

Krystallisation liess sich daraus nur ein bei 183—185° schmelzendes Isomeres isolieren, welches zur Analyse bei 0,01 mm und 140° sublimiert wurde.

$$[\alpha]_D^{20} = +13,3^{\circ} (\pm 2^{\circ}) \quad (c = 0,915 \text{ in Chloroform})$$

3,530 mg Subst. gaben 9,731 mg CO₂ und 3,209 mg H₂O

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,40 H 10,25%
 Gef. „ 75,24 „ 10,17%

Abbau zum Androstan-dion-(3,17). 40 mg der Verbindung XIX wurden in 3 cm³ Eisessig mit 10 cm³ ungefähr 0,075-n. Blei(IV)-acetat-Lösung oxydiert. Der durch Titration mit 0,1-n. Natriumthiosulfat-Lösung ermittelte Verbrauch betrug 2,2 cm³ 0,1-n. Blei(IV)-acetat-Lösung (ber. 2,4 cm³). Das Produkt wurde in Äther aufgenommen und gründlich gewaschen. Beim Eindampfen der ätherischen Auszüge verblieben 40 mg eines Öles, das in Petroläther an 1,2 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert wurde. Die mit Benzol eluierten Fraktionen bestanden aus 30 mg farbloser Krystalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Petroläther bei 129—131° schmolzen und mit authentischem Androstan-dion-(3,17) keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Herrn W. *Mausser* ausgeführt.

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

112. Über das sogenannte 1,3-Dioxymethylen-cyclopentanon-(2)

von V. Prelog und O. Metzler.

(25. III. 47.)

K. v. Auwers und *W. Noll*¹⁾ erhielten bei der Kondensation von Äthyl-formiat mit Cyclopentanon neben dem α -Oxymethylen-cyclopentanon ein Produkt vom Smp. 115,5—116,5°, von dem sie schreiben:

„Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und chemisches Verhalten zeigten, dass der Körper durch Kondensation von 2 Mol. Ameisensäure-ester mit 1 Mol. Cyclopentanon entstanden war, also das 1,3-Dioxymethylen-cyclopentanon-(2) darstellte.“

Die von ihnen ermittelte Formel C₁₁H₁₄O₂ stimmt jedoch mit dieser Auffassung gar nicht überein, da ein 1,3-Dioxymethylen-cyclopentanon-(2) (I) die Zusammensetzung C₇H₈O₃ haben sollte. Aus der experimentell festgestellten Formel C₁₁H₁₄O₂ lässt sich umgekehrt schliessen, dass es sich um ein Produkt handelt, welches durch Kondensation von 1 Mol Äthylformiat mit 2 Mol Cyclopentanon entstanden ist²⁾.

¹⁾ A. 536, 108 (1938).

²⁾ In neuerer Zeit haben *W. S. Johnson* und *W. S. Shelberg* [Am. Soc. 67, 1752 (1945)] bei der Herstellung von α -Oxymethylen-cyclopentanon dasselbe Nebenprodukt erhalten; es ist ihnen jedoch entgangen, dass die Interpretation der früheren Autoren falsch ist.

Für ein solches Kondensationsprodukt kommen mehrere Konstitutionsformeln in Frage. Wir haben gefunden, dass die Verbindung von *Auwers* und *Noll* mit p-Nitranilin leicht ein p-Nitranilin $C_{17}H_{18}O_3N_2$ und mit Phenylhydrazin ein Pyrazol-Derivat $C_{17}H_{18}N_2$ gibt, was mit der Konstitution eines α -Oxymethylen-cyclopentyliden-cyclopentanons II oder der tautomeren Verbindung III in Einklang steht. Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum im U.V. ist in Fig. 1 dargestellt.

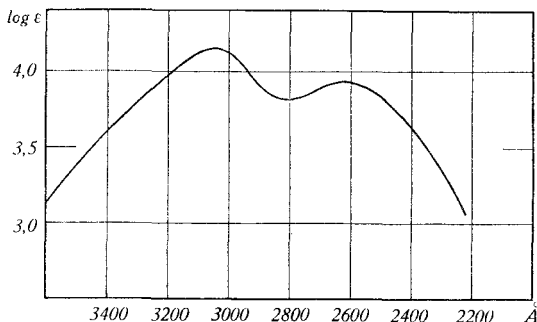
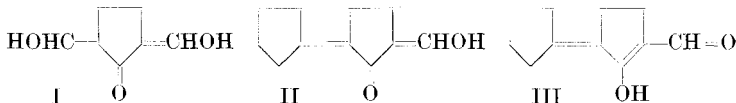


Fig. 1.

In Übereinstimmung damit kann man die Verbindung $C_{11}H_{14}O_2$ leicht aus Cyclo-pentyliden-cyclopentanon und Äthylformiat mit guter Ausbeute herstellen. Sie entsteht als Hauptprodukt auch dann, wenn man zu einem Gemisch von Cyclopentanon und Natriumäthylat das Äthylformiat erst nach einiger Zeit zugibt¹⁾.



Experimenteller Teil²⁾.

α -Oxymethylen-cyclopentyliden-cyclopentanon (II oder III).

Zu einer Suspension von 1,1 g fein pulverisiertem Natriummethylat in Äther wurden nacheinander 1,5 g Äthylformiat und 1,5 g Cyclopentyliden-cyclopentanon zugegeben. Das Reaktionsgemisch erstarrte sofort zu einer dicken, braunen Masse. Nach 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Auszug liessen sich 0,12 g unverändertes Cyclopentyliden-cyclopentanon zurückgewinnen. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fiel das α -Oxymethylen-Keton als hellbrauner Niederschlag aus. Ausbeute 1,5 g (85% d. Th.). Nach zweimaligem Umlösen aus Essigester schmolzen die schwach gelblich gefärbten Prismen bei 115°.

3,662 mg Subst. gaben 9,933 ng CO_2 und 2,608 mg H_2O

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,12 H 7,92%
Gef. „ 74,03 „ 7,97%

¹⁾ Die Ausbeute bei der Herstellung von α -Oxymethylen-cyclopentanon kann man von 10–20% der Theorie, welche in der Literatur angegeben sind, auf etwa 60% verbessern, wenn man zu einem Überschuss an Äthylformiat und Natriumalkoholat das Cyclopentanon zufügt.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Die Verbindung zeigt eine schwarz-grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion und ein charakteristisches Absorptionsspektrum im U.V. (vgl. Fig. 1), welches in Feinsprit aufgenommen wurde.

Das p-Nitranil bildete aus Chloroform-Essigester ockerfarbene Nadelchen vom Smp. 204°.

3,894 mg Subst. gaben 9,767 mg CO₂ und 2,127 mg H₂O

C₁₇H₁₈O₃N₂ Ber. C 68,44 H 6,08%

Gef. „ 68,45 „ 6,11%

Aus 180 mg α-Oxymethylen-cyclopentyliden-cyclopentanon, 100 mg Phenylhydrazin und 1 cm³ Eisessig, welchem einige Tropfen Wasser zugegeben worden waren, fielen nach 12-stündigem Stehen 250 mg des rohen Pyrazol-Derivates aus. Nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Methanol lag der Smp. bei 98°. Zur Analyse wurden die farblosen Nadeln im Hochvakuum sublimiert.

3,846 mg Subst. gaben 11,475 mg CO₂ und 2,465 mg H₂O

C₁₇H₁₈N₂ Ber. C 81,56 H 7,25%

Gef. „ 81,42 „ 7,17%

Das Nebenprodukt, welches bei der Herstellung von α-Oxymethylen-cyclopentanon erhalten wird, und seine Derivate gaben mit den oben beschriebenen Verbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung.

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

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

113. Études sur les matières végétales volatiles. XLVIII¹⁾.

Sur les époxydes des ionones

par Y.-R. Naves, O. Schwarzkopf et A. D. Lewis.

(26 III 47)

Nous nous sommes intéressés, il y a quelque temps²⁾, à la préparation d'époxydes d'ionones dans l'intention de les employer au cours de synthèses ultérieures.

La publication des travaux de *Karrer* et *Stürzinger*³⁾ nous incite à faire connaître nos observations qui complètent celles relatées par ces auteurs.

Nos méthodes de préparation sont essentiellement les mêmes que celles mises en œuvre par *Karrer* et *Stürzinger*; toutefois, l'emploi de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique nous a fourni de meilleurs rendements que celui de l'acide monophtalique en solution étherée.

¹⁾ XLVIIe communication: *Helv.* **30**, 796 (1947).

²⁾ Ces travaux ont été faits, indépendamment, à Genève en novembre 1945 par Y.-R. Naves, et à New-York en mai 1946 par O. Schwarzkopf et A. D. Lewis.

³⁾ *Helv.* **29**, 1829 (1946).