, nachgewiesen.

<sup>3)</sup> H. Schinz und J.-P. Bourquin, Helv. **25**, 1591 (1942).

<sup>4)</sup> H. Schinz und C. F. Seidel, Helv. **25**, 1575, 1584 (1942).

<sup>5)</sup> Nach der Methode von V. H. Wallingford, M. A. Thorpe und A. H. Homeyer, Am. Soc. **64**, 580 (1942).

lieferte bei der Decarboxylierung Isopentenyl-isopropyl-essigsäure (Dihydro-lavandulylsäure) (IX). Deren Ester (X) ergab bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol die gewünschte Verbindung 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(2) (IV).



Das so erhaltene racemische  $\beta, \gamma$ -Dihydro-lavandulol liegt vollständig in der Terpinolenform vor, denn bei der Ozonisation wurde an flüchtigen Spaltprodukten nur Aceton gebildet. Die neue Verbindung zeigt den gleichen Siedepunkt von ca.  $95^\circ$  (12 mm) wie Lavandulol. Sie besitzt praktisch gleiche Dichte und Refraktion wie Citronellol:

Dihydro-lavandulol synth.	$d_4^{18} = 0,8603$	$n_D^{18} = 1,4572$
Citronellol natürl. <sup>1)</sup>	$d_4^{18} = 0,859$	$n_D^{18} = 1,4576$

Das Allophanat schmilzt bei  $121-122^\circ$ . Bei der katalytischen Hydrierung liefert der Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff Tetrahydro-lavandulol, welches durch das bereits bekannte Allophanat<sup>2)</sup> vom Smp.  $99-100^\circ$  identifiziert wurde.

Das  $\beta, \gamma$ -Dihydro-lavandulol zeigt Geraniengeruch. Die Duftnuance des Acetats liegt zwischen derjenigen der Essigsäure-ester von Lavandulol und Citronellol.

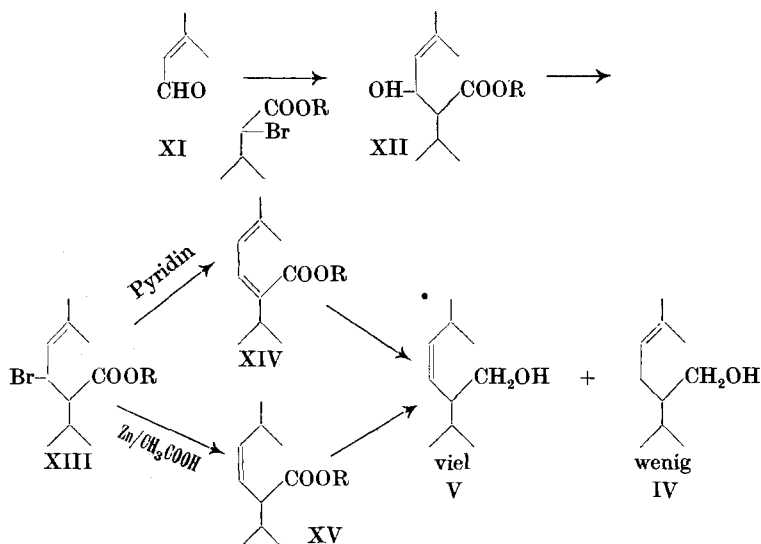
## B. 2, 6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(3) (V) (Isomeres des $\beta, \gamma$ -Dihydro-lavandulols).

1.  $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd (XI) und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure-ester wurden in Gegenwart von Zink zum Oxyester (XII) kondensiert und daraus mit Phosphortribromid und Pyridin (ohne Isolierung des Bromids XIII) der zweifach ungesättigte Ester XIV dargestellt.

<sup>1)</sup> *Doewre*, Bl. [5] 7, 139 (1940). Die Daten beziehen sich auf ein besonders gereinigtes *l*-Citronellol von  $\alpha^{578} = -2,15^\circ$ , das zu mindestens 99% aus der Terpinolenform besteht und dessen Allophanat bei  $106-107^\circ$  schmilzt. Man begegnet in der Literatur oft Daten, welche von den hier angegebenen z. T. erheblich in beiden Richtungen abweichen. Es dürfte sich dabei wohl um ungenügend gereinigte Produkte handeln.

<sup>2)</sup> Racemisches Tetrahydro-lavandulol war früher durch Hydrieren von reinem synth. Iso-lavandulol erhalten worden, vgl. *H. Schinz* und *J.-P. Bourquin* l. c.

Da bei dieser Verbindung die Estergruppe und die beiden Doppelbindungen ein doppelt konjugiertes System darstellen, war zwar aus Analogiegründen<sup>1)</sup> zu erwarten, dass sich bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol als Hauptprodukt die *trans*-Form<sup>2)</sup> von 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(3) (V) und daneben nur wenig  $\beta,\gamma$ -Dihydro-lavandulol (IV) bilden würde.



2. Das gleiche Resultat lieferte aber auch folgende Variante, bei welcher das nicht bestimmt vorauszusehen war. Das Bromid (XIII) wurde hier isoliert und daraus das Halogen mit Zink und Eisessig reduktiv entfernt. Der so entstandene ungesättigte Ester ergab bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ebenfalls als Hauptprodukt den Alkohol V; der Ester musste also die Konstitution XV besitzen.

Der sowohl nach 1 wie auch nach 2 erhaltene Alkohol V liefert ein Allophanat vom Smp. 143—144°. Die tiefer schmelzenden Anteile aus den Mutterlaugen dürften aus Gemischen der Derivate des Alkohols V und  $\beta,\gamma$ -Dihydro-lavandulol (IV) bestehen. Bei der Hydrierung erhält man Tetrahydro-lavandulol wie bei A.

### C. 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(1, 3) (VI) (Isomeres des Lavandulols).

$\beta,\gamma$ -Dihydro-lavandulol müsste sich auch durch Reduktion des Isolavandulylsäure-esters (XVIII)<sup>3)</sup> mit Natrium und Alkohol ge-

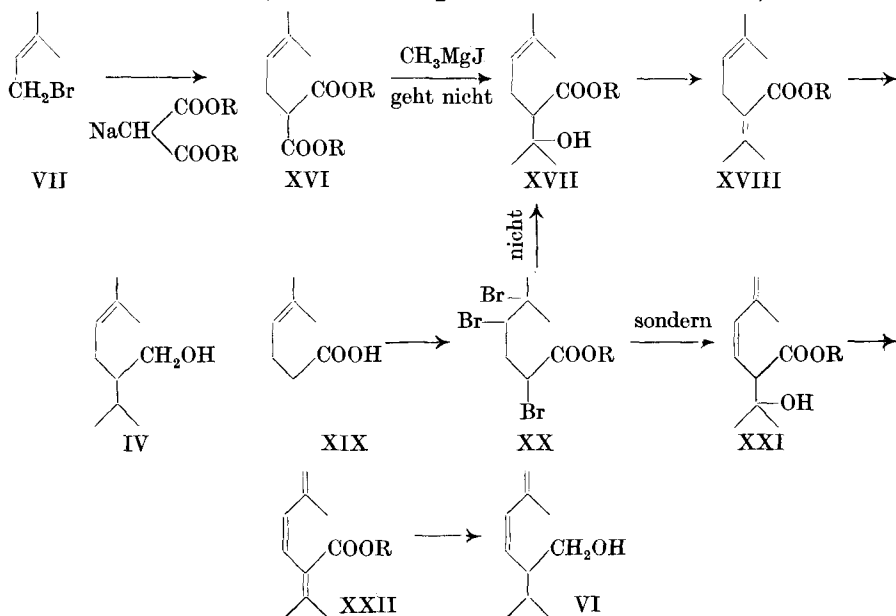
<sup>1)</sup> L. Ruzicka und H. Schinz, Helv. 17, 1605 (1934). Sorbinsäure-ester gibt bei der gleichen Behandlung  $\beta,\gamma$ -Hexenol neben nur wenig des  $\gamma,\delta$ -Isomeren.

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, H. Schinz und B. P. Susz, Helv. 27, 1561 (1944). Für  $\beta,\gamma$ -Hexenol wurde die *trans*-Form mit Hilfe des Raman-Spektrums bewiesen.

<sup>3)</sup> Isolavandulylsäure = die dem Isolavandulol von H. Schinz und J.-P. Bourquin, l. c., entsprechende Säure.

winnen lassen. Wir versuchten die Darstellung dieser Substanz auf zwei Arten, wovon die erste vollständig versagte, die zweite einen abnormalen Verlauf nahm.

1. Aus Isopren-hydrobromid (VII) und Natrium-malonester wurde Isopentenyl-malonester (XVI) dargestellt. Dieser sollte durch partielle Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid in den Oxyester XVII übergeführt werden. Bei der Wasserabspaltung müsste sich daraus der Isolavandulylsäure-ester (XVIII) bilden. Diese Synthese scheiterte daran, dass sich der Isopentenyl-malonester mit dem *Grignard*'schen Reagens überhaupt nicht umsetzen liess<sup>1)</sup>.



2. Die aus Isopentenyl-malonester (XVI) durch Verseifen und Decarboxylieren erhältliche Isoheptenylsäure (XIX) wurde über das Säurechlorid in  $\alpha, \gamma, \delta$ -Tribrom-isoheptensäure-ester (XX) übergeführt. Durch Kondensation mit Aceton nach *Reformatsky* in Gegenwart von überschüssigem Zink<sup>2)</sup> sollte daraus der Oxyester (XVII)

1) Nach *H. Hepworth*, Soc. **1919**, 1203, lässt sich beim einfachen Malonester sowie beim Diäthyl-malonester eine partielle *Grignard*'sche Reaktion an der einen Estergruppe mit 2,5 Mol Methyl- oder Äthyl-magnesiumbromid sehr wohl erreichen. Bei Anwesenheit längerer Substituenten, wofür die Autoren keine Beispiele angeben, scheint also nach unseren Erfahrungen der Malonester — auch in siedendem Benzol und Toluol — seine Reaktionsfähigkeit eingebüsst zu haben.

2) *W. Treff* und *H. Werner*, B. **68**, 640 (1935) kondensierten auf diese Weise  $\alpha, \gamma, \delta$ -Tribrom-önanthensäure-ester (aus  $\gamma, \delta$ -Heptensäure gewonnen) mit Lävulinsäure-ester. Dabei reagierte das  $\alpha$ -Bromatom in normaler Weise mit der Carbonylkomponente, während gleichzeitig durch überschüssiges Zink die vicinalen Halogenatome in  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung unter Wiederherstellung der Doppelbindung entfernt wurden. Vgl. auch *L. Ruzicka*, *F. Lardon* und *P. Treadwell*, Helv. **26**, 674 (1943).

und aus diesem wie bei 1 der Dihydro-lavandulylsäure-ester (XVIII) erhalten werden. Das  $\delta$ -ständige, tertiär gebundene Bromatom erwies sich jedoch als so locker gebunden, dass während der Reaktion in siedendem Äther Abspaltung von Halogenwasserstoff eintrat. Da dadurch die Kondensation gestört wurde, neutralisierten wir das Gemisch jeweils mit kleinen Mengen Pyridin. Dadurch wurde aber auch die Abspaltung des durch die neuentstandene Doppelbindung reaktionsfähig gewordenen  $\gamma$ -Bromatoms in Form von Halogenwasserstoff bewirkt, und es resultierte ein Oxyester XXI, der nur noch geringe Mengen Brom enthielt. Bei der Wasserabspaltung mit Phosphortribromid und Pyridin wurden gleichzeitig die letzten Reste Brom als Halogenwasserstoff eliminiert und man erhielt den Trienester XXII. Dieser lieferte bei der Reduktion nach *Reformatsky* einen Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , d. h. ein Isomeres des Lavandulols, dem die Konstitution eines 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadiens-(1,3) zukommen muss (VI). Die beiden Doppelbindungen befinden sich bei dem neuen Alkohol in konjugierter Lage.

An der zur Hydroxygruppe  $\beta, \gamma$ -ständigen Doppelbindung ist cis,trans-Isomerie möglich. Erfahrungsgemäss erhält man bei Abspaltung von Halogenwasserstoff immer ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren. In der Tat lieferte die neue Verbindung ein uneinheitliches Allophanat. Der schwerstlösliche Anteil, der das Derivat der trans-Form darstellen dürfte, schmilzt konstant bei 114–116°. Aus den Mutterlaugen wurden Präparate mit Schmelzpunkten bis auf 80° hinunter erhalten, die aus Gemischen der beiden stereoisomeren Formen bestehen.

Ein Allophanat vom Smp. 110–120° weist eine zwischen den Wellenlängen 320 und 220  $m\mu$ , ein anderes vom Smp. 78–80° eine von 380–220  $m\mu$  ansteigende U.V.-Absorptionskurve auf. Bei 220  $m\mu$  beträgt  $\log \epsilon$  im erstern Fall 3,4, im zweiten 3,1. Ein Maximum tritt in diesem Messbereich noch nicht auf.

Wir danken der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### A. 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(2) (IV).

*Ad. Kaufmann.*

#### Ausgangsmaterialien.

Isopren-hydrobromid. Diese Substanz gewinnt man statt durch Anlagerung von 1 Mol Bromwasserstoff an Isopren vorteilhafter durch Bromierung von Dimethyl-vinylcarbinol (sog. tertiärer Isoprenalkohol)<sup>2)</sup>. Bei der Bromierung tritt Allylumlagerung ein. Das Dimethyl-vinylcarbinol wurde durch 5-stündiges Kochen mit gebranntem Kalk vollständig entwässert. Es zeigt dann den Sdp. 94–96° (720 mm). Ein Gemisch aus 60 g des so behandelten Carbinols und 60 cm<sup>3</sup> tiefsiedendem Petroläther wurde im Laufe von

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

<sup>2)</sup> Nach einer Vorschrift von *C. F. Seidel* (Privatmitteilung).

80 Minuten unter Turbinieren zu einer auf  $-15^{\circ}$  gekühlten Lösung von 69 g Phosphortribromid (entsprechend 10% Überschuss) in  $70\text{ cm}^3$  Petroläther zufließen gelassen. Hierauf rührte man zwei weitere Stunden in der Kältemischung weiter und liess über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde die Petroläther-Lösung abgegossen und im *Widmer*-Kolben direkt destilliert. Man erhielt neben 10 g Vorlauf vom Sdp.  $70-80^{\circ}$  ( $150\text{ mm}$ ) 84,5 g (entsprechend 80% der Theorie) reines primäres Bromid vom Sdp.  $82-83^{\circ}$  ( $150\text{ mm}$ ). Das Isopren-hydrobromid wird bei Berührung mit Wasser rasch zersetzt.

Isopropyl-malonester. 23 g Natriumpulver unter  $150\text{ cm}^3$  absolutem Äther wurden mit  $60\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol ins Äthylat verwandelt, der Äther hierauf vollständig verdampft und eine Lösung von 160 g Malonsäure-diäthylester in  $200\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Stunden zugetropft. Auf diese Weise erhält man eine konzentriertere Lösung, als wenn man wie üblich das Natrium direkt in Alkohol auflöst. Dann wurde mit 17 g pulverisiertem und frisch getrocknetem Natriumjodid versetzt, allmählich 160 g Isopropylbromid (= ca. 20% Überschuss) zugetropft und 70 Stunden zum Sieden erhitzt. Das nunmehr neutral reagierende Reaktionsgemisch wurde vom Natriumbromid abdekantiert, der Alkohol im Vakuum grösstenteils abgesaugt und die verbleibende Lösung mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Ausbeute 131 g Isopropyl-malonester vom Sdp.  $97-98^{\circ}$  ( $14\text{ mm}$ ) und 9 g ebenfalls noch ziemlich reines Produkt vom Sdp.  $98-104^{\circ}$  ( $14\text{ mm}$ ).

#### Isopentenyl-isopropyl-malonester (VIII).

6 g Natrium wurden in  $100\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst und darauf der Alkohol unter Steigerung der Aussentemperatur bis  $170^{\circ}$  ( $40\text{ mm}$ ) im Vakuum abgesaugt. Nach dem Abkühlen wurde ein Gemisch, bestehend aus 53 g Isopropyl-malonester und 110 g mit Calciumchlorid getrocknetem Diäthylcarbonat<sup>1)</sup> vom Sdp.  $121-123^{\circ}$  ( $720\text{ mm}$ ) auf einmal zugesetzt und das Ganze kurz von Hand geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Hierauf wurde das Gemisch unter Verwendung einer einfachen *Widmer*-Kolonne, zur Entfernung des bei der Kondensation aus dem Äthylat freigesetzten Alkohols, bei  $18\text{ mm}$  allmählich bis auf  $50^{\circ}$  Aussentemperatur erhitzt. Dann begann auch das Diäthylcarbonat zu destillieren, von dem etwa  $30\text{ cm}^3$  entfernt wurden. Man goss die Lösung darauf in einen Dreihalskolben um und versetzte sie unter lebhaftem Rühren im Verlaufe einer Stunde mit 44 g Isoprenhydrobromid (entsprechend 15% Überschuss). Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch während  $4\frac{1}{2}$  Stunden auf  $100-110^{\circ}$  Ölbadtemperatur erhitzt (Innentemperatur  $95-103^{\circ}$ ). Diese Temperatur darf nicht überschritten werden. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten in ca.  $150\text{ cm}^3$  Wasser eingegossen, Äther zugesetzt, die Schichten hierauf getrennt und die Ätherlösung zweimal mit Wasser gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung ergab nach zweimaligem Fraktionieren im *Vigreux*-Kolben 53,4 g (entsprechend 73% der Theorie) Isopentenyl-isopropyl-malonester vom Sdp.  $80-82^{\circ}$  ( $0,07\text{ mm}$ ). Eine Analysenfraktion vom Sdp.  $77^{\circ}$  ( $0,04\text{ mm}$ ) zeigte

$$d_4^{18} = 0,9810; n_D^{18} = 1,4510; M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O_4 \quad \bar{M} \quad 74,31 \quad \text{gef. } 74,16$$

$$3,292 \text{ mg Subst. gaben } 7,991 \text{ mg } CO_2 \text{ und } 2,787 \text{ mg } H_2O$$

$$C_{15}H_{26}O_4 \quad \text{Ber. C } 66,63 \quad \text{H } 9,69\%$$

$$\text{Gef. ,, } 66,24 \quad \text{,, } 9,47\%$$

#### Isopentenyl-isopropyl-essigsäure (IX).

Verseifung des Malonesters. 52,8 g Isopentenyl-isopropyl-malonester wurden durch 12-stündiges Kochen unter Rückfluss mit einer Lösung von 35 g KOH (entsprechend 50% Überschuss) in  $220\text{ cm}^3$  Methanol verseift. Die Lösung wurde hierauf in eine Schale gegossen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst. Die alkalische Lösung wurde durch Ausziehen mit Äther von Spuren Neutralsubstanz befreit. Die beim Ansäuern mit überschüssiger Salzsäure in Freiheit gesetzte Malonsäure wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther praktisch quantitativ gewonnen.

<sup>1)</sup> Nach *Wallingford*, l. c.

Decarboxylierung der Malonsäure. Die Rohsäure wurde durch Erhitzen bei 12 mm auf 160—170° im *Claisen*-Kolben decarboxyliert. Die Monocarbonsäure destillierte zwischen 130 und 140° (Hauptmenge 136°) über. Nach nochmaliger Destillation im *Vigreux*-Kolben im Hochvakuum wurde die Säure rein erhalten. Sdp. 75° (0,02 mm); Ausbeute 20 g.

$$d_4^{18} = 0,9257; n_D^{18} = 1,4514; M_D \text{ ber. für } C_{10}H_{18}O_2 \quad \overline{1} 49,45 \quad \text{gef. } 49,52$$

$$3,567 \text{ mg Subst. gaben } 9,237 \text{ mg } CO_2 \text{ und } 3,418 \text{ mg } H_2O$$

$C_{10}H_{18}O_2$	Ber. C	70,54	H	10,66%
	Gef. „	70,67	„	10,73%

Veresterung der Monocarbonsäure. Die Säure ist infolge sterischer Hinderung ziemlich schwer zu verestern. Versuche mit alkoholischer Schwefelsäure sowie mit Dimethylsulfat ergaben unbefriedigende Resultate. Deshalb wurde die Substanz in ätherischer Lösung mit Diazomethan in den Methylester übergeführt. Aus 16,5 g Säure wurden 15,7 g Methylester vom Sdp. 84° (12 mm) erhalten.

$$d_4^{17} = 0,8957; n_D^{17} = 1,4398; M_D \text{ ber. für } C_{11}H_{20}O_2 \quad \overline{1} 54,18 \quad \text{gef. } 54,16$$

$$3,618 \text{ mg Subst. gaben } 9,511 \text{ mg } CO_2 \text{ und } 3,564 \text{ mg } H_2O$$

$C_{11}H_{20}O_2$	Ber. C	71,69	H	10,94%
	Gef. „	71,74	„	11,02%

#### 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(2) (IV).

Reduktion nach *Bouveault*. 7,9 g Isopentenyl-isopropyl-essigsäure-methylester wurden in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, das Gemisch zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt und in Portionen 7,8 g Natrium eingetragen. Während der Zugabe des Metalls wurden weitere 65 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols zufließen gelassen. Die Zugabe des Natriums und des Alkohols wurde so reguliert, dass das Gemisch immer in heftigem Sieden blieb. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die Ölbadtemperatur 95° nicht überstieg, da bei höherer Temperatur unter dem Einfluss des Natriumäthylats Anlagerung von Alkohol an die Doppelbindung eintreten kann<sup>1</sup>). Nach ca. 15 Minuten war alles Natrium aufgelöst. Dann wurden 5 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und 1/2 Stunde zur Verseifung unangegriffenen Esters weiter erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf zuerst der Äthylalkohol und hierauf die Substanz abgeblasen. Aus dem gesondert aufgefangenen Äthylalkohol wurden nach fraktionierter Destillation mit einem doppelten *Widmer*-Aufsatz noch ca. 0,5 g Substanz gewonnen. Im ganzen erhielt man auf diese Weise 2,9 g  $\beta,\gamma$ -Dihydro-lavandulol. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in der doppelten Menge Benzol gelöst und mit 1,5 Mol Phthalsäure-anhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die erhaltene Phthalestersäure wurde mit 20-proz. Kalilauge verseift. Der erhaltene Alkohol zeigte:

$$d_4^{18} = 0,8603; n_D^{18} = 1,4572; M_D \text{ ber. für } C_{10}H_{20}O \quad \overline{1} 49,43 \quad \text{gef. } 49,45$$

$$3,696 \text{ mg Subst. gaben } 10,415 \text{ mg } CO_2 \text{ und } 4,268 \text{ mg } H_2O$$

$C_{10}H_{20}O$	Ber. C	76,86	H	12,90%
	Gef. „	76,90	„	12,92%

Allophanat. 400 mg Alkohol wurden mit 30-proz. absoluter ätherischer Cyansäure-Lösung ins Allophanat verwandelt. Das Derivat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol konstant bei 121—122°.

$$3,753 \text{ mg Subst. gaben } 8,180 \text{ mg } CO_2 \text{ und } 3,089 \text{ mg } H_2O$$

$C_{12}H_{22}O_3N_2$	Ber. C	59,48	H	9,15%
	Gef. „	59,47	„	9,21%

Ozonisation. 300 mg des Alkohols wurden in 5 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Der Gasstrom wurde nach dem Passieren der Substanzlösung durch ein mit Wasser gefülltes Präparatenröhrchen geleitet, um während der Ozonisation bereits in flüchtiger Form entweichende Spaltprodukte festzuhalten. Nach

<sup>1</sup>) *L. Ruzicka* und *H. Schinz*, *Helv.* **17**, 1603 (1934).

Absaugen des Lösungsmittels wurde das Ozonid durch Erhitzen mit 3 cm<sup>3</sup> Wasser zersetzt. Dann wurde das Wasser bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Während dieser Operation sublimierten Krystalle von Aceton-peroxyd in Kolbenhals und Entbindungsrohr. Das abdestillierte Wasser lieferte mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid reichliche Krystalle von Aceton-p-nitrophenylhydrazon, das nach einmal Umkrystallisieren aus Methanol bei 146° schmolz und durch Mischprobe mit einem um 1° höher schmelzenden Präparat identifiziert wurde. Formaldehyd liess sich in dem Wasser von der Ozonidzersetzung wie auch in dem während der Ozonisation verwendeten Nachschaltrohr nur in Spuren (weniger als 1%) als Dimedon-Verbindung nachweisen.

Hydrierung. 300 mg des Alkohols wurden in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig in Gegenwart von 10 mg Platinoxyd hydriert. Im Verlauf von 3/4 Stunden wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Produkt wurde destilliert und ins Allophanat verwandelt, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 99—100° schmolz. Die Mischprobe mit einem Präparat aus Tetrahydro-lavandulol (letzteres aus reinem, synthetischem Iso-lavandulol<sup>1)</sup> gewonnen) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,662 mg Subst. gaben 7,916 mg CO<sub>2</sub> und 3,236 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	58,99	H	9,90%
	Gef. „	58,99	„	9,89%

Acetat. 0,5 g des Alkohols wurden mit 0,4 g Acetylchlorid und 0,4 g Pyridin in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Äther 1/4 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeiten mit Wasser und Äther, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Wasser und zuletzt verdünnter Natronlauge wurden 0,5 g Acetat vom Sdp. 97—99° (12 mm) erhalten.

### B. 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(3) (V).

*H. L. Simon.*

Kondensation von β-Methyl-crotonaldehyd mit α-Brom-isovaleriansäure-ester zum Oxyester XII.

Ausgangsmaterialien. Der β-Methyl-crotonaldehyd wurde nach *F. G. Fischer*<sup>2)</sup> dargestellt. Isomerenfreie Isovaleriansäure gewann man ausgehend von Isopropyljodid durch Malonester-Synthese.

Reformatsky-Kondensation. Auf 4,2 g mit Jod aktivierte Zinkspäne liess man eine Lösung von 12,5 g α-Brom-isovaleriansäure-ester und 5,1 g β-Methyl-crotonaldehyd (sog. Isoprenaldehyd) in 25 cm<sup>3</sup> Benzol zutropfen. Nachdem alles eingetragen war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 Stunde erhitzt. Man erhielt 9,2 g rohen Oxyester vom Sdp. 120—122° (11 mm). Eine Zwischenfraktion vom Sdp. 121—122° wurde analysiert.

3,750 mg Subst. gaben 9,265 mg CO<sub>2</sub> und 3,462 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	67,25	H	10,35%
	Gef. „	67,42	„	10,33%

$d_4^{20} = 0,9800$ ;  $n_D^{20} = 1,4626$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>  $\sqrt{}$  60,32 gef. 60,19

Wasserabspaltung aus dem Oxyester XII zum doppelt ungesättigten Ester XIV.

3,65 g Phosphortribromid in 5 cm<sup>3</sup> Petroläther wurden unter Schütteln und Kühlen mit Kältemischung in eine Lösung von 8,5 g Oxyester und 6,3 g Pyridin in 10 cm<sup>3</sup> Petroläther eingetropt. Nach kurzem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt der Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei ging zuerst ein Teil bei 102—112° (12 mm) über. Bei 170—180° Ölbadtemperatur zersetzt sich der Rückstand (komplexe Phosphorsäure-ester), wobei eine weitere Menge Substanz vom gleichen Siedepunkt überdestillierte.

<sup>1)</sup> *H. Schinz* und *J.-P. Bourquin*, *Helv.* **25**, 1591 (1942).

<sup>2)</sup> *B.* **64**, 30 (1931).



Das sauer reagierende Destillat wurde in Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen und nochmals destilliert, wobei 3,65 g vom Sdp. 102—110° (12 mm) erhalten wurden. Die Substanz enthielt noch geringe Mengen Oxyester ( $C_{12}H_{20}O_2$  ber. C 73,42 H 10,27%, gef. C 72,11 H 9,94%).

Reduktion des Esters XIV zu 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-hepten-(3) (V).

In eine Lösung von 3,35 g des Esters in 20 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol wurden portionsweise 3,2 g Natrium eingetragen. Hierauf liess man nochmals 40 cm<sup>3</sup> Alkohol zufließen. Nach Beendigung der Reduktion wurden 5 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, 1/2 Stunde weiter erhitzt und hierauf das Gemisch durch Wasserdampf-Destillation aufgearbeitet. Man erhielt 1,67 g eines bei 92—95° (12 mm) siedenden Alkohols:  $d_4^{18,5} = 0,8513$ ;  $n_D^{18,5} = 1,4594$ .

Allophanat. Es schmolz nach Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol konstant bei 143—144° und erwies sich als identisch mit einem gleichschmelzenden Allophanester aus einem Alkohol, der über den Bromester XIII dargestellt war und weiter unten beschrieben wird<sup>1)</sup>.

Hydrierung. 300 mg des Alkohols in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden in Gegenwart von 10 mg Platinoxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Der auf diese Weise erhaltene, bei 91—93° (12 mm) siedende gesättigte Alkohol lieferte das bekannte Allophanat des Tetrahydrolavandulols vom Smp. 99—100°, das durch Mischprobe mit einem bekannten Präparat identifiziert wurde.

3,832 mg Subst. gaben 8,262 mg CO<sub>2</sub> und 3,324 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{24}O_3N_2$  Ber. C 58,99 H 9,90%

Gef. „ 58,84 „ 9,71%

Überführung des Monobromesters XIII in den einfach ungesättigten Ester XV.

Bromierung des Oxyesters XII. 13,3 g Oxyester wurden mit 0,7 g Pyridin versetzt, das Gemisch mit 15 cm<sup>3</sup> Petroläther verdünnt und mit einer Lösung von 6 g Phosphortribromid in 6 cm<sup>3</sup> Petroläther bei —15° bromiert. Nach Stehenlassen über Nacht erhielt man bei der Aufarbeitung 12,1 g des bei 108—112° (12 mm) siedenden Bromesters.

Reduktion des Bromesters XIII mit Zink und Eisessig. Nach Ausprobieren einiger Varianten fanden wir die folgende Arbeitsweise am vorteilhaftesten: 1,6 g Zinkstaub wurden mit 2,9 g Eisessig überdeckt und das Zink mit 1 Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig angeätzt. Dann fügte man sofort eine Lösung von 6,65 g Bromester in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äther zu und erhitzte nur 2 Minuten am Wasserbad. Die Reduktion klang dann allmählich ab und war nach 5 Minuten beendet. Die Aufarbeitung geschah durch Abfiltrieren des Zinksalzes, Nachwaschen mit Äther, Auswaschen der ätherischen Lösung mit Soda. Man erhielt 4,65 g halogenfreien Ester vom Sdp. 101—104° (12 mm) und 0,7 g Rückstand.

Reduktion des einfach ungesättigten Esters XV mit Natrium und Alkohol.

7,3 g Ester ergaben bei der Reduktion mit 8,5 g Natrium und 120 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 2,9 g eines Produktes vom Sdp. 90—93° (12 mm). Eine Mittelfraktion zeigte:

$d_4^{23} = 0,8453$ ;  $n_D^{23} = 1,4487$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{20}O$   $\bar{M}$  94,43 gef. 49,52

3,551 mg Subst. gaben 9,973 mg CO<sub>2</sub> und 4,146 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{20}O$  Ber. C 76,86 H 12,90%

Gef. „ 76,64 „ 13,06%

<sup>1)</sup> Analyse siehe ebenda.

Allophanat. Es wurde ein Allophanester vom Smp. 143—144° erhalten, der sich als identisch mit demjenigen des Alkohols von der Reduktion des Esters XVI erwies.

1,628 mg Subst. gaben 3,546 mg CO<sub>2</sub> und 1,327 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,48 H 9,15%  
Gef. „ 59,44 „ 9,12%

Hydrierung. 50 mg des Alkohols wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Verwendung von Platinoxid-Katalysator hydriert. Es wurde ein Allophanat des Tetrahydro-lavandulols vom Smp. 99—100° erhalten, das durch Mischprobe identifiziert wurde.

### C. 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(1,3) (VI).

H. L. Simon.

Versuche mit Isopentenyl-malonester (XVI).

Die Darstellung dieser Substanz aus Isopren-hydrobromid wurde bereits von *Staudinger* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> beschrieben. Der von uns erhaltene Isopentenyl-malonester zeigte:

Sdp. 125—125,5° (11 mm); d<sub>4</sub><sup>18</sup> = 0,9938; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4417; M<sub>D</sub> ber. für

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>  $\bar{M}$  60,45 gef. 60,74

4,100 mg Subst. gaben 9,472 mg CO<sub>2</sub> und 3,287 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 63,18 H 8,83%  
Gef. „ 63,05 „ 8,97%

Umsetzungsversuche mit Methyl-magnesiumbromid. Eine Lösung von 5,0 g Isopentenyl-malonester und 7,80 g Methyljodid (entsprechend 2,5 Mol<sup>2)</sup> in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther wurden zu 1,32 g aktiviertem Magnesium getropft. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde mit Eis, verdünnter Salzsäure und Äther aufgearbeitet. Die Destillation lieferte den unveränderten Ausgangsester quantitativ zurück. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als bei einem weiteren Versuch nach Auflösung des Magnesiums noch mehrere Stunden gekocht wurde. Bei einer dritten Probe wurde nach 2-stündigem Erhitzen in Äther die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert und durch Toluol ersetzt und damit 16 Stunden am Rückfluss gekocht. Auch unter diesen Bedingungen trat keine Reaktion ein.

### α, γ, δ-Tribrom-isoheptensäure-ester (XX).

Isoheptensäure (XIX). Die analog den Angaben von *Staudinger* und Mitarbeitern<sup>3)</sup> dargestellte Säure zeigte den Sdp. 106—108° (11 mm).

3,543 mg Subst. gaben 8,530 mg CO<sub>2</sub> und 2,960 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 65,59 H 9,44%  
Gef. „ 65,70 „ 9,35%

Säurechlorid. 5,0 g Säure gaben beim Kochen mit 6,0 g Thionylchlorid in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und nachheriger Destillation 5,5 g Chlorid vom Sdp. 81—86°.

Tribromester<sup>4)</sup>. Zur Addition von Brom an die Doppelbindung trug man unter Schütteln und Kühlen mit Eiswasser 8 g Brom in das Säurechlorid ein. Dann wurde die Temperatur auf 75° gebracht und weitere 8 g zugesetzt. Innerhalb von 2 Stunden erhitze man schliesslich auf 100° und setzte hierauf dem Reaktionsgemisch 2 g absoluten Alkohol zu. Nach Stehenlassen während 2 Stunden wurde durch Eingiessen in Wasser und Aufnehmen in Äther aufgearbeitet. Ein aliquoter Teil (2 g) dieses Rohproduktes ergab bei der Destillation im *Claisen*-Kolben 1,60 g Destillat vom Sdp. 122—125° (0,07 mm). Eine Mittelfraktion vom Sdp. 120—121° (0,04 mm) wurde analysiert.

<sup>1)</sup> *Helv.* **5**, 743 (1922).

<sup>2)</sup> *H. Hepworth*, *Soc.* **1919**, 1203. <sup>3)</sup> *L. c.*

<sup>4)</sup> Verfahren analog der Vorschrift von *W. Treff* und *H. Werner*, *B.* **68**, 640 (1935).

4,074 mg Subst. gaben 4,050 mg CO<sub>2</sub> und 1,470 mg H<sub>2</sub>O

3,521 mg Subst. gaben 5,043 mg AgBr

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> Ber. C 27,37 H 3,83 Br 60,70%

Gef. „ 27,13 „ 4,04 „ 60,94%

$d_4^{15} = 1,8487$ ;  $n_D^{15} = 1,5453$

Da bei der Destillation grösserer Mengen dieser Substanz immer etwas Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet, wurde die Hauptmenge zwecks Schonung im Säbelkolben destilliert und auf diese Weise noch 9,6 g Tribromester erhalten.

Kondensation des Tribromesters (XX) mit Aceton und Wasserabspaltung aus dem Oxyester (XXI) zum Trien-ester (XXII).

Kondensation nach *Reformatsky*. Vor Gebrauch wurde der lackmussauer reagierende Tribromester in ätherischer Lösung mit eiskalter 2-n. Soda ausgewaschen. Die getrocknete Ätherlösung wurde vom Lösungsmittel befreit und zur Entfernung der letzten Reste Feuchtigkeit in wenig absolutem Benzol gelöst und dieses im Vakuum abgesaugt. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. 15,2 g mit Jod aktiviertes Zink wurden mit 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äther überdeckt und zum Sieden erhitzt. Dann wurde langsam ein Gemisch von 30,7 g Tribromester und 9 g absolutem Aceton zugetropft. Durch Zusatz kleiner Mengen absoluten Pyridins in Portionen wurde die Lösung lackmusneutral gehalten. Nachdem alles eingetragen war, erhitze man noch weitere 18 Stunden zum Sieden. Nach Aufarbeitung mit Eis, verdünnter Salzsäure und Äther erhielt man bei der Destillation ein bei 112—118° (11 mm) siedendes, nur noch schwach halogenhaltiges Öl. Ausserdem wurden Vorläufe (sowie stärker halogenhaltige Nachläufe und etwas Rückstand erhalten. Die stark sauer reagierende Hauptfraktion wurde nochmals mit Soda gewaschen und lieferte bei einer zweiten Destillation 6,0 g rohen Oxyester.

Wasserabspaltung aus dem Oxyester. Man versetzte eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 5,3 g Oxyester und 5,0 g absolutem Pyridin in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Äther mit 2,7 g Phosphortribromid in 3 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, liess das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und erhitze hierauf 1/2 Stunde am Rückfluss. Die Aufarbeitung geschah durch Eingiessen in Eis, Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure, Wasser und zuletzt verdünnter Soda. Dann wurde das Produkt destilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 140° trat spontane Zersetzung komplexer Phosphorigsäureester ein, und es destillierte ein Produkt vom Sdp. ca. 105° (11 mm) rasch über. Nach Waschen dieses sauer reagierenden Destillates mit Soda erhielt man bei einer zweiten Destillation 3,75 g Ester vom Sdp. 101—104° (11 mm). Nach der Analyse lag noch stark mit unverändertem Oxyester und evtl. anderen Nebenprodukten vermischter, ungesättigter Ester vor (C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> ber. C 74,19 H 9,34%; gef. 69,66 H 9,45%).

Reduktion des Trien-esters (XXII) zum 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadien-(1,3) (VI).

3,2 g Ester ergaben bei der Reduktion nach *Bouveault-Blanc* mit 4,7 g Natrium und 90 cm<sup>3</sup> Alkohol und nach analoger Aufarbeitung wie oben 1,15 g eines bei 94—97° (11 mm) siedenden Produktes.

Allophanat. Die Gesamtmenge des erhaltenen Alkohols wurde ins Allophanat verwandelt. Das stark schmierige Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol gereinigt. Nach einmaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt sehr unscharf bei ca. 80°. Nach mehrmaligem systematischen Umkrystallisieren konnten folgende Krystallfraktionen abgetrennt werden:

- A. Smp. 114—116° konstant kleinste Fraktion
- B. Smp. 110—112° Hauptmenge
- C. Smp. 99—102°
- D. Smp. 78—80°

A stellt wohl die vollständig, B die annähernd reine trans-Form dar. C und D bestehen wahrscheinlich zur Hauptsache aus dem cis-Isomeren, dem noch gewisse Mengen der trans-Form beigemengt sein dürften.

A.	3,582 mg Subst. gaben	7,867 mg CO <sub>2</sub> und	2,687 mg H <sub>2</sub> O
B.	3,714 mg Subst. gaben	8,143 mg CO <sub>2</sub> und	2,755 mg H <sub>2</sub> O
C.	3,803 mg Subst. gaben	8,291 mg CO <sub>2</sub> und	2,874 mg H <sub>2</sub> O
D.	3,720 mg Subst. gaben	8,127 mg CO <sub>2</sub> und	2,741 mg H <sub>2</sub> O
	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 59,98	H 8,39%
	A.	Gef. „ 59,94	„ 8,39%
	B.	Gef. „ 59,84	„ 8,30%
	C.	Gef. „ 59,50	„ 8,46%
	D.	Gef. „ 59,62	„ 8,25%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

### 134. Bromierungen mit Brom-succinimid bei Gegenwart von Katalysatoren, II

von H. Schmid.

(24. VI. 46.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, dass geringe Zusätze von Dibenzoylperoxyd die Bromierungsreaktion von Ziegler katalysierten, und zwar derart, dass einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, andererseits aber auch Bromierungen durchführbar werden, bei denen unter Standardbedingungen keine Reaktion eintritt. Toluol liefert unter diesen Bedingungen in glatter Reaktion Benzylbromid. Benzol hingegen ist auch mit Peroxydzusatz selbst beim 8-stündigen Sieden mit Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff nicht zur Reaktion zu bringen.

Wir haben nun gefunden, dass sich auch Benzol mit Brom-succinimid umsetzt, wenn die Reaktion in Gegenwart von wasserfreien anorganischen Salzen wie AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder von konz. Schwefelsäure vorgenommen wird. Zur Bromierung wird ein Überschuss von Benzol (als Lösungsmittel und um die Bildung höher bromierter Produkte einzuschränken) mit Brom-succinimid und dem Katalysator unter mechanischem Rühren bis zum Verschwinden des aktiven Halogens erwärmt. Zum Unterschied von den durch Peroxyd katalysierten Bromierungen, zu denen etwa 5 Molprozent des Peroxyds erforderlich sind, muss in den durch AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> usw. katalysierten Reaktionen 1 Mol des Katalysators, bezogen auf das

<sup>1)</sup> Schmid und Karrer, Helv. **29**, 573 (1946).