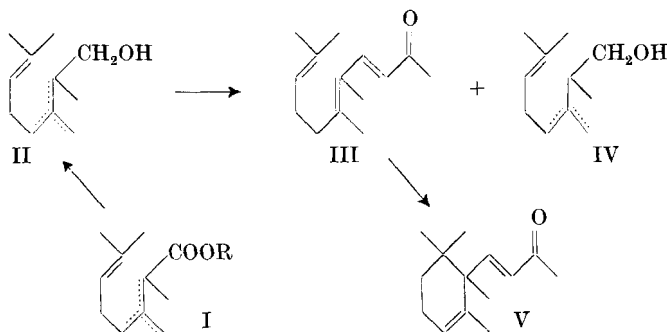


255. Veilchenriechstoffe.

58. Mitteilung¹⁾Synthese von 2-Methyl- α -jononvon H. R. Vogt²⁾ und H. Schinz.

(13. X. 54.)

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde der α -Methylgeraniumsäureester (I) beschrieben, der aus einem Gemisch von ca. $\frac{1}{4}$ α, β - und $\frac{3}{4}$ β, γ -ungesättigten Isomeren besteht. Durch Reduktion mit LiAlH_4 gewannen wir daraus den entsprechenden Alkohol, das α -Methylgeraniol (II). Dieses Produkt, ebenfalls ein Isomerengemisch, lieferte ein unscharf schmelzendes Allophanat, aus welchem sich kein einheitliches Präparat gewinnen liess. Bei der Einwirkung von Aluminiumisopropylat in Aceton-Benzol-Gemisch (*Oppenauer*) ging der



α, β -ungesättigte Anteil in γ -Methyl-pseudojonon (III) über, während die β, γ -ungesättigten Isomeren, die unter diesen Bedingungen nicht in Reaktion treten, zurückgewonnen wurden (IV). Die Ausbeute an Keton III betrug nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P ca. 10%⁴⁾. Das Produkt lieferte zwei 2,4-Dinitrophenylhydrazone: Nadelchen vom Smp. 162–162,5° und dunkler gefärbte Blättchen vom Smp. 135,5°.

Bei Behandlung dieses Ketons III mit 84-proz. Phosphorsäure trat Cyclisation zu 2-Methyl- α -jonon (V) ein. Das ebenfalls mit *Girard*-Reagens P gereinigte Cycloketon zeigte folgende Daten:

¹⁾ 57. Mitteilung Helv. 37, 2184 (1954).

²⁾ Diss. ETH., Zürich, 1954.

³⁾ H. R. Vogt & H. Schinz, Helv. 37, 1779 (1954).

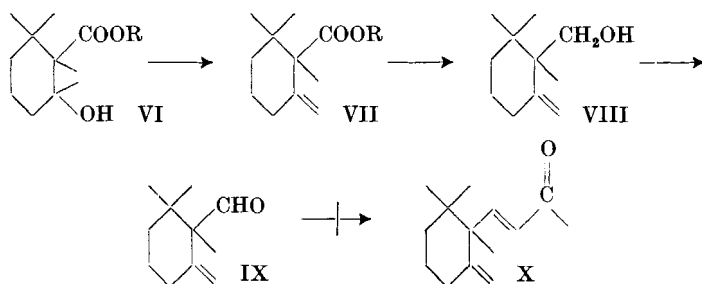
⁴⁾ Da die *Oppenauer*'sche Reaktion beim Geraniol und seinen Homologen (100% α, β -ungesättigt) erfahrungsgemäss ca. 60% Ausbeute ergibt und andererseits der Gehalt an α, β -ungesättigtem Produkt im Gemisch II ca. 25% beträgt, ist die Ausbeute von ca. 10% an reinem Keton normal.

Sdp_{0,04} 79°; $d_4^{23} = 0,9461$; $n_D^{23} = 1,5050$; M_D ber. für $C_{14}H_{22}O$ $\sqrt{2}$ 63,73; gef. 64,68; $EM_D = 0,94$. Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 161°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon ebenfalls bei 161°.

Der Geruch des 2-Methyl- α -jonons steht demjenigen des α -Irons in bezug auf Feinheit kaum nach, besitzt aber eine etwas andere Note.

Durch die beschriebene Arbeit wurde die Synthese des bisher noch fehlenden Gliedes in der Reihe der im Kern methylierten Jonone verwirklicht¹⁾.

In unserer früheren Mitteilung²⁾ wurde ferner gezeigt, dass bei der Wasserabspaltung aus 1,1,2,3-Tetramethyl-2-carbäthoxycyclohexanol-(3) (VI) die γ -Form des 2-Methyl-cyclogeraniumsäureesters (VII) entsteht. Damit schien auch die Möglichkeit zur Herstellung von 2-Methyl- γ -jonon (X) gegeben.



Das 2-Methyl- γ -cyclogeraniol (VIII), das aus 2-Methyl-cyclogeraniumester (VII) oder der freien Säure durch Reduktion mit $LiAlH_4$ erhältlich ist, wurde nach dem Verfahren von A. Lauchenaue & H. Schinz³⁾ zum 2-Methyl- γ -cyclocitral (IX) oxydiert. Da der Sdp. dieses Aldehyds und der des als Sauerstoffdonator verwendeten Anisaldehyds zu nahe beieinander lagen, konnten die beiden Stoffe durch fraktionierte Destillation nicht sauber getrennt werden. Dagegen gelang dies durch „fraktionierte Kondensation“ mit Aceton: Anisaldehyd reagiert mit Aceton schon in Gegenwart von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur⁴⁾, während der Aldehyd IX unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird und sich so leicht vom bedeutend höher siedenden Anisyliden-aceton trennen lässt. Das Methyl-cyclocitral IX war fest und zeigte den Smp. 98–101°.

Zur Kondensation des sterisch besonders stark gehinderten Cycloaldehyds IX konnte kein geeigneter Katalysator gefunden werden. Das für 6-Methyl-cyclocitral brauchbare Natriumamid⁵⁾ sowie

¹⁾ 6-Methyl-jonon = Iron; 4-Methyl-jonon, M. Winter, H. Schinz & M. Stoll, *Helv.* **30**, 2213 (1947); 5-Methyl-jonon, A. Rouvé & M. Stoll, *Helv.* **30**, 2216 (1947).

²⁾ *Helv.* **37**, 1779 (1954).

³⁾ *Helv.* **32**, 1265 (1949).

⁴⁾ A. Einhorn & J. P. Grabfield, *A.* **243**, 363 (1888).

⁵⁾ L. Ruzicka & H. Schinz, *Helv.* **23**, 959 (1940).

Natriumhydrid¹⁾ waren hier zu schwach. Auch die Verwendung von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat führte nicht zum Ziel, so dass die Synthese von 2-Methyl- γ -jonon (X) aufgegeben werden musste.

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

Experimenteller Teil²⁾.

2-Methyl- α -jonon (V).

α -Methyl-geraniol (II). 32,6 g α -Methyl-geraniumsäureester ($3/4$ β , γ - und $1/4$ α , β -ungesättigte Isomere enthaltend) (I³⁾ wurden in 170 cm³ abs. Äther mit 6,0 g LiAlH₄ reduziert. Man erhielt 21,5 g (82%) α -Methyl-geraniol (II) vom Sdp.₁₁ 110–111°. Mittelfraktion: $d_4^{20} = 0,8805$; $n_D^{20} = 1,4755$; M_D ber. für C₁₁H₂₀O $\sqrt{2}$ 53,59; gef. 53,85.

3,717 mg Subst. gaben 10,711 mg CO₂ und 3,987 mg H₂O
C₁₁H₂₀O Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,64 H 12,00%

Das Allophanat kristallisierte erst nach längerem Stehen bei –15° und schmolz sehr unscharf zwischen 50 und 60° (Isomerengemisch).

γ -Methyl-pseudojonon (III). 24,5 g α -Methyl-geraniol (II) und 31 g frisch destilliertes Al-Isopropylat wurden in 350 cm³ abs. Benzol und 350 cm³ abs. Aceton 64 Std. am Rückfluss erhitzt (Bad 83–85°). Hierauf wurden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand vorsichtig mit 2-n. HCl behandelt. Das Öl wurde in Äther aufgenommen und mit HCl, Na₂CO₃ und H₂O gewaschen. Die Destillation im *Claisen*-Kolben ergab: 1. 105–120° (11 mm) 19 g hauptsächlich β , γ -ungesättigte Alkohole IV; 2. 85–113° (0,1 mm) 6,85 g rohes Keton III. Fraktion 2 wurde mit *Girard*-Reagens P 1 Std. am Rückfluss behandelt. Man erhielt auf diese Weise 2,78 g Methyl-pseudojonon III vom Sdp._{0,04} 88° (9,3% bezogen auf Alkohol II). Analysenfraktion: $d_4^{20} = 0,9009$; $n_D^{20} = 1,5259$; M_D ber. für C₁₄H₂₂O $\sqrt{3}$ 65,46; gef. 70,28; EM_D = +4,82.

3,612 mg Subst. gaben 10,795 mg CO₂ und 3,547 mg H₂O
C₁₄H₂₂O Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,56 H 10,99%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Durch wiederholtes Umkristallisieren aus CHCl₃-CH₃OH wurden gewonnen: a) rote Nadeln vom Smp. 162–162,5° und b) hellrote Blättchen vom Smp. 132–135,5°.

a) 3,800 mg Subst. gaben 8,630 mg CO₂ und 2,286 mg H₂O
b) 4,300 mg Subst. gaben 9,790 mg CO₂ und 2,597 mg H₂O
C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78%
Gef. a) C 61,98 H 6,72% b) C 62,13 H 6,76%

Cyclisation von Keton III zu α -Methyl-jonon (V), 2,6 g γ -Methyl-pseudojonon (III) wurden unter Kühlung mit Wasser innert 5 Min. in 25 cm³ 84-proz. H₃PO₄ eingetroppt. Hierauf erwärmte man das Gemisch 15 Min. auf 30° und hernach auf 40°, wo es 10 Min. belassen wurde. Zur Aufarbeitung wurde das Ganze auf Eis gegossen, das Öl in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und destilliert. Man erhielt 1,8 g (69%) Destillat vom Sdp._{0,04} 79°. Nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P zeigte das Keton: $d_4^{23} = 0,9461$; $n_D^{23} = 1,5050$; M_D ber. für C₁₄H₂₂O $\sqrt{2}$ 63,73; gef. 64,68; EM_D = +0,95.

3,916 mg Subst. gaben 11,674 mg CO₂ und 3,717 mg H₂O
C₁₄H₂₂O Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,35 H 10,62%

1) *H. Favre & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 1627 (1952).

2) Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

3) *H. R. Vogt & H. Schinz*, *Helv.* **37**, 1779 (1954).

Phenylsemicarbazon: feine Nadelchen, Smp. 161° (dreimal aus CH₃OH).

3,986 mg Subst. gaben 10,852 mg CO₂ und 3,085 mg H₂O

C₂₁H₂₉ON₃ Ber. C 74,30 H 8,61% Gef. C 74,30 H 8,66%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: aus dem Phenylsemicarbazon hergestellt, Smp. ebenfalls 161° (viermal aus CHCl₃–CH₃OH).

3,642 mg Subst. gaben 8,319 mg CO₂ und 2,185 mg H₂O

C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,34 H 6,71%

Versuch zur Darstellung von 2-Methyl- γ -jonon (X).

2-Methyl- γ -cyclocitral (IX). 6,4 g 2-Methyl- γ -cyclogeraniol (VIII)¹⁾ wurden mit 2,7 g Al-Isopropylat 45 Min. in einem *Vigreux*-Kolben von 20 cm³ Inhalt unter 11 mm auf 80–100° erhitzt. Dann fügte man auf einmal 8,4 g Anisaldehyd (frisch destilliert) zu und erhöhte langsam die Temperatur des Bades. Bei 130–160° bildete sich der Aldehyd IX und destillierte allmählich aus dem Gemisch ab. Aus dem Rohdestillat (6,55 g) wurden durch fraktionierte Destillation 3,73 g eines Produktes vom Sdp.₁₁ 91–95° (Methyl- γ -cyclocitral IX, Smp. 82–84°, Geruch campherartig) und 2,02 g Nachlauf vom Sdp.₁₁ 97–105° (Anisaldehyd) gewonnen. Auch die erste Fraktion enthielt noch ca. 10% Anisaldehyd.

5,75 g roher Aldehyd IX wurden mit 11 cm³ Aceton und 30 cm³ 5-proz. wässriger NaOH 14 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Bei der Aufarbeitung erhielt man 3,9 g Aldehyd IX vom Sdp.₁₁ 90–97° und Smp. 98–101°, ausserdem 1,2 g Anisyliden-aceton, das man nicht ausdestillierte.

Behandlung von Aldehyd IX mit Aceton. 1. Mit NaOC₂H₅: 0,2 g Na wurden in 3,2 cm³ abs. C₂H₅OH gelöst und auf –10° gekühlt, dann tropfte man 1,43 g Methyl- γ -cyclocitral (IX) in N₂-Atmosphäre zu. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 0° gehalten, wobei es sich dunkelrot färbte; dann wurde es in Petroläther aufgenommen und mit H₂O, HCl, H₂O gewaschen. Die Destillation ergab 0,6 g Vorlauf (Aldehyd) und nur 0,18 g eines Produktes vom Sdp._{0,12} 90°, das nicht näher untersucht wurde. Der Rest war verharzt.

Mit KOC₂H₅: 3,93 g Aldehyd IX in 25 cm³ Aceton wurden auf gleiche Weise mit KOC₂H₅ (0,925 g K in 9 cm³ C₂H₅OH) behandelt. Bei der Destillation (0,08 mm) erhielt man: 1. 115–127° 0,75 g (z. T. fest); 2. 127–136° 0,44 g; 3. 160° 0,82 g. Aus Fraktion 1, die evtl. das erwartete Kondensationsprodukt enthielt, konnte kein kristallisiertes Phenylsemicarbazon erhalten werden. Fraktion 3 bestand nach der Analyse aus einem Kondensationsprodukt von 1 Mol Aldehyd mit 3 Mol Aceton.

3,785 mg Subst. gaben 11,651 mg CO₂ und 3,533 mg H₂O

C₂₀H₃₀O Ber. C 83,86 H 10,56% Gef. C 84,00 H 10,44%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus der in einer früheren Mitteilung beschriebenen α -Methylgeraniumsäure bzw. deren Ester wurde über α -Methylgeraniol und γ -Methylpseudojonon 2-Methyl- α -jonon gewonnen.

Dagegen misslang die Herstellung des 2-Methyl- γ -jonons über 2-Methyl- γ -cyclogeraniol und 2-Methyl- γ -cyclocitral.

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

1) *H. R. Vogt & H. Schinz*, l. c.