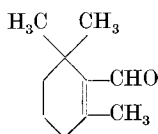


259. 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd-1

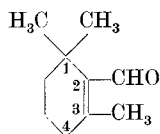
von P. Karrer und P. Ochsner.

(24. X. 47.)

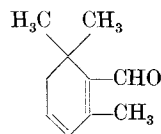
Den hier beschriebenen Versuchen lag die Absicht zu Grunde, eine neue Safranalsynthese auszuarbeiten, die bessere Ausbeuten als die bisher bekannte¹⁾ geben sollte. Zu diesem Zweck haben wir β -Cyclocitral (I) mit Brom-succinimid umgesetzt, in der Hoffnung, dass sich unter den entstandenen Bromierungsprodukten 4-Brom-cyclocitral (II) finden würde, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Safranal (III) übergehen könnte.



I

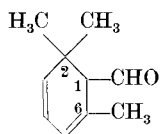


II Br

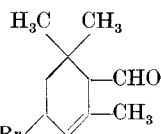


III

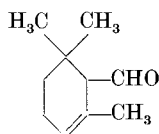
Die Umsetzungen verliefen aber in anderer, z. T. unübersichtlicher Weise. Das aus β -Cyclocitral (I) und Brom-succinimid erhaltene rohe Bromierungsprodukt war ein Gemisch verschiedener Bromderivate, die wir nicht trennen konnten. Wenn man dieses rohe Bromid mit Collidin erhitzte, wurde schliesslich das gesamte Brom als HBr abgespalten. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich in kleiner Ausbeute (ca. 15—20%) ein schön krystallisiertes, schwer lösliches Semicarbazon darstellen, das bei 215° (unkorr.) schmolz und das Semicarbazon des bisher unbekanntenen 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyds (IV) ist. Aus dem Semicarbazon haben wir nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure den 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd selbst in reinem Zustand erhalten.



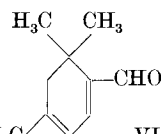
IV



VI



V



VII

Über welche Zwischenstufen sich der Übergang des β -Cyclocitrals in den Aldehyd IV vollzieht, konnte bisher nicht abgeklärt werden. Die Reaktion muss jedenfalls von einer Verschiebung der im β -Cyclocitral vorhandenen Doppelbindung begleitet sein.

Denselben 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd erhält man auch aus α -Cyclocitral (V), indem man dieses mittels Brom-

¹⁾ R. Kuhn und G. Wendt, B. **69**, 1549 (1936).

succinimid bromiert und aus dem rohen Bromierungsprodukt mit Collidin HBr abspaltet. Es ist möglich, aber nicht bewiesen, dass dem Bromderivat des α -Cyclocitral, das sich in 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd überführen lässt, die Struktur VI zukommt.

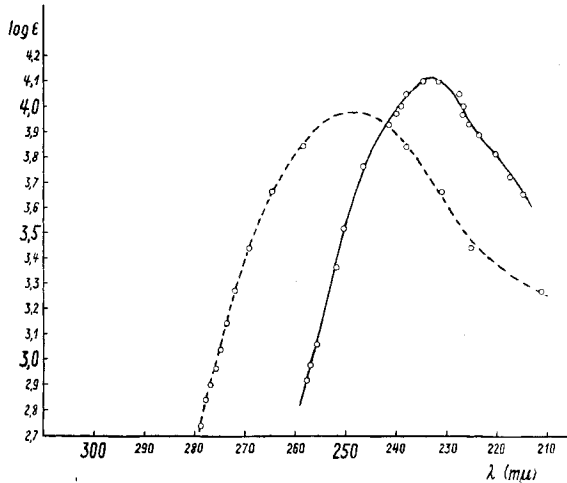


Fig. 1.

----- β -Cyclocitral
 ————— 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd (in Äthanol).

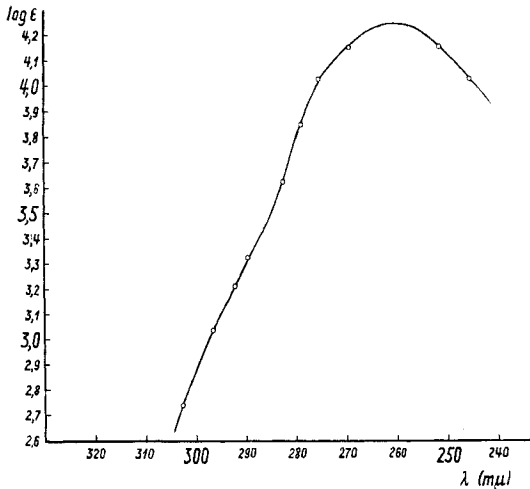


Fig. 2.

Semicarbazon des 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyds (in Äthanol).

Die Konstitution des erhaltenen neuen Aldehyds wird durch folgende Beobachtungen bewiesen: Das Semicarbazon nahm bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platin bei gewöhn-

lichem Druck und Zimmertemperatur 2 Mol. H_2 auf (α -Cyclocitral-semicarbazon unter denselben Bedingungen 1 Mol. H_2). Das Absorptionsspektrum des 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyds zeigt bei 230 $m\mu$ ein Absorptionsmaximum, dasjenige des β -Cyclocitrals bei 250 $m\mu$. Die kürzerwellige Absorption des neuen Aldehyds beweist, dass er keine mit der Carbonylgruppe konjugierte Doppelbindung enthält; andererseits spricht das Absorptionsmaximum von 230 $m\mu$ für die Anwesenheit zweier konjugierter Doppelbindungen.

2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd besitzt einen charakteristischen, leicht an Kümmel erinnernden Geruch.

Der Schmelzpunkt des 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd-semicarbazons (215⁰) liegt ungefähr gleich hoch wie derjenige eines Aldehyds, den *F. G. Fischer* und *K. Löwenberg*¹⁾ durch Polymerisation von β -Methyl-crotonaldehyd darstellten und für den sie die Struktur VII vorschlugen. Da es nicht ausgeschlossen schien, dass diese Verbindung nicht entsprechend Formel VII, sondern V gebaut ist (Darstellung und Abbau der Substanz schliessen die letztere Konstitution nicht aus, insbesondere könnte die von den genannten Autoren als Abbauprodukt erhaltene Dimethyl-lävulinsäure auch aus V entstehen), so haben wir sie nach der Methode von *Fischer* und *Löwenberg* dargestellt. Sie erwies sich aber mit 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd nicht identisch. Die beiden Semicarbazone ergaben im Mischschmelzpunkt starke Erniedrigung (ca. 20⁰) und auch im Geruch waren die beiden Aldehyde verschieden.

Experimenteller Teil.

Bromcyclocitral.

3,0 g frisch destilliertes β -Cyclocitral²⁾ wurden in 20 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und portionsweise mit der äquivalenten Menge (3,6 g) Brom-succinimid versetzt. Durch Kühlung hat man die Temperatur der Mischung während der exothermen Reaktion auf 30⁰ gehalten; der Umsatz war nach 5 Minuten beendet. Nach dem Entfernen des entstandenen Succinimids wurde die Lösung mit Hydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und der Tetrachlorkohlenstoff im Teilvakuum wegdestilliert. Das Bromprodukt haben wir unter 0,04 mm Druck bei 65–70⁰ im Kugelrohr destilliert, jedoch zeigte sich das anfangs farblose Destillat auch im Hochvakuum unbeständig, indem es sich in kurzer Zeit braun färbte.

Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 25,23% Brom (theoretischer Wert: 34,6%).

In späteren Ansätzen wurde wegen der Unbeständigkeit der Bromverbindung die Destillation derselben unterlassen.

2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd.

Bromwasserstoffabspaltung. Die Bromwasserstoffabspaltungen mit Trimethylamin, mit Pyridin bei Raumtemperatur, sowie bei höherer Temperatur (116⁰)

¹⁾ A. 494, 263 (1932).

²⁾ Die Gewinnung des β -Cyclocitrals aus dem Gemisch der Isomeren α - und β - wurde nach dem D. R. P. 139 957 (C. 1903, I, 857) durchgeführt, und das β -Cyclocitral zweimal über eine *Widmer*-Kolonne destilliert.

verliefen unvollständig. Ein bromfreies Produkt wurde erst nach Behandlung mit Collidin in der Hitze erhalten.

Das aus 3 g β -Cyclocitral dargestellte, rohe Brom-cyclocitral wurde mit dem dreifachen Überschuss an Collidin versetzt, wobei augenblicklich weisse Krystalle ausfielen. Die Reaktion liess sich durch kurzes Erwärmen beschleunigen. Das zu einem dunklen Brei erstarrte Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten in Petroläther aufgenommen und durch Waschen mit Wasser vom Collidinhydrobromid befreit. Die getrocknete Petrolätherlösung haben wir nach dem Entfernen des Petroläthers nochmals mit Collidin versetzt und am Rückfluss während zwei Stunden gekocht, wobei sich weitere Collidinhydrobromidkrystalle abschieden. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ätherrückstand im Kugelrohr destilliert. Aus 3 g β -Cyclocitral erhielt man 1,5 g eines schwach gelben, unter 12 mm zwischen 90 und 100° destillierenden Öls.

Isolierung als Semicarbazon.

Aus diesem scharf riechenden Öl wurde das Semicarbazon dargestellt. Aus 1,5 g Öl kristallisierten nur 500 mg farblose Blättchen aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äthanol ergab die Analyse:

$C_{11}H_{17}ON_3$	Ber. C 63,73	H 8,26	N 20,29%
	Gef. „ 64,03	„ 8,43	„ 19,58%

Bei der katalytischen Mikrohydrierung des Semicarbazons wurden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Zum Vergleich haben wir α -Cyclocitral-semicarbazon katalytisch hydriert, welches 1 Mol. Wasserstoff absorbierte.

Die Bromierung des α -Cyclocitrals und die Bromwasserstoffabspaltung aus dem entstandenen Bromid wurden mit α -Cyclocitral in gleicher Weise durchgeführt. Aus dem bromfreien Endprodukt liess sich dasselbe Semicarbazon gewinnen. Für die Darstellung von 2 g Semicarbazon wurde deshalb vom Gemisch α - und β -Cyclocitral ausgegangen.

Zersetzung des Semicarbazons.

1,2 g Semicarbazon des 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyds wurden nach der für die Spaltung von β -Jononsemicarbazon von *W. G. Young* und Mitarbeitern¹⁾ gegebener Vorschrift mit 6,5 cm³ 3-n. Schwefelsäure während 5 Minuten am Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich mit dem Verschwinden der Semicarbazonkrystalle an der Oberfläche eine Ölschicht bildete. Das Öl haben wir in Äther aufgenommen, die Ätherlösung neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und den Ätherrückstand im Kugelrohr dreimal destilliert. Unter 12 mm Druck destillierte zwischen 93 und 97° Luftbadtemperatur der farblose Aldehyd.

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 80,00	H 9,40%
	Gef. „ 79,98	„ 9,56%

Aus diesem Öl wurde das Semicarbazon dargestellt, das sich mit dem zur Hydrolyse verwendeten Semicarbazon identisch erwies.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Am. Soc. **66**, 857 (1944). — *William G. Young, Stanley J. Cristol, Lawrence J. Andrews and Seymour L. Lindenbaum*, Polyenes II. The Purification of β -Jonone.