

ment modifiée. La nouvelle cétone, produit de condensation de cet aldéhyde avec l'acétone, est de forme  $\alpha$ .

C. La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  d'éthers de cétones hydroxyméthyléniques suivie d'une hydrolyse et d'une déshydratation simultanées, méthode préconisée par *P. Seifert & H. Schinz* pour l'obtention d'aldéhydes non saturés en  $\alpha, \beta$ , conduit à des mélanges d'aldéhydes insaturés et saturés, lorsque l'atome de carbone en position  $\beta$  par rapport au groupe carbonyle porte un ou plusieurs substituants.

Laboratoire de chimie organique de  
l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.

## 295. Veilchenriechstoffe.

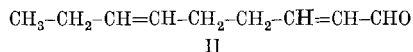
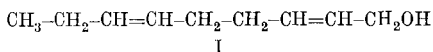
51. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Zur Konstitution von Nonadien-(2, 6)-ol-(1) und Nonadien-(2, 6)-al-(1)

von *F. Zobrist*<sup>2)</sup> und *H. Schinz*.

(11. X. 52.)

Wie wir in einer früheren Publikation<sup>3)</sup> mitgeteilt haben, ist das aus Veilchenblätteröl isolierte Nonadienol (I) weitgehend identisch mit dem synthetischen 2trans, 6cis-Alkohol (dieser aus natürlichem cis-Hexen-(3)-ol-(1) hergestellt). Wir machten die Annahme, dass nicht nur der Veilchenblätteralkohol, sondern auch der im gleichen Öl enthaltene, entsprechende Aldehyd II 2trans, 6cis-Form besitze.



Das aus synthetischem 2trans, 6cis-Nonadienol durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig erhaltene Nonadienal ergab nun wirklich ein Semicarbazon vom Smp. 156—157°, das bei der Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Präparat aus Veilchenblätteraldehyd keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

*F. Sondheimer*<sup>4)</sup> beschrieb vor kurzem eine neuartige Synthese von Nonadien-(2trans, 6cis)-al-(1). Das Semicarbazon des dabei erhaltenen Produktes stimmte nach Smp. und Mischprobe sowohl mit dem Semicarbazon unseres synthetischen 2trans, 6cis-Aldehyds als auch mit demjenigen des Naturaldehyds überein. Dieser Autor

<sup>1)</sup> 50. Mitt. Helv. **35**, 2368 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. Diss. *F. Zobrist*, ETH., Zürich 1948.

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka, H. Schinz & B. P. Susz*, Helv. **27**, 1563 (1944).

<sup>4)</sup> Am. Soc. **74**, 4040 (1952).

bestimmte ferner die IR.-Spektren der 3 Semicarbazone, die ebenfalls identisch waren<sup>1</sup>).

Im Gegensatz zu diesen Befunden steht eine Beobachtung von *H. Hunsdieker*<sup>2</sup>), wonach bei der Mischprobe der Semicarbazone von Nonadien-(2 trans, 6 cis)-al-(1) (durch Oxydation mit Chromtrioxyd aus dem nach unserer Methode hergestellten, entsprechenden Nonadienol gewonnen)<sup>3</sup>) und von natürlichem Veilchenblätteraldehyd eine geringe Schmelzpunktserniedrigung eintritt.

Nach *Hunsdieker* scheint es also, dass die beiden Aldehyde nicht ganz identisch sind. Wir sind nun auf anderem Wege zur Ansicht gelangt, dass eines der Präparate – und zwar das Naturaldehyd – wahrscheinlich nicht ganz einheitlich ist.

Der eine von uns (*H. S.*) hatte schon vor vielen Jahren bei der Reduktion des natürlichen Veilchenblätteraldehyds nach *Meerwein-Ponndorf* ein Nonadienol erhalten, dessen Allophanat auch nach gründlichster Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren konstant bei 132,5° schmolz, während dasjenige des aus cis-Hexanol durch Synthese gewonnenen Nonadien-(2, 6)-ols-(1) Smp. 134–135° zeigte<sup>4</sup>). Auch war das Präparat vom Smp. 132,5° auffallend unbeständig; nach 6 Monaten war es stark gebräunt und der Smp. unter 100° gesunken.

Ca. 10 Jahre später wurde bei einem auf gleiche Art hergestellten Nonadienol genau die gleiche Beobachtung gemacht (*F. Z.*). Es wurde nun geprüft, ob vielleicht bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf*<sup>5</sup>) eine teilweise Isomerisierung<sup>6</sup>) irgendwelcher Art stattfindet. Besonders schien eine sterische Veränderung an der einen der beiden Doppelbindungen im Bereich des Möglichen zu liegen.

Zu diesem Zwecke wurde auch das synthetische Nonadien-(2 trans, 6 cis)-al, das aus dem entsprechenden Nonadienol (Allophanat Smp. 134–135°) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig hergestellt worden war, nach der gleichen Methode reduziert. Das Allophanat des erhaltenen Alkohols war identisch mit demjenigen

<sup>1</sup>) *Sondheimer* vergleicht ferner das IR.-Spektrum des freien synthetischen 2 trans, 6 cis-Aldehyds von seiner eigenen Synthese mit demjenigen des Veilchenblätteraldehyds. Auch diese beiden Kurven stimmen überein.

<sup>2</sup>) *B.* **80**, 137 (1947).

<sup>3</sup>) Vgl. auch *S. Takei, Y. Sakatu, M. Ono & Y. Kuroiwa, C.* **1938**, II, 3696. Die japanischen Autoren fanden für das Semicarbazone des natürlichen und des synthetischen 2 trans, 6 cis-Produkts den gleichen Smp., geben aber nicht an, ob eine Mischprobe ausgeführt wurde.

<sup>4</sup>) *L. Ruzicka, H. Schinz & B. P. Susz*, I. c.

<sup>5</sup>) Die hier beschriebene Arbeit wurde 1946 ausgeführt. In jenem Zeitpunkt war das Reduktionsmittel  $\text{LiAlH}_4$ , das für diese Versuche geeigneter gewesen wäre, noch nicht erhältlich.

<sup>6</sup>) Beim Pulegon sowie bei mehreren Steroidketonen wurde teilweise Wanderung der Doppelbindung aus der  $\alpha, \beta$ - in die  $\beta, \gamma$ -Stellung beobachtet; vgl. die Zusammenstellung von *A. L. Wilds* in „Organic Reactions“, Vol. II, 178 (1944).

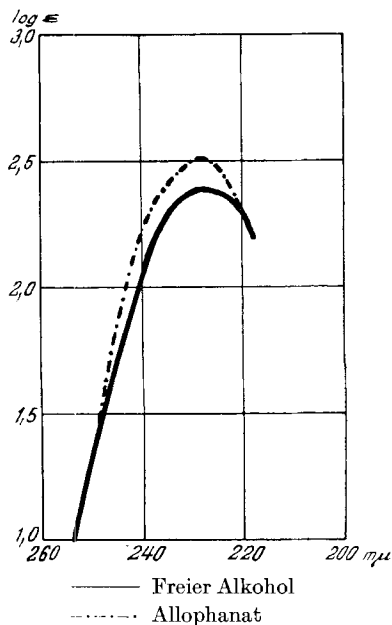
des Ausgangsalkohols, d. h. der Smp. lag bei 134–135°, und das Produkt zeigte die gleiche relative Beständigkeit wie das Vergleichspräparat.

Als Vorversuch wurde auch das einfachere trans-Nonen-(2)-ol-(1)<sup>1)</sup> auf analoge Art zum Aldehyd oxydiert und dieser wieder zum Alkohol zurückreduziert. Auch hier war das Reduktionsprodukt identisch mit dem Ausgangsalkohol. Das Allophanat zeigte Smp. 148°. Eine Isomerisierung irgendwelcher Art während der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* ist also nicht anzunehmen.

Über den Grund der Verschiedenheit der beiden Allophanate gaben schliesslich die UV.-Absorptionsspektren Auskunft. Der Alkohol aus dem Naturaldehyd zeigte eine geringe Absorption im Gebiet zwischen 220 und 250 m $\mu$  mit einem Maximum bei 230 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,45$ ), das entsprechende Allophanat ebenso,  $\lambda_{\max}$  230 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,5$ ); siehe Figur. Das synthetische 2 trans, 6 cis-Nonadienol, wie auch dessen Allophanester wiesen dagegen im UV. keine Absorption auf.

Daraus geht hervor, dass das durch Reduktion von Veilchenblätteraldehyd erhaltene Nonadienol kein ganz einheitlicher Stoff ist, sondern neben Nonadien-(2,6)-ol-(1) eine geringe Menge eines isomeren Alkohols mit konjugierter Lage der Doppelbindungen als Beimengung enthält. Diese Beimengung beträgt nur wenige %; demgemäss wurde beim Abbau durch Ozonisation und Nachoxydation mit Permanganat gegenüber dem synthetischen 2 trans, 6 cis-Nonadienol kein Unterschied beobachtet. In beiden Fällen konnte an nichtflüchtigen sauren Produkten nur Bernsteinsäure isoliert werden<sup>2)</sup>.

Da wir zeigen konnten, dass bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* keine Isomerisierungen eintreten, ist anzunehmen, dass schon der Veilchenblätteraldehyd wahrscheinlich eine geringe Menge eines Isomeren mit konjugierter Lage der Doppelbindungen enthält. Theoretisch sind 5 verschiedene solche konjugierte Dien-aldehyde



<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde bereits von *R. Delaby* hergestellt, Bl. [4] 53, 301 (1933).

<sup>2)</sup> Die Oxalsäure wird bei dieser Arbeitsweise nicht erhalten, da das bei der Ozonisation entstehende Glyoxal polymerisiert.

mit gerader Kette möglich. Welcher in diesem Fall vorliegt, konnte nicht bestimmt werden. Im IR.-Spektrum tritt offenbar die geringe Menge der Beimengung nicht in Erscheinung.

Als man das Allophanat vom Smp. 132,5<sup>0</sup> des Nonadienols (aus Veilchenblätteraldehyd durch Reduktion gewonnen) mit Maleinsäureanhydrid bei 125<sup>0</sup> behandelte, stieg der Smp. auf 134–135<sup>0</sup>. Das Produkt war jetzt mit dem Derivat des synthetischen Nonadienol-(2trans, 6cis)-ols-(1) völlig identisch. Es wies nun im UV. keine Absorption mehr auf.

Die Verunreinigung mit dem Derivat eines Nonadienols mit konjugierten Doppelbindungen ist auch die Ursache der relativen Unbeständigkeit des Allophanats vom Smp. 132,5<sup>0</sup>. Nach Behandlung mit Maleinsäureanhydrid war es stabiler und zeigte nach 3 Monaten noch keine Verfärbung.

Im experimentellen Teil beschreiben wir am Schluss unsere Methodik der Allophanatbereitung, wie wir (*H. S.* und Mitarbeiter) sie seit vielen Jahren mit Erfolg benutzen. Ferner geben wir eine einfache Vorschrift zur Herstellung der hierfür nötigen Cyanursäure.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie. Secrs.*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

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

### A. Nonadienol aus Veilchenblätteraldehyd.

1. Präparat. *Reduktion nach Meerwein.* 1,5 g Naturaldehyd (aus Semicarbazon Smp. 156–158<sup>0</sup> durch Umsetzung mit 38-proz. Formalinlösung am kochenden Wasserbad gewonnen<sup>2)</sup>) wurden in einem *Widmer*-Kolben mit 0,3 g Al-Isopropylat und 3 cm<sup>3</sup> absolutem Isopropanol im Ölbad auf 100–120<sup>0</sup> erhitzt. Als nichts mehr abdestillierte, setzte man 3 cm<sup>3</sup> frisches Isopropanol zu und wiederholte dieses Vorgehen, bis im Destillat fast kein Aceton mehr nachzuweisen war. Dauer ca. 5 Std. Der Kolbeninhalt wurde darauf (ohne anzusäuern) mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Destillat erhielt man 1,15 g Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 98–105<sup>0</sup> (am Schluss überhitzt).

*Reinigung des Alkohols.* Das Reduktionsprodukt wurde mit 2 g Triäthylborat in einem *Vigreux*-Kolben 15 Min. auf 150–160<sup>0</sup> (Badtemp.) erhitzt. Nach Abdestillieren von überschüssigem Triäthylborat und nicht in Reaktion getretenen Anteilen gewann man bei der Verseifung 1,05 g Nonadienol vom Sdp.<sub>12</sub> 100<sup>0</sup>;  $d_4^{25} = 0,8606$ ;  $n_D^{25} = 1,4600$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O  $\sqrt{2}$  44,35; gef. 44,57.

Das aus 0,2 g hergestellte Allophanat schmolz roh bei 131<sup>0</sup> und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester-Benzin konstant bei 132,5<sup>0</sup>.

4,584 mg Subst. gaben 9,802 mg CO<sub>2</sub> und 3,230 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 58,39 H 8,02% Gef. C 58,35 H 7,89%

Nach 6monatigem Stehen war das Präparat stark gebräunt und roch nach Zersetzungsprodukten; der Smp. war unter 100<sup>0</sup> gesunken. Der Alkohol selbst ist noch unbeständiger und nimmt mit der Zeit einen leinölanhlichen Geruch an.

2. Präparat (ca. 10 Jahre später). *Ausgangsmaterial.* Durch jahrelanges Lagern gebräunte Präparate von Semicarbazon lieferten bei der Einwirkung von Formalinlösung fast ausschließlich Harze. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigte das

<sup>1)</sup> Bei den Angaben der Smp. ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Methode siehe *L. Ruzicka, H. Schinz & B. P. Susz, Helv.* **27**, 1566 (1944).

alte Präparat wieder Smp. 156—158° und lieferte jetzt den Aldehyd in normaler Ausbeute. So gewann man aus 3,75 g Semicarbazon 1,9 g Nonadienal (71%) vom Sdp.<sub>10</sub> 85—87°;  $n_D^{20} = 1,4710$ .

*Reduktion nach Meerwein.* 2,08 g über das Semicarbazon gereinigtes Nonadienal wurden mit 0,5 g Al-isopropylat und 10 cm<sup>3</sup> abs. Isopropanol versetzt und wie oben reduziert. Nach 8 Std. war im Destillat gar kein Aceton mehr nachweisbar. Nach Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit etwas mehr als der berechneten Menge 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Eiskühlung umgeschüttelt, bis sich alles Al(OH)<sub>3</sub> gelöst hatte. Das Reaktionsprodukt wurde durch Aufnehmen in Äther abgetrennt. Aus der mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschenen Ätherlösung gewann man 1,73 g Reduktionsprodukt vom Sdp.<sub>10</sub> 100—104°.

Allophanat Smp. 132,5° (zweimal aus Methanol).

3,772 mg Subst. gaben 8,040 mg CO<sub>2</sub> und 2,657 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Gef. C 58,17 H 7,88%

*Reinigung des Alkohols.* 1,48 g Allophanat Smp. 132,5° wurden mit 4 cm<sup>3</sup> 15-proz. methanolischer KOH durch Erhitzen am Rückfluss verseift. Die Aufarbeitung ergab 0,86 g Nonadienol vom Sdp.<sub>11</sub> 97—99°;  $d_4^{26} = 0,8658$ ;  $n_D^{26} = 1,4641$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 2 44,35; gef. 44,69.

*Ozonisation.* 0,3 g Nonadienol (über Allophanat gereinigt) wurden in 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> bei 0° bis zur Beständigkeit gegen Brom ozonisiert. Das im Vakuum zur Trockne verdampfte Ozonid wurde zur Spaltung langsam mit Wasser auf 110° erhitzt. Die flüchtigen Anteile wurden mit Wasserdampf aus der Lösung abgetrieben. Das daraus mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid gewonnene Derivat war unrein und nicht zum Kristallisieren zu bringen<sup>2)</sup>. Die nicht flüchtigen Anteile wurden mit einigen Tropfen NaOH neutralisiert und durch portionsweisen Zusatz einer 2-proz. Lösung von KMnO<sub>4</sub> weiteroxydiert, bis auch nach 5-minütigem Stehen keine Entfärbung mehr eintrat. Nach Abfiltrieren des MnO<sub>2</sub>, Ansäuern mit HCl (Kongo), Sättigen mit NaCl wurde die Lösung der kontinuierlichen Extraktion mit Äther unterzogen. Man gewann eine kristallisierte Säure, die nach Umkristallisieren aus Aceton-Benzol bei 178—182° schmolz und mit reiner Bernsteinsäure (Smp. 183°) keine Erniedrigung des Smp. zeigte.

*Behandlung des Allophanats mit Maleinsäureanhydrid.* 0,75 g Allophanat vom Smp. 132,5°, 0,3 g Maleinsäureanhydrid (frisch im Vakuum destilliert) und 15 cm<sup>3</sup> Benzol wurden 16 Std. im Einschlussrohr auf 120—125° erhitzt. Dann destillierte man das Benzol ab. Das Allophanat schmolz nach Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH bei 134—135° und zeigte im UV. zwischen den Wellenlängen 220 und 400 m $\mu$  keine Absorption mehr. Die Mischprobe mit dem Allophanat des synth. Nonadien-(2trans, 6cis)-ols-(1) schmolz ebenfalls bei 134—135°.

## B. Versuche mit synthetischem Nonadien-(2trans, 6cis)-ol-(1).

*Oxydation zum Aldehyd.* Das verwendete Nonadienol<sup>3)</sup> gab ein Allophanat vom Smp. 134—135°<sup>4)</sup>. 5 g des Dienols wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei 0° unter öfterm Umschütteln mit einer Lösung von 2,52 g CrO<sub>3</sub> (5% Überschuss) in 3 cm<sup>3</sup> Wasser und 12 cm<sup>3</sup> Eisessig portionenweise versetzt. Der Zusatz frischer Portionen erfolgte jeweils erst, wenn die Farbe des Reaktionsgemisches in Grün umgeschlagen hatte. Dauer 6 Std. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und die Hauptmenge der Essigsäure

<sup>1)</sup> Die relativ hohen Werte für  $d$  und  $n_D$  können nicht ohne weiteres mit denen von nicht über das Allophanat gereinigten Präparaten verglichen werden.

<sup>2)</sup> Nach unsern Erfahrungen genügt eine geringe Beimengung von p-Nitrophenylhydrazon eines Homologen, um das Derivat von Propionaldehyd am Kristallisieren zu verhindern.

<sup>3)</sup> Herstellung nach L. Ruzicka & H. Schinz, Helv. 17, 1602 (1934); L. Ruzicka, H. Schinz & B. P. Susz, Helv. 27, 1567 (1944).

<sup>4)</sup> In Übereinstimmung mit L. Ruzicka, H. Schinz & B. P. Susz, l. c.

bei 0° mit 20-proz. KOH abgestumpft. Das ausgefallene Öl nahm man in Äther auf und wusch die Ätherlösung mit Wasser und verd. Sodalösung. Man erhielt 3,8 g Neutralteile, die von 90–110° (11 mm) siedeten. Der Aldehyd wurde über das Semicarbazon abgetrennt. Erhalten 2,75 g Semicarbazon Smp. 156–157° (einmal aus CH<sub>3</sub>OH). Regeneriert 0,74 g unverändertes Nonadienol, Sdp.<sub>12</sub> 98–102°. Zur Analyse wurde das Semicarbazon nochmals aus CH<sub>3</sub>OH gereinigt. Smp. unverändert.

3,669 mg Subst. gaben 8,287 mg CO<sub>2</sub> und 2,850 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 61,51 H 8,78% Gef. C 61,64 H 8,69%

2,7 g Semicarbazon gaben bei der Spaltung mit Formalin 0,8 g Aldehyd, Sdp.<sub>11</sub> 86–90°.

*Reduktion des Aldehyds nach Meerwein.* 0,6 g Aldehyd (über Semicarbazon gereinigt) wurden wie bei A reduziert. Erhalten 0,5 g Reduktionsprodukt, Sdp.<sub>11</sub> 98–100°. Daraus erhielt man 0,85 g Allophanat, Smp. 134–135° (aus CH<sub>3</sub>OH). Nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Allophanat des zur Oxydation verwendeten Alkohols.

### C. Versuche mit Nonen-(2)-ol-(1).

*Ausgangsmaterial.* Das verwendete Nonen-(2)-ol-(1)<sup>1</sup>) zeigte: Sdp.<sub>10</sub> 98–99°; d<sub>4</sub><sup>19</sup> = 0,8443; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4489; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O  $\overline{\text{I}}$  44,82; gef. 45,16.

Allophanat: Smp. 148° (aus CH<sub>3</sub>OH).

3,692 mg Subst. gaben 7,814 mg CO<sub>2</sub> und 2,945 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 57,87 H 8,83% Gef. C 57,76 H 8,93%

*Oxydation zum Aldehyd.* 10,3 g Nonenol wurden in 60 cm<sup>3</sup> Eisessig bei 0° mit 5,3 g CrO<sub>3</sub> (10% Überschuss) in 6 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> Eisessig oxydiert (vgl. B). Dauer 4 Std. Erhalten 8,1 g Reaktionsprodukt vom Sdp.<sub>12</sub> 87–95°. Semicarbazon Smp. 160–161° (aus Benzol-Petroläther).

3,744 mg Subst. gaben 8,368 mg CO<sub>2</sub> und 3,224 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 60,88 H 9,71% Gef. C 60,96 H 9,64%

5,4 g Semicarbazon Smp. 160–161° gaben bei der Umsetzung mit Formaldehyd am kochenden Wasserbad und Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf 3,23 g (83%) Aldehyd vom Sdp.<sub>11</sub> 83°.

*Reduktion des Aldehyds nach Meerwein-Ponndorf.* 3,0 g Nonenal (über Semicarbazon gereinigt) gaben bei der Reduktion (Ausführung wie bei A) 2,21 g (73%) Reduktionsprodukt vom Sdp.<sub>11</sub> 98–100°. Allophanat Smp. 148° (zweimal aus CH<sub>3</sub>OH). Die Verarbeitung der Mutterlaugen nach dem Dreieckschema führte immer zum gleichen Produkt vom Smp. 148°. Identisch mit dem Allophanat des Ausgangsalkohols.

### D. Anhang: Herstellung der Allophanate.

Da die Technik von A. Béhal<sup>2</sup>) sich zur Darstellung von Allophanaten kleiner Alkoholen nicht eignet, verfahren wir in folgender Weise:

*Cyansäurelösung.* Ein ca. 80 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (Verbrennungsröhr, wie es zur Makro-Elementaranalyse gebraucht wird) von ca. 1,5 cm lichter Weite wird auf ca. 65 cm Länge rechtwinklig abgebogen. Das längere Rohrstück kommt in einen 40 cm langen Verbrennungsofen (4 Brenner) zu liegen, so dass auf jeder Seite 12–13 cm herausragen. Der absteigende kürzere Rohrteil (l = 15 cm) tritt durch die eine Öffnung eines Zweihalskolbens (Hals kurz) von 50 cm<sup>3</sup> Inhalt. Der die Verbindung herstellende Korkstopfen wird auf der Höhe des Kolbenrandes abgeschnitten und mit Asbest und Wasserglas gedichtet und gleichzeitig gegen Verbrennung geschützt. Die zweite Öffnung trägt ein ca. 1 m langes Steigrohr. In den in den Ofen zu liegen kommenden Teil des Rohres bringt man 15 g Cyanursäure, wobei man darauf achtet, dass über dem Pulver ein Luftkanal bleibt, damit keine Verstopfungen eintreten. Der Kolben wird hierauf mit 35 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup>) R. Delaby, Bl. [4] 53, 301 (1933).

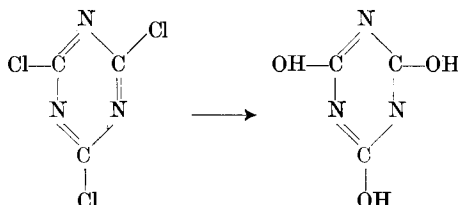
<sup>2</sup>) Bl. [4] 25, 477 (1919).



werden können. Die Bis-allophanate der aliphatischen Glykole bis ca.  $C_{10}$  sind ebenfalls zu schwer löslich. Für primäre Terpenalkohole eignen sich die Allophanate sehr gut zur Charakterisierung; diejenigen der cyclischen sind schwerer löslich als die der aliphatischen. Die Allophanester der sekundären Terpenalkohole sind leichter löslich und schmelzen tiefer als die der primären, zum Umkristallisieren wird dem  $CH_3OH$  5–15% Wasser zugesetzt. Die Allophanate der tertiären Terpenalkohole sind so leicht löslich, dass ihre Reinigung durch Umkristallisieren ( $CH_3OH + 15\text{--}25\%$   $H_2O$ ) meist nicht mehr gelingt (Linalool). Die Allophanate der Sesquiterpenalkohole sind bedeutend leichter löslich als die der entsprechenden Monoterpenalkohole. Diejenigen der aliphatischen primären Vertreter (Farnesol, Sesquilandulol) sind schon ziemlich schwierig zu reinigen, besonders wenn Gemische von Stereoisomeren vorliegen. Diejenigen der cyclischen Isomeren sind dagegen schwerer löslich und schmelzen höher.

Die Allophanate werden durch Erwärmen mit wässriger oder besser mit methanolischer Lauge (10-proz. Lösung) leicht hydrolysiert, wobei die Alkohole rein erhalten werden.

*Darstellung der Cyanursäure.* In einem 2-l-Kolben mit Schliff befindet sich 1 l Schwefelsäure (1 Vol.konz.  $H_2SO_4$ :1 Vol.  $H_2O$ ). Man trägt auf einmal 50 g Cyanurchlorid<sup>1)</sup> ein, welches vorher in einem Mörser auf ca. 5 mm Korngrösse zerkleinert wurde (Gasmaske, Abzug). Der Kolben wird mit einem Steigrohr (Schliff) von 50 cm Länge und 10–15 mm Weite versehen und im Ölbad rasch auf  $90^\circ$  und darauf langsamer auf  $140\text{--}150^\circ$  erwärmt. Dabei löst sich das Cyanurchlorid unter starker HCl-Entwicklung auf; die ebenfalls schwer lösliche Cyanursäure fällt zum Teil aus. In das Steigrohr sublimiertes Cyanurchlorid wird mit einem Glasstab oder Draht zurückgestossen. Nachdem das Gemisch ca.  $\frac{1}{2}$  Std. bei  $140\text{--}150^\circ$  gehalten wurde, lässt die HCl-Entwicklung nach. Man lässt auf  $90^\circ$  abkühlen, setzt eine zweite Portion Cyanurchlorid von 50 g zu und erhitzt dann wieder wie oben. Nachdem noch eine dritte und vierte Portion ebenso behandelt sind, ersetzt man das Steigrohr durch einen Rückflusskühler (Schliff) und kocht den Kolbeninhalt noch 36 Std. unter Rückfluss (Ölbad  $180^\circ$ ). Das abgekühlte Gemisch wird



in eine Porzellanschale mit  $1\frac{1}{2}$  l Wasser gegossen. Die Cyanursäure wird hierauf am besten durch eine grosse Glassinternutsche filtriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis sich keine Schwefelsäure mehr nachweisen lässt. Das kristallisierte Produkt wird hierauf auf Filterpapier ausgebreitet und 1–2 Tage an der Luft und dann im Vakuum bei  $140^\circ$  (bis zur Gewichtskonstanz) getrocknet. Man erhält auf diese Weise aus den 200 g Cyanurchlorid ca. 125 g (90%) trockene, halogenfreie Cyanursäure<sup>2)</sup>. Das Produkt ist in dieser Form rein genug zur Darstellung der Allophanate. Für besondere Zwecke kann es eventuell aus heissem Wasser umkristallisiert werden.

### Zusammenfassung.

Bei der Reduktion von Nonadienal nach *Meerwein-Ponndorf* konnte keine Isomerisierung irgendwelcher Art beobachtet werden.

Das aus natürlichem Veilchenblätteraldehyd nach *Meerwein-Ponndorf* gewonnene Nonadienol und wahrscheinlich auch der natür-

<sup>1)</sup> Käuflich bei der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.

<sup>2)</sup> Cyanursäure ist seit einigen Jahren bei der Firma *Fluka*, St. Gallen, käuflich.



liche Veilchenblätteraldehyd selbst enthält eine geringe Beimengung eines Isomeren mit konjugierter Lage der Doppelbindungen.

Es wird die von uns benutzte Technik der Allophanatherstellung angegeben und eine einfache Methode zur Gewinnung von Cyanursäure beschrieben.

Ausführung der Analysen und Aufnahme der UV.-Spektren verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung (Leiter früher Herr Dr. *M. Furter*, später Herr *W. Manser*).

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

## 296. Produits à odeur de violette.

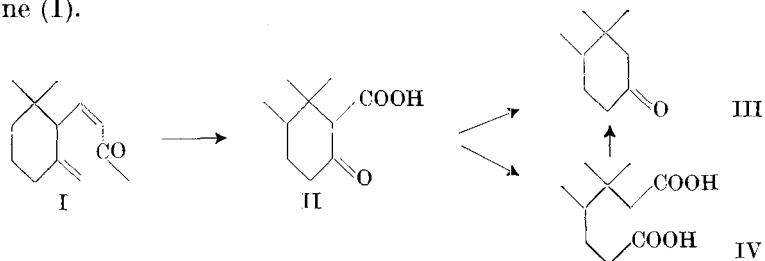
52e communication<sup>1)</sup>.

### Synthèse de la triméthyl-1,1,6-cyclohexanone-3

par *H. Favre* et *H. Schinz*.

(11 X 52)<sup>2)</sup>

La triméthyl-1,1,6-cyclohexanone-3 (III) est, selon les travaux de *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel*, *H. Schinz* & *M. Pfeiffer*<sup>3)</sup>, un des produits de dégradation les plus importants de l'irone. Elle a été isolée des parties neutres du mélange d'oxydation résultant du traitement à l'ozone et à l'acide chromique de l'irone naturelle<sup>4)</sup>. Sa formation s'explique par scission cétonique de l'acide triméthyl-1,1,6-cyclohexanone-3-carboxylique-2 (II), produit primaire d'oxydation de la  $\gamma$ -irone (I).



On obtient, d'autre part, la même cétone, en chauffant l'acide  $\beta,\beta,\gamma$ -triméthyl-pimélique (IV), isolé des parties acides du mélange d'oxydation engendré lors de la dégradation de l'irone<sup>5)</sup> et dont la

<sup>1)</sup> 51e communication, *Helv.* **35**, 2380 (1952).

<sup>2)</sup> Date d'ouverture du pli cacheté contenant ce mémoire et déposé le 29 avril 1949 par la *Maison Firmenich & Cie, Succrs de Chuit, Naef & Cie*, Genève.

<sup>3)</sup> *Helv.* **30**, 1807 (1947); pli cacheté du 28. 6. 46.

<sup>4)</sup> *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & Ch. Tavel*, *Helv.* **31**, 263, 278 (1948).

<sup>5)</sup> *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & M. Pfeiffer*, *Helv.* **25**, 190, 199 (1948).