

156. Über die cis,trans-Stereoisomerie bei Dodecadien-(3,5)-on-(2) und 4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3)-on-(2)

von W. Surber¹⁾, V. Theus²⁾, L. Colombi³⁾ und H. Schinz.

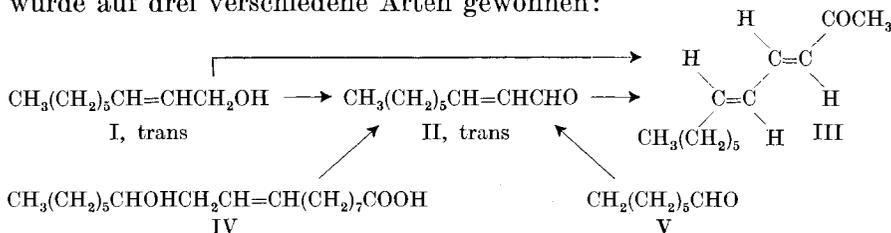
(9. VI. 56.)

Nachdem wir die cis, trans-isomeren Formen mehrerer α , β -unge-sättigter Methylketone beschrieben haben⁴⁾, teilen wir im folgenden unsere Beobachtungen an zwei weiteren Modells-substanzen mit, welche sich von den bisherigen Beispielen dadurch unterscheiden, dass bei ihnen die α , β -ständige Doppelbindung noch mit einer solchen in γ , δ -Lage in Konjugation steht. Wir untersuchten einen rein aliphatischen, geradkettigen Vertreter, das Dodecadien-(3,5)-on-(2) und ausserdem einen solchen mit hydroaromatischem Ring, das 4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3)-on-(2).

Dodecadien-(3trans, 5trans)-on-(2) (III).

Dieses Dienon wurde folgendermassen hergestellt: 1. Nach *R. Delaby*⁵⁾ gewonnenes Nonen-(2)-ol-(1) (I), das nach *B. Gredy*⁶⁾ trans-Form besitzt, behandelte man mit einem siedenden Gemisch von Aceton und Benzol in Gegenwart von Aluminiumisopropylat (Reaktion nach *Oppenauer*) und erhielt auf diese Weise unter Oxydation zum Aldehyd und gleichzeitiger Kondensation desselben mit dem Aceton direkt das Keton III.

2. Nonen-(2)-al (II) wurde mit Aceton in Gegenwart von verdünntem wässrigem Alkali zu III kondensiert⁷⁾. Der Aldehyd II wurde auf drei verschiedene Arten gewonnen:



¹⁾ Diss. ETH., Zürich 1953.

²⁾ Diss. ETH., Zürich 1956.

³⁾ Diss. ETH., Zürich 1949.

⁴⁾ *V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz*, Helv. **38**, 239 (1955); *G. Gamboni, V. Theus & H. Schinz*, Helv. **38**, 255 (1955); *V. Theus & H. Schinz*, Helv. **39**, 1290 (1956).

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 301 (1933); vgl. *F. Zobrist & H. Schinz*, Helv. **35**, 2380 (1952).

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **51**, 1101 (1936).

⁷⁾ Vorschrift von *H. Rupe & E. Willi*, Helv. **15**, 845 (1932), zur Herstellung von Decen-(3)-on-(2); vgl. *Theus, Surber, Colombi & Schinz*, l. c.⁴⁾.

a) durch Oxydation von Nonen-(2)-ol-(1) (I) mit Chromtrioxyd in Eisessig⁵⁾;

b) durch oxydativen Abbau von Ricinolsäure (IV)⁸⁾;

c) durch Umsetzung von Önanthaldehyd (V) mit Vinyläther in Gegenwart von BF_3 und nachfolgende Hydrolyse des gebildeten cyclischen Acetals⁹⁾.

Die nach a), b) und c) hergestellten Aldehyde waren nach Smp. und Mischprobe ihrer Derivate untereinander identisch. Zweifellos liegt die trans-Form vor, da die cis-Formen der geradkettigen, α , β -ungesättigten Aldehyde ausserordentlich unbeständig sind und sich sofort zu den trans-Formen isomerisieren¹⁰⁾.

Die *Oppenauer*'sche Reaktion mit Nonen-(2)-ol-(1) und die Kondensation der nach den verschiedenen Methoden hergestellten Präparate von Nonen-(2)-al mit Aceton ergaben identische Methylketone. Es liegt das Dodecadien-(3trans,5trans)-on-(2) (III) vor. Das reinste Präparat zeigte: Sdp. 81–83°/0,12 mm; $d_4^{20} = 0,8666$; $n_D^{20} = 1,5031$; M_D ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ $[\bar{2} 56,69$; gef. 61,51; $\text{EM}_D = +4,82$. UV.-Spektrum $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,42$; das IR.-Spektrum (siehe Fig. 1) zeigt eine $\delta(\text{CH})$ -Bande der ($-\text{CH}=\text{CH}-$)-Gruppierung bei 965 cm^{-1} sowie entsprechende $\nu(\text{CC})$ -Banden bei 1600 und 1640 cm^{-1} .

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 124,5–125°, das Semicarbazon bei 129–130°, das Phenylsemicarbazon bei 113°. Die beiden letzteren Derivate sind ziemlich unbeständig; sie verfärben sich beim Liegen, und nach einigen Wochen ist der Smp. gesunken.

Dodecadien-(3cis,5trans)-on-(2) (X).

Zur Herstellung des Δ^3 -cis-Dodecadien-(3,5)-on-(2) (X) benötigten wir Decen-(3)-in-(1) (VIII). Propargylbromid (VI) setzte man in Gegenwart von Zink mit Önanthaldehyd (V) zum Decin-(1)-ol-(4) um (VII)¹¹⁾¹²⁾. Das β , γ -Acetylenearbinol wurde leicht rein erhalten und

⁸⁾ *J. T. Scanlan & D. Swern*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2309 (1940); der Abbau wird in 2 Stufen vollzogen: 1. mit Peressigsäure und 2. mit Mennige in Essigsäure.

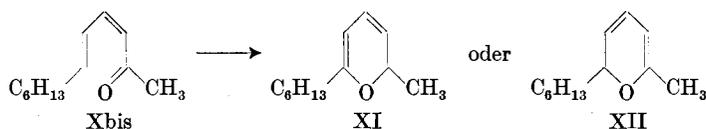
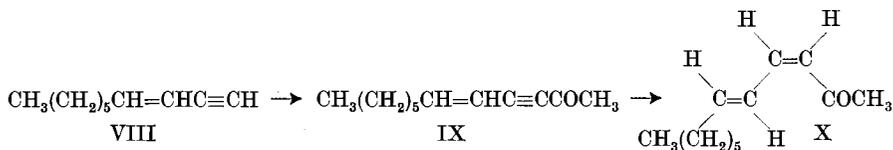
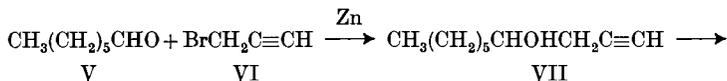
⁹⁾ *R. J. Hoaglin & O. H. Hirsch*, in *E. Müller & O. Bayer* (früher *Houben-Weyl*), Die Methoden der Organischen Chemie, Bd. 7, Teil 1, S. 164 (1954). Die Methode war bisher beim Önanthaldehyd noch nie angewandt worden.

¹⁰⁾ *G. Gamboni, H. Schinz & E. Eschenmoser*, Helv. **37**, 964 (1954), vgl. auch *G. Gamboni, V. Theus & H. Schinz*, l. c.⁴⁾.

¹¹⁾ *H. B. Henbest, E. R. H. Jones & I. M. S. Walls*, J. chem. Soc. **51**, 2696 (1949), stellten auf diese Weise durch Umsetzung von Propargylbromid mit verschiedenen Carboonylverbindungen β , γ -Acetylenalkohole her; beim Önanthaldehyd wurde die Methode bisher noch nie angewandt.

¹²⁾ Wir hatten zuerst versucht, den Kohlenwasserstoff VIII aus dem isomeren Alkohol Decin-(1)-ol-(3) zu gewinnen. Dieses Carbinol stellten wir durch Kondensation von Heptylmagnesiumbromid und Propargylaldehyd her, während die Umsetzung von Önanthaldehyd mit $\text{CH}\equiv\text{CNa}$ oder $\text{CH}\equiv\text{CMgBr}$ nicht das gewünschte Produkt lieferte. Das Decin-(1)-ol-(3) wurde auch nach Trennung über den Borsäureester nicht ganz rein erhalten, ferner ergaben sich Schwierigkeiten bei der Wasserabspaltung. Das Allophanat schmolz bei 113–114° (analysenrein).

durch das Allophanat Smp. 108⁰ charakterisiert. Da die gewöhnlichen Wasserabspaltungsmethoden¹³⁾ nicht zum Ziel führten, wurde das Carbinol VII ins Tosylat übergeführt und dieses mit der berechneten Menge 30-proz. methanolischer Kalilauge in Gegenwart einer Spur



„Teepol“ behandelt¹⁴⁾, wobei unter starker Wärmeentwicklung Spaltung eintrat. Man erhielt auf diese Weise Decen-(3)-in-(1) (VIII) in sehr guter Ausbeute. Die sterisch wahrscheinlich nicht einheitliche Verbindung vom Sdp. 57–58⁰/11 mm zeigte im IR. für monosubstituierte Acetylene charakteristische Banden bei 3280 und 2110 cm⁻¹.

Bei der Umsetzung der *Grignard*'schen Verbindung von VIII mit Acetanhydrid bei -60⁰ erhielt man Dodecen-(5)-in-(3)-on-(2) (IX). Da dieses noch unrein war, wurde es ins Semicarbazon verwandelt, wobei man Kristalle vom Smp. 82–84⁰ nebst schmierigen Anteilen erhielt. Aus den ersteren wurde durch Hydrolyse mit konz. Oxalsäurelösung das Keton analytisch rein gewonnen. Das nunmehr wohl zur Hauptsache aus der Δ^5 -trans-Form bestehende Keton zeigte $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,85$. Im IR.-Spektrum (siehe Fig. 3) erscheint bei 3305 cm⁻¹ eine schwache und bei 2195 cm⁻¹ eine stärkere, für doppelt substituierte Acetylenverbindungen charakteristische Bande sowie $\nu(\text{CC})$ -Banden bei 1628 und 1615 cm⁻¹.

Die partielle Hydrierung des Ketons IX mit 1 Mol. Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat lieferte ein unscharf siedendes Gemisch. Eine Fraktion vom Sdp. 78–79⁰/0,4 mm schien in Anreicherung das Δ^3 -cis-Keton X zu enthalten. Sie zeigte: $d_4^{20} = 0,8551$; $n_D^{20} = 1,4685$; $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,89$. Im IR.-Spektrum (siehe Fig. 2) tritt bei 625 cm⁻¹ eine Bande auf, die beim trans-Keton viel schwächer ist und als cis- $\delta(\text{CH})$ -Absorption gedeutet werden

¹³⁾ Erhitzen mit Jod, Benzolsulfosäure, p-Toluol-sulfosäure, KHSO₄, SOCl₂/Pyridin.

¹⁴⁾ Nach einer von G. Eglinton & M. C. Whiting angegebenen Methode, J. chem. Soc. 52, 3650 (1950); „Teepol“ = Natriumalkylsulfat.

darf¹⁵⁾. Eine weitere $\delta(\text{CH})$ -Bande befindet sich bei 969 cm^{-1} , ferner $\nu(\text{CC})$ -Banden bei 1636 und 1618 cm^{-1} . Bei 2195 cm^{-1} erscheint eine starke Acetylenbande. Die Hydrierung mit 1 Mol. Wasserstoff war also nur ungenügend selektiv verlaufen. Da das Produkt noch Acetylenketon (IX) enthielt, musste es andererseits auch noch mit Mononenon und vielleicht sogar mit gesättigtem Keton verunreinigt sein. Ferner enthielt es cyclisches Oxyd der wahrscheinlichen Formel XI oder XII, denn es tritt im Spektrum bei 1185 cm^{-1} eine starke Enolätherbande auf. Die Bildung dieser Verbindung wird durch die etwas andere Schreibweise von X bis des cis-Ketons (statt X) veranschaulicht. Vielleicht liegt auch ein Gemisch der beiden Isomeren XI und XII vor.

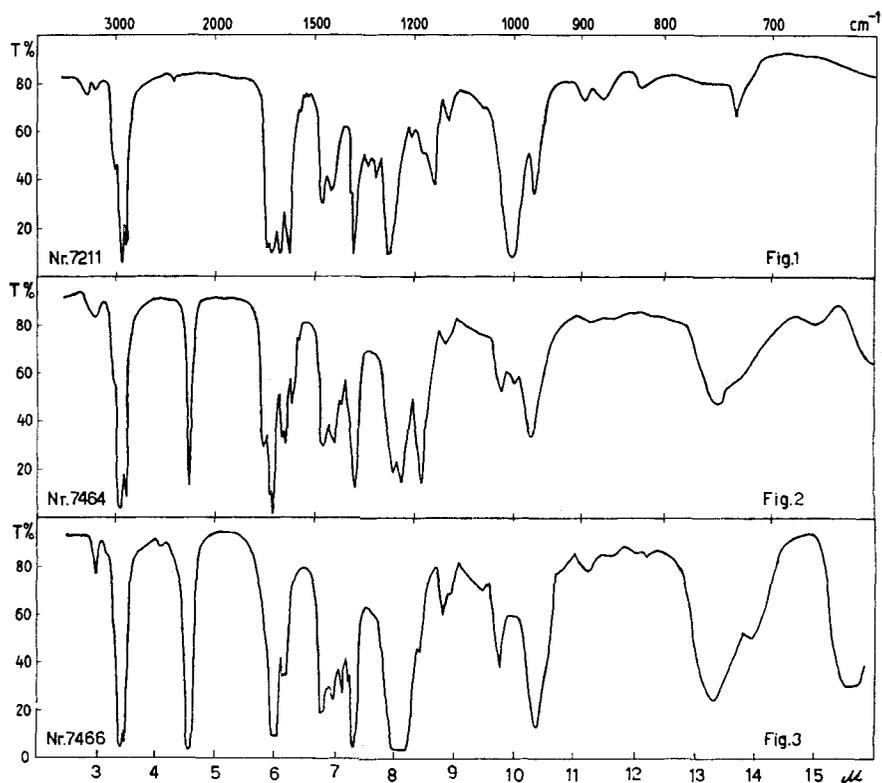


Fig. 1.

Dodecadien-(3trans, 5trans)-on-(2) (III), Sdp. $81\text{--}83^{\circ}/0,12\text{ mm}$.

Fig. 2.

Produkt der partiellen Hydrierung von Dodecen-(5trans)-in-(3)-on-(2) (IX), Fraktion Sdp. $78\text{--}79^{\circ}/0,4\text{ mm}$.

Fig. 3.

Dodecen-(5trans)-in-(3)-on-(2) (IX), Sdp. $83\text{--}84^{\circ}/0,5\text{ mm}$.

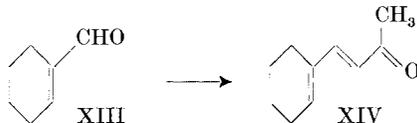
¹⁵⁾ In Analogie zu den entsprechenden Banden (660 bzw. 680 cm^{-1}) bei unsern frühern Modellsubstanzen, vgl. die frühern Publikationen.

Mit Semicarbazid (freie Base) in Methanol wurde in schlechter Ausbeute ein Semicarbazid-Semicarbazon Smp. 156° erhalten. Dieses stammt wahrscheinlich vom cis-Keton. Es könnte aber vielleicht auch aus dem Enoläther unter Hydrolyse und gleichzeitiger Wasserabspaltung entstanden sein¹⁶⁾.

Die höher siedenden Anteile des Hydrierungsproduktes von IX, Sdp. 79–82°/0,4 mm und 82–105°, zeigen im IR.-Spektrum abnehmende Intensität der 625-cm⁻¹-Bande. Beide Fraktionen enthalten noch Enoläther und Acetylenketon. Ein kristallisiertes Semicarbazon liess sich hier nicht mehr gewinnen.

4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3trans)-on-(2) (XIV).

Δ^1 -Cyclohexenaldehyd (XIII)¹⁷⁾ wurde mit Aceton in Gegenwart von 3-proz. wässriger Natronlauge zum trans-Keton XIV¹⁸⁾ kondensiert, für das wir folgende Daten fanden: Sdp. 122,5°/11 mm; $d_4^{19} = 0,9935$; $n_D^{19} = 1,5490$; M_D ber. für C₁₀H₁₄O $\left[\frac{2}{2} 45,26 \right]$; gef. 48,09; $EM_D = +2,83$.



UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,38$. Das IR.-Spektrum (siehe Fig. 4) zeigte eine stark ausgeprägte $\delta(\text{CH})$ -Bande des konjugierten ($-\text{CH}=\text{CH}-$)-Systems bei 980 cm⁻¹ und entsprechende $\nu(\text{CC})$ -Banden bei 1603 und 1629 cm⁻¹. Bei 672 cm⁻¹ erscheint eine schwache Bande, deren Deutung unbestimmt ist, da sie im vorliegenden Fall nicht dem cis-Keton entsprechen kann.

Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 198°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 194–195°.

4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3cis)-on-(2) (XVII).

4- Δ^1 -Cyclohexenyl-butin-(3)-on-(2) (XVI) wurde nach *J. Heilbron, E. R. H. Jones & R. W. Richardson*¹⁹⁾ durch Kondensation der Grignard-schen Verbindung von Δ^1 -Cyclohexenyl-äthin (XV)²⁰⁾ mit Acetan-

¹⁶⁾ Vgl. Enoläther des cis- β -Jonons, *G. Büchi & N. C. Yang*, Chemistry and Industry **1955**, 357.

¹⁷⁾ Darstellung durch Reduktion des Isobutyläthers von Hydroxymethylen-cyclohexanon mit LiAlH₄ und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit 50-proz. H₂SO₄, *P. Seifert & H. Schinz*, Helv. **34**, 728 (1951).

¹⁸⁾ Das Keton XIV wurde schon von *J. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson & F. Sondheimer*, J. chem. Soc. **1949**, 737, beschrieben; diese Autoren hatten aber nicht alle Daten bestimmt.

¹⁹⁾ J. chem. Soc. **1949**, 287; das Produkt wurde von diesen Autoren eingehend untersucht.

²⁰⁾ Aus Cyclohexanon über 1-Äthinyl-cyclohexanol gewonnen, *K. V. Campbell, B. K. Campbell & L. T. Eby*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2882 (1938); Wasserabspaltung nach *N. A. Miles, N. S. M. Donald & D. M. Blank*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1829 (1948); *J. C. Hamlet, H. B. Henbest & E. R. H. Jones*, J. chem. Soc. **1951**, 2652.

hydrid bei -60° hergestellt. Diese Forscher hatten das Keton XVI in Gegenwart eines mit Chinolin vergifteten Palladium-Katalysators bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert und nach der Aufarbeitung, die in saurem Medium geschah, aus dem erhaltenen Produkt das trans-Keton XIV als Semicarbazon in schlechter Ausbeute isoliert.

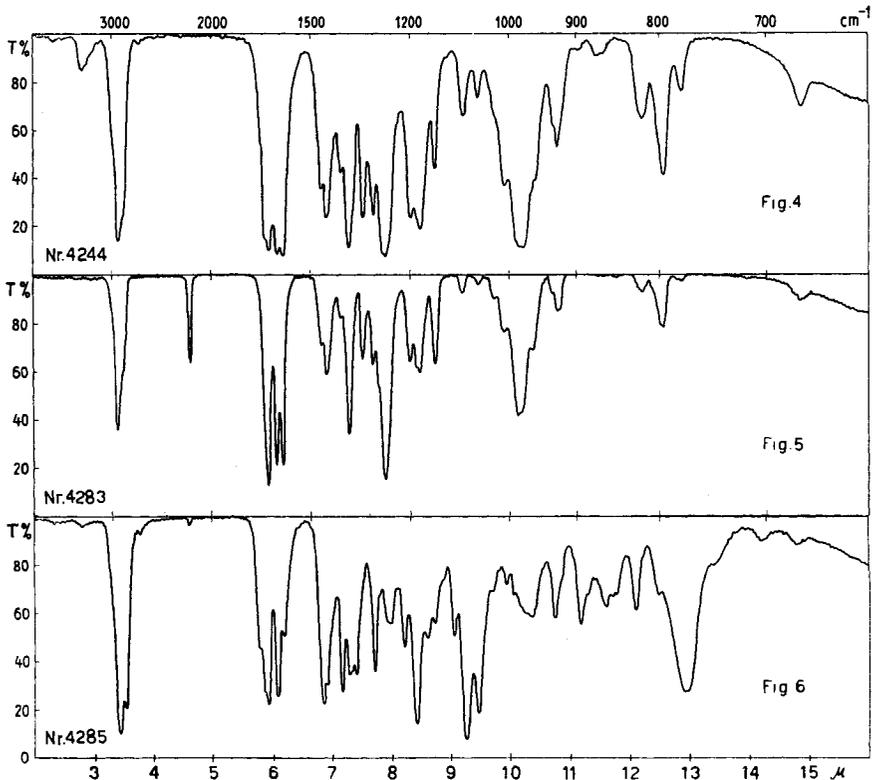
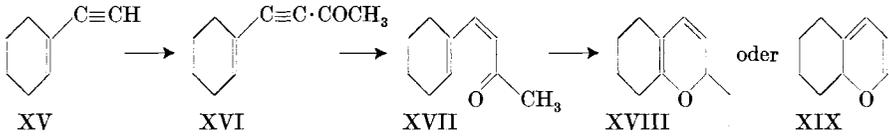


Fig. 4.

4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3trans)-on-(2) (XIV), Sdp. $122,5^{\circ}/11$ mm.

Fig. 5.

Produkt der partiellen Hydrierung von 4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3)-on-(2) (XVI),
Fraktion Sdp. $116-118^{\circ}/11$ mm.

Fig. 6.

Produkt der partiellen Hydrierung von XVI, Fraktion Sdp. $88-92^{\circ}/11$ mm.

Wir versuchten nun, durch partielle Hydrierung in Gegenwart eines 10-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators und sofortige Aufarbeitung unter Vermeidung von Säure zum cis-Keton XVII zu

gelangen. Wir erhielten dabei ein unscharf siedendes Gemisch, das in drei Teile getrennt wurde. Die höchste Fraktion (Hauptmenge) vom Sdp. 116–118°/11 mm bestand vorwiegend aus trans-Keton XIV. Das IR.-Spektrum (siehe Fig. 5) ist demjenigen von XIV (Fig. 4) sehr ähnlich. Wie aus einer Bande bei 2170 cm^{-1} hervorgeht, enthielt diese Fraktion aber noch dreifach ungesättigtes Keton XVI, dem wahrscheinlich ein äquivalenter Betrag an Produkten höhern Hydrierungsgrades als XVII entsprechen musste. Diese Verunreinigungen dürften die Abweichungen in Sdp., Dichte und Refraktion gegenüber dem reinen trans-Keton verursachen. Die tiefste Fraktion vom Sdp. 88–92°/11 mm ergab ein IR.-Spektrum (siehe Fig. 6), in dem sich keine besonderen cis-Banden im Gebiet zwischen 600–690 cm^{-1} feststellen liessen. Andererseits zeigte es eine schwache Acetylenbande bei 2170 cm^{-1} und eine starke Enoläther-Bande bei 1180 cm^{-1} . Dieser Enoläther, der sich durch Ringschluss des unbeständigen cis-Butenonrestes gebildet hat, besitzt wahrscheinlich Struktur XVIII oder XIX oder besteht aus einem Gemisch dieser beiden Stoffe. Vielleicht hatten auch noch andere Nebenreaktionen stattgefunden, denn bei der Analyse wurden um 1% zu tiefe C-Werte gefunden.

Aus beiden der genannten Fraktionen sowie aus der Mittelfraktion erhielt man ausschliesslich das Phenylsemicarbazon vom Smp. 198°, das mit dem entsprechenden Derivat des trans-Ketons XIV identisch war.

Schlussbetrachtung.

Wie wir früher gezeigt haben, sind die cis-Formen α, β -ungesättigter Methylketone, die an der Äthylenbindung keine Verzweigung aufweisen, gegen Säuren und andere katalytisch wirkende Substanzen sowie gegen erhöhte Temperatur sehr unbeständig. Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dass diese Labilität noch ausgeprägter ist, wenn die α, β -ständige Äthylenbindung mit einer zweiten Äthylenbindung – in γ, δ -Stellung – konjugiert ist.

Die Darstellung von Dodecadien-(3cis,5trans)-on-(2) und von cis-4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3)-on-(2) ist praktisch nicht gelungen. Im Gegensatz zu früher gemachten Erfahrungen bei der Gewinnung von einfach α, β -ungesättigten Methylketonen verlief hier die katalytische Hydrierung mit 1 Mol. Wasserstoff bei weitem nicht selektiv, so dass die Reaktionsprodukte immer noch unveränderte En-inone, Monoenone und vielleicht noch andere Hydrierungsprodukte enthielten. Ferner waren die gebildeten cis-Dienone so unbeständig, dass sie während der Hydrierung und bei der Aufarbeitung, obschon diese schonend und rasch ausgeführt wurden, teils zur trans-Verbindung isomerisiert (besonders im Fall des Cyclohexenyl-butenons), teils zu Enoläther cyclisiert wurden. Cis-Keton konnte nur beim Dodeca-dienon, und auch dort nicht mit absoluter Sicherheit (da das Semicarbazon

auch aus dem Enoläther entstehen kann), nachgewiesen werden. Beim Cyclohexenyl-butenon liess es sich überhaupt nicht feststellen.

Dieses Resultat steht im Einklang mit Beobachtungen von *G. Büchi & N. C. Yang*¹⁶⁾. Diese Autoren versuchten, cis- β -Jonon durch UV.-Bestrahlung von gewöhnlichem β -Jonon (trans-Form) zu gewinnen. Obwohl in diesem Fall infolge der Substituenten an beiden Enden der γ, δ -ständigen Doppelbindung evtl. eine etwas grössere Beständigkeit hätte erwartet werden können, wurde neben unverändertem Ausgangsprodukt und Harz hauptsächlich cyclischer Enoläther, aber kein cis-Keton erhalten.

Man darf somit die allgemeine Regel ableiten, dass solche cis-Dienone so unbeständig sind, dass ihre Herstellung praktisch nicht möglich ist.

Daher lässt sich auch der Schluss ziehen, dass beim Pseudojonon und Pseudoiron die Substituenten an der zur CO-Gruppe benachbarten Doppelbindung sich zueinander immer in trans-Lage befinden. Verwendet man zur Darstellung dieser Verbindungen ein Citral bzw. ein 6-Methyl-citral, welches aus einem Gemisch von Geranyl- und Nerylform besteht, so sind nur je zwei Pseudojonone und Methylpseudoionone zu erwarten. Beim Methylpseudojonon wurden jedoch in der Literatur mehrmals drei verschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und die Vermutung ausgesprochen, es könnte sich bei einem dieser Produkte um das Derivat eines cis-(2¹,2²)-Ketons handeln²¹⁾. In Wirklichkeit dürfte eher Kristallisomorphie oder Stereoisomerie an der CN-Doppelbindung (syn-anti-Isomerie)²²⁾ vorliegen. Das Vorkommen eines cis-(2¹,2²)-Ketons im synthetischen Methyljonon²³⁾ scheint deshalb unerwartet, da ein solches Produkt nur unter Stereomutation während der Cyclisation entstehen könnte.

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

Experimenteller Teil²⁴⁾.

Dodecadien-(3trans, 5trans)-on-(2) (III). 1. Aus Nonen-(2)-ol-(1) (I) nach *Oppenauer*. Ein Gemisch von 14,2 g Nonen-(2)-ol-(1)⁵⁾, 18 g Al-Isopropylat, 260 cm³ abs. Aceton und 250 cm³ abs. Benzol wurde 60 Std. unter Rückfluss erhitzt. Darauf wurden die Lösungsmittel am Wasserbad, zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann in partiellem Vakuum, entfernt und der Rückstand mit Eis versetzt und mit HCl angesäuert. Das ausgefallene Öl nahm man in Äther auf und wusch die Lösung mehrmals mit H₂O. Das Produkt lieferte bei der fraktionierten Destillation bei 12 mm: 1) bis 120° 3,26 g; 2) 120—140° 14,8 g; 3) 140—150° 0,6 g.

²¹⁾ *C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 2102 (1949); *Y. R. Naves*, *Bull. Soc. chim. France* **1954**, 667.

²²⁾ Vgl. eine Bemerkung von *Naves*, *Bull. Soc. chim. France* **1955**, 1480.

²³⁾ *Y. R. Naves*, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 253.

²⁴⁾ Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

Fraktion 2 wurde mittels *Girard*-Reagens P gereinigt und zeigte dann: Sdp. 81°/0,01 mm; $d_4^{18} = 0,8696$; $n_D^{18} = 1,5046$; M_D ber. für $C_{12}H_{20}O$ [\bar{z} 56,69; gef. 61,45; $EM_D = +4,76$.

$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,94 H 11,18% Gef. C 79,93 H 11,07%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 124—124,5° (zweimal aus $CHCl_3$).

$C_{18}H_{24}O_4N_4$ Ber. C 59,98 H 6,71% Gef. C 60,02 H 6,71%

Semicarbazon: Smp. 128,5—130° (dreimal aus CH_3OH).

$C_{13}H_{23}ON_3$ Ber. C 65,78 H 9,77 Gef. C 65,77 H 9,78%

2. Aus Nonen-(2)-al (II). Nonenal: a) Das durch Oxydation von Nonen-(2)-ol-(1) (I) mit CrO_3 in CH_3COOH hergestellte und über das Semicarbazon gereinigte Produkt⁵⁾ zeigte: Sdp. 88—90°/12 mm; $d_4^{15} = 0,8505$; $n_D^{15} = 1,4551$; M_D ber. für $C_9H_{16}O$ [\bar{z} 43,30; gef. 44,75; $EM_D = +1,45$. Semicarbazon Smp. 160—161°.

b) Das durch Abbau von Ricinolsäure gewonnene Produkt⁸⁾ zeigte: Sdp. 88—89°/12 mm; $d_4^{15} = 0,8508$; $n_D^{15} = 1,4560$; M_D ber. für $C_9H_{16}O$ [\bar{z} 43,30; gef. 44,81; $EM_D = +1,51$.

$C_9H_{16}O$ Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,03 H 11,50%

Semicarbazon: Smp. 160—161° (einmal aus CH_3OH), nach Mischprobe identisch mit Semicarbazon von a).

Kondensation mit Aceton: 10,0 g Nonen-(2)-al (II) (von Herstellung a) und b)) gaben bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von 3-proz. wässriger $NaOH$ ⁷⁾ 8,42 g rohes Dodecadienon vom Sdp. 120—150°/12 mm. Nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P erhielt man 7,1 g (55%) Keton III vom Sdp. 81—82°/0,01 mm; $d_4^{18} = 0,8702$; $n_D^{18} = 1,5076$; M_D ber. für $C_{12}H_{20}O$ [\bar{z} 56,69; gef. 61,71; $EM_D = +5,02$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 124—124,5°; Semicarbazon 128,5—130°; beide nach Mischprobe identisch mit den bei 1. beschriebenen Präparaten.

Das reine Keton war nach 3 Monaten verfärbt. Nach 6 Jahren war eine eingeschmolzene Probe nur noch zur Hälfte destillierbar.

c) Nonen-(2)-al aus Önanthaldehyd und Vinyläther⁵⁾. In einem 5-Hals-Kolben von 300 cm³ Inhalt, mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer, liess man gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern einerseits eine Lösung von 0,5 g BF_3 in 100 cm³ abs. Äther und andererseits ein Gemisch aus 85 g Önanthaldehyd (V) (0,75 Mol.) und 18,2 g (0,25 Mol.) Vinyl-äthyläther zufließen. Zum Schluss war die Temperatur auf ca. 50° angestiegen. Man rührte noch 2 Std. bei Zimmertemperatur weiter. Dann liess man den Kolbeninhalt unter Rühren zu 200 cm³ siedender 30-proz. H_2SO_4 tropfen und destillierte die flüchtigen Produkte fortlaufend ab, wobei das aus dem Kolben verdampfte Wasser mehrmals durch gleiche Mengen neues ersetzt wurde. Das Destillat wurde mit $NaCl$ gesättigt und mit Äther aufgearbeitet. Man erhielt nach zweimaliger Destillation aus einem *Vigreux*-Kolben 17,8 g (53% bez. auf Vinyläther) Nonen-(2)-al (II) vom Sdp. 88—91°/11 mm. Mittelfraktion: Sdp. 90°/11 mm; $d_4^{20} = 0,8472$; $n_D^{20} = 1,4528$; M_D ber. für $C_9H_{16}O$ [\bar{z} 43,30; gef. 44,35; $EM_D = +1,05$.

$C_9H_{16}O$ Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 76,79 H 11,49%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 126—126,5° und das Semicarbazon Smp. 164,5° (beide sehr rein) waren nach Mischprobe identisch mit den weiter oben beschriebenen Präparaten.

Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 100,5—101° (dreimal aus CH_3OH).

$C_{16}H_{23}ON_3$ Ber. C 70,29 H 8,18% Gef. C 70,54 H 8,44%

Kondensation mit Aceton: Das auf die übliche Art⁷⁾ gewonnene Kondensationsprodukt zeigte: Sdp. 81—83°/0,12 mm; $d_4^{20} = 0,8666$; $n_D^{20} = 1,5031$; M_D ber. für $C_{12}H_{20}O$ [\bar{z} 56,69; gef. 61,51; $EM_D = +4,82$. UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 124,5—125°, das Semicarbazon bei 129—130°. Beide Derivate waren nach Mischprobe identisch mit den weiter oben beschriebenen analogen Präparaten.

Zur Bereitung des Phenylsemicarbazons wurden 1,27 g Keton mit 1,65 g Phenylsemicarbazid in 13 cm³ CH₃OH 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das auf diese Weise gewonnene Derivat zeigte nach dreimaligem Umkristallisieren aus schwach wässrigem CH₃OH den Smp. 113°.

C₁₉H₂₇ON₃ Ber. C 72,80 H 8,68% Gef. C 72,54 H 8,50%

Semicarbazon und Phenylsemicarbazon zersetzen sich ziemlich rasch. Nach 3 Monaten schmolz das erstere bei 88—95° und das zweite bei ca. 70°. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon ist bedeutend beständiger.

Decin-(1)-ol-(4) (VII). 20,4 g Zn-Wolle wurden mit 2-n. HCl angeätzt und hierauf mit H₂O, CH₃OH und abs. Äther mehrmals nachgewaschen. Dazu liess man eine Lösung von 37,2 g Propargylbromid²⁵⁾ (VI) und 35,8 g Önanthaldehyd (V) in 80 cm³ abs. Äther tropfen²⁶⁾. Nach Abklingen der Reaktion wurde die Mischung noch ½ Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Produkt mit Eis und 20-proz. Essigsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Die Aufarbeitung ergab neben einem Vorlauf von 3,1 g unverändertem Aldehyd 22,3 g (46%) Decin-(1)-ol-(4) (VII) vom Sdp. 97—100°/11 mm. Analysenfraktion: Sdp. 97°/11 mm; d₄²⁰ = 0,8654; n_D²⁰ = 1,4489; M_D ber. für C₁₀H₁₈O $\overline{\text{I}}$ 47,90; gef. 47,81.

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,89 H 11,82%

Allophanat: Smp. 108° (dreimal aus CH₃OH).

C₁₂H₂₀O₃N₂ Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,96 H 8,41%

Decen-(3)-in-(1) (VIII). Tosylat von Decinol VII. Eine Lösung von 93,5 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 45 g warmem abs. Pyridin wurde rasch abgekühlt, so dass man kleine Kristalle erhielt, und mit 66,7 g Decin-(1)-ol-(4) (VII) während 1 Std. unter Rühren tropfenweise versetzt. Die Temperatur der Mischung wurde durch Kühlung unterhalb 25° gehalten. Nachdem alles eingetragen war, liess man die Mischung 2 × 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf versetzte man das Reaktionsprodukt mit Eiswasser und nahm das Öl in Äther auf. Der Ätherauszug wurde mit verd. Na₂CO₃-Lösung und H₂O gewaschen. Zur Entfernung tiefsiedender Anteile erhitzte man das Produkt im Hochvakuum kurze Zeit auf 105°. Man erhielt 117 g (88%) rohes Tosylat von VII in Form eines dickflüssigen Öls. Da es sich bei höherer Temperatur zersetzte, wurde es im Rohzustand gespalten.

Spaltung des Tosylats. 117 g rohen Tosylester versetzte man in 3 Portionen mit einer Lösung von 28 g KOH in 100 cm³ CH₃OH, welche ausserdem 100 mg als Katalysator wirkendes „Teepol“ enthielt²⁷⁾. Die stark exotherme Reaktion hielt man durch Kühlen mit H₂O in mässigen Grenzen. Da sich ein festes Salz bildete, entfernte man gegen Schluss hin das Bad und schüttelte zur Vervollständigung der Reaktion den Kolbeninhalt kräftig durch. Hierauf destillierte man das CH₃OH bei einer Badtemperatur bis 120° ab, versetzte den Kolbenrückstand mit Wasser und nahm das Öl in Äther auf. Das CH₃OH wurde unter Verwendung eines Aufsatzes ein zweites Mal destilliert und der Rückstand ebenfalls mit H₂O und Äther aufgearbeitet. Man erhielt auf diese Weise im ganzen 47,8 g (81% bez. auf VII) Decen-(3)-in-(1) (VIII) vom Sdp. 57—61°/11 mm. Mittelfraktion: Sdp. 57—58°/11 mm; d₄²⁰ = 0,7822; n_D²⁰ = 1,4508; M_D ber. für C₁₀H₁₆ $\overline{\text{I}}$ 45,91; gef. 46,88; EM_D = +0,97.

C₁₀H₁₆ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,05 H 11,87%

IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

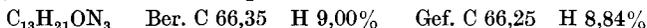
²⁵⁾ Aus Propargylalkohol und PBr₃ in Gegenwart von 10% abs. Pyridin, *A. Kirmann*, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 698 (1926).

²⁶⁾ Bei einigen Ansätzen musste zum Anlassen der Reaktion mit ca. 50 mg HgCl₂ aktiviert werden.

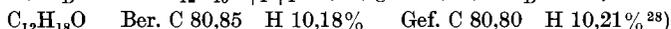
²⁷⁾ Hergestellt, indem man äquimolekulare Mengen von Alkylsulfat (Mischung aus Methyl-, Äthyl- und Propylsulfat) mit wässriger Na₂CO₃-Lösung einige Zeit stehen liess und hierauf das Wasser bei Zimmertemperatur am Vakuum absaugte.

Dodecen-(5)-in-(3)-on-(2) (IX). Eine Lösung von C_2H_5MgBr aus 6,2 g Mg und 27,4 g C_2H_5Br in 40 cm³ abs. Äther versetzte man bei Zimmertemperatur mit 33,55 g Decen-(3)-in-(1) (VIII) und erhitzte darauf das Gemisch noch 1 Std. am Rückfluss. Die erhaltene Lösung trug man bei -60° unter Rühren in eine Lösung von 36 g Acetanhydrid in 80 cm³ abs. Äther und rührte das Ganze noch 3 Std. bei der gleichen Temperatur weiter. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt mit konz. NH_4Cl -Lösung zerlegt und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation lieferte 4,9 g Vorlauf von unverändertem Decenin VIII und 22,3 g (51%) Dodecen-(5)-in-(3)-on-(2) (IX) vom Sdp. $85-90^\circ/0,8$ mm; da das Keton um ca. 2% zu tiefe C-Werte zeigte, wurde es über das Semicarbazon gereinigt.

Das rohe Dodecen-(5)-in-(3)-on-(2) (IX) wurde mit einer methanolischen Lösung von überschüssigem Semicarbazidacetat 2×24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgesogen, der Rückstand mit H_2O und Äther digeriert, die Schichten im Scheidetrichter getrennt und die Ätherlösung mit H_2O , Na_2CO_3 und H_2O durchgeschüttelt. Die eingeengte Ätherlösung liess man zur Entfernung des grössten Teils der schmierigen Bestandteile durch ein Chromatographierohr, gefüllt mit neutralem Alox der Aktivität II, rasch durchlaufen, verdampfte den Äther am Vakuum vollständig und kristallisierte den Rückstand zweimal aus wässrigem CH_3OH um. Zur Analyse kristallisierte man das Produkt noch zweimal aus Äther-Petroläther um, wobei sich der Smp. nicht mehr änderte. Man erhielt auf diese Weise aus 10 g Rohketon 6,75 g (52%) Semicarbazon vom Smp. $82-84^\circ$.



5,05 g Semicarbazon wurden mit einer Lösung von 7,6 g krist. Oxalsäure in 10 cm³ H_2O 10 Min. auf 100° erwärmt und hierauf das Keton mit H_2O -Dampf abgeblasen, wobei der Kolben allmählich bis auf 130° erwärmt wurde. Zur Stabilisierung versetzte man das Keton mit einer Spur Hydrochinon. Man erhielt 2,53 g (66%) Dodecen-(5)-in-(3)-on-(2) (IX) vom Sdp. $83-85^\circ/0,5$ mm. Mittelfraktion: Sdp. $83-84^\circ/0,5$ mm; $d_4^{20} = 0,8692$; $n_D^{20} = 1,4849$; M_D ber. für $C_{12}H_{18}O$ $\left[\frac{1}{1} \right]_{11} 55,16$; gef. 58,76; $EM_D = +3,60$.

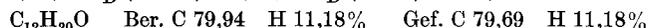


UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon und das Phenylsemicarbazon waren ölig.

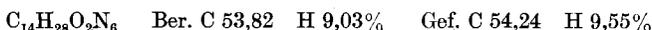
Partielle Hydrierung von Dodecen-(5)-in-(3)-on-(2) (IX). 1,84 g frisch destilliertes Acetylenketon IX wurden in Gegenwart von 1,0 g 5-proz. Pd- $CaCO_3$ in 15 cm³ Hexan bis zur Aufnahme von 1 Mol. H_2 (258 cm³ bei 20° und 720 mm) unter Lichtabschluss geschüttelt. Dauer 30 Min. Das Hydrierungsprodukt wurde bei 0,4 mm aus einem *Vigreux*-Kolben destilliert (N_2 -Atmosphäre, Zusatz einer Spur Hydrochinon); dabei wurden folgende Fraktionen erhalten: 1) $78-79^\circ$ 0,16 g; $d_4^{20} = 0,8596$; $n_D^{20} = 1,4658$; 2) $78-79^\circ$ 0,35 g; $d_4^{20} = 0,8551$; $n_D^{20} = 1,4685$; 3) $79-82^\circ$ 0,70 g; $d_4^{20} = 0,8620$; $n_D^{20} = 1,4759$; 4) $82-105^\circ$ 0,24 g; $d_4^{20} = 0,8672$; $n_D^{20} = 1,4845$.

Fraktion 2 zeigte: M_D ber. für $C_{12}H_{20}O$ $\left[\frac{2}{2} \right]$ (Keton) 56,69; für $C_{12}H_{20}O$ $\left[\frac{2}{2} \right]$ (Äther) 56,12; gef. 58,66; EM_D (Keton) +1,97; EM_D (Äther) = +2,54.



UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Semicarbazon: 0,31 g von Fraktion 2 wurden mit einer Lösung von 0,21 g Semicarbazid (freie Base) in 20 cm³ CH_3OH und 5 cm³ H_2O 3×24 Std. geschüttelt. Darauf saugte man das CH_3OH ab und versetzte den Rückstand mit viel Äther. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Reagens mit H_2O gewaschen. Aus dem teils kristallinen, teils öligen Rückstand wurden durch dreimalige Reinigung aus schwach wässrigem CH_3OH ca. 50 mg Kristalle vom konst. Smp. 156° erhalten, welche aus einem Semicarbazid-Semicarbazon bestanden.



²⁸) Die Analyse wurde 2 Std. nach der Herstellung ausgeführt, da man sonst unrichtige Werte erhielt.

Aus den Fraktionen 1, 3 und 4 konnten bei gleicher Behandlung keine kristallinen Derivate gewonnen werden. Die Reaktionsprodukte blieben auch bei langem Stehenlassen schmierig. Versuche mit Chromatographie an Alox waren ebenfalls erfolglos.

4- Δ^1 -Cyclohexenyl-buten-(3trans)-on-(2) (XIV). Δ^1 -Cyclohexen-aldehyd (XIII). Das nach *P. Seifert & H. Schinz*¹⁷⁾ hergestellte Produkt zeigte: Sdp. 60—61°/11 mm; $d_4^{19} = 0,9678$; $n_D^{19} = 1,4929$; M_D ber. für $C_7H_{10}O$ $[\bar{1} \ 31,87$; gef. 33,07; $EM_D = +1,2$.

$C_7H_{10}O$ Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,08 H 9,34%

UV.-Spektrum: $\lambda_{max} = 231 \mu$, $\log \epsilon = 4,12$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 212—213°.

Kondensation mit Aceton. 19,7 g Aldehyd XIII gaben bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von 3-proz. wässrigem NaOH Keton XIV, dessen Menge nach zweimaliger Destillation 10,1 g (38%) betrug. Sdp. 122,5°/11 mm; $d_4^{19} = 0,9935$; $n_D^{19} = 1,5490$; M_D ber. für $C_{10}H_{14}O$ $[\bar{2} \ 45,26$; gef. 48,09; $EM_D = +2,83$.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,95 H 9,40% Gef. C 79,74 H 9,30%

UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Das lichtempfindliche Phenylsemicarbazon schmolz bei 198° (aus C_2H_5OH).

$C_{17}H_{21}ON_3$ Ber. C 72,05 H 7,47% Gef. C 71,96 H 7,53%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 194—195° (aus $CHCl_3-CH_3OH$).

4- Δ^1 -Cyclohexenyl-butin-(3)-on-(2) (XVI). 41,4 g Δ^1 -Cyclohexenyl-äthin (XV)²⁰⁾ gaben bei der Kondensation mit Acetanhydrid bei tiefer Temperatur nach *Heilbron* und Mitarbeitern¹⁹⁾ 14,8 g Acetylenketon XVI. Sdp. 110—111°/11 mm; $d_4^{21} = 0,9701$; $n_D^{21} = 1,5300$; M_D ber. für $C_{10}H_{12}O$ $[\bar{1} \ 43,72$; gef. 47,19; $EM_D = +3,47$.

$C_{10}H_{12}O$ Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 80,86 H 8,25%

Partielle Hydrierung von Keton XVI. 7,37 g frisch destilliertes Keton XVI wurden in Gegenwart von 1,19 g 10-proz. Pd-CaCO₃ bis zur Aufnahme von 1 Mol. H₂ hydriert (1242 cm³ bei 20° und 720 mm). Dauer 100 Min. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgesogen. Zweimalige Destillation (*Vigreux*-Kolben) bei 11 mm ergab: 1) 86—100° 1,54 g; 2) 100—116° 1,5 g; 3) 116—119° 2,2 g.

Eine Mittelfraktion von 1) zeigte: Sdp. 88—92°/11 mm; $d_4^{21} = 0,9785$; $n_D^{21} = 1,5112$. IR.-Spektrum siehe theor. Teil. Das Produkt war nicht ganz rein (C-Werte 1% zu tief).

Mittelfraktion von 3): Sdp. 116—118°/11 mm; $d_4^{21} = 0,9733$; $n_D^{21} = 1,5450$.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,95 H 9,40% Gef. C 79,81 H 9,25%

IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Aus allen 3 Fraktionen wurde das Phenylsemicarbazon Smp. 198° erhalten. Misch-Smp. mit dem gleichschmelzenden Derivat des trans-Ketons XIV nicht erniedrigt. Es wurde mit Phenylsemicarbazid (freie Base) in siedender CH_3OH -Lösung hergestellt.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 194—195°, tiefrote Nadelchen (aus $CHCl_3-CH_3OH$), identisch mit dem Derivat aus trans-Keton XIV.

$C_{16}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 58,17 H 5,49% Gef. C 58,12 H 5,37%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von Herrn *A. Halbeis* und Herrn *K. Fleury* in alkoholischer Lösung in einem *Beckman*-Apparat bestimmt. Die Aufnahme der IR.-Spektren besorgten Herr *A. Hübscher* und Fr. *E. Äberli*; bei der Interpretation war uns Herr Prof. *H. H. Günthard* behilflich. Die Spektren 1—3 wurden mit einem *Baird*-Double-beam-Spektrophotometer, 4—6 mit einem Apparat von *Perkin-Elmer*, Modell 21, aufgenommen und die Kurven zum Vergleich in jene des *Baird*-Apparates transponiert.

SUMMARY.

Dodeca-(3trans,5trans)-diene-2-one and 4- Δ^1 -cyclohexenyl-but-(3trans)-ene-2-one were prepared, whereas the syntheses of dodeca-(3cis,5trans)-diene-2-one and 4- Δ^1 -cyclohexenyl-but-(3cis)-ene-2-one practically failed. Partial hydrogenation of the corresponding acetylenic ketones gave mixtures containing trans-ketones, enolic ethers, unchanged starting material and compounds of higher degree of saturation than the dienones. Cis-ketones could not be detected with certainty.

The cis(α, β)-forms of methylketones unsaturated in α, β - and in γ, δ -position with respect to the CO-group are still more unstable than those of the simply α, β -unsaturated analogs, and their preparation proves practically impossible.

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

157. Zur Stereoisomerie der beiden 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(2)

von G. Gamboni¹⁾ und H. Schinz.

(9. VI. 56.)

In zwei früheren Mitteilungen²⁾ wurden die beiden stereoisomeren 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(2) der Smp. 161° und 118° beschrieben, die man bei der katalytischen Reduktion von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäureester-(2) (I) mit nachfolgender Verseifung erhalten hatte. Die erste der genannten Hydroxysäuren bildete sich vorzugsweise bei der Hydrierung in Methanol in Gegenwart von Raney-Nickel, die zweite in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid.

Die beiden Säuren der Smp. 161° und 118° sind von besonderem Interesse, weil andererseits die erste bei der säurekatalysierten Cyclisation aus der trans-7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) und die zweite aus der cis-7-Methyl-octadien-(2,6)-säure-(1) in einheitlich verlaufender Reaktion gewonnen wurden. Man hatte mit Vorbehalt für die Säure vom Smp. 161° trans- und für diejenige vom Smp. 118° cis-Form angenommen. Eine sichere Konstitutionszuteilung war jedoch damals nicht möglich.

¹⁾ Vgl. Diss. ETH., Zürich 1956.

²⁾ R. Helg & H. Schinz, Helv. **35**, 2406 (1952); G. Gamboni, H. Schinz & A. Eschenmoser, Helv. **37**, 964 (1954).