

184. Veilchenriechstoffe62. Mitteilung¹⁾**1,1,4-Trimethyl-4-[buten-(4¹)-on-(4³)]-yl-cyclohexen-(2),
ein weiteres Isomeres des α -Jonons**von L. Re²⁾ und H. Schinz

(13. VIII. 58)

Das in der vorhergehenden Mitteilung³⁾ beschriebene, aus einem *cis*, *trans*-Gemisch bestehende 1,1,4-Trimethyl-4-carbäthoxy-cyclohexanol-(3) (I) fand auch zur Herstellung eines Isomeren des α -Jonons mit isolierter Methylgruppe und Butenon-Seitenkette in 4-Stellung des Rings Verwendung. Die Synthese schliesst sich an diejenige des Isomeren mit den beiden genannten Substituenten in 2-Stellung an, über die vor einiger Zeit berichtet wurde⁴⁾. Zur Erzielung einer guten Ausbeute mussten jedoch einige Modifikationen angebracht werden.

Bei der Wasserabspaltung aus I mit Phosphortribromid-Pyridin in Petroläther erhielt man das 1,1,4-Trimethyl-4-carbäthoxy-cyclohexen-(2) (II) teils direkt, teils durch Pyrolyse der gleichzeitig gebildeten Phosphorigsäureester. Vorteilhafter erwies sich Thionylchlorid-Pyridin. Es war hierbei nicht nötig, das Gemisch wie üblich auf 125° zu erwärmen, sondern es genügte einstündiges Erhitzen der Chloroformlösung unter Rückfluss. Der ungesättigte Ester II wurde dabei in einer Ausbeute von nahezu 70% erhalten.

Nach dem Gas-Chromatogramm war das Produkt II einheitlich. Das UV.-Spektrum zeigte eine Endabsorption bei 224 $m\mu$ von $\log \epsilon = 2,9$; es liegt also keine Konjugation vor. Das IR.-Spektrum zeigte eine starke $\delta(\text{CH})(-\text{CH}=\text{CH}-)$ -*cis*-Bande bei 745 cm^{-1} und eine ebenfalls starke $\nu(\text{CO})(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ -Bande bei 1730 cm^{-1} .

Bei der Verseifung des Esters II entstand eine homogene Säure III vom Smp. 61,5–62,5°. Diese ergab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Tricarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, die bei 173–174,5° unter CO_2 -Entwicklung schmolz (IV).

Die Wasserabspaltung aus dem Hydroxyester I war also ohne Änderung des Skeletts verlaufen und der erhaltene ungesättigte Ester entsprach wirklich der Konstitutionsformel II.

Die Reduktion des Esters II mit LiAlH_4 führte zum 1,1,4-Trimethyl-4-hydroxymethyl-cyclohexen-(2) (V), dessen Allophanat einheitlich bei 124–125° schmolz. Der Alkohol roch campherartig und glich dem α -Cyclogeraniol und γ -Cyclolavandulol.

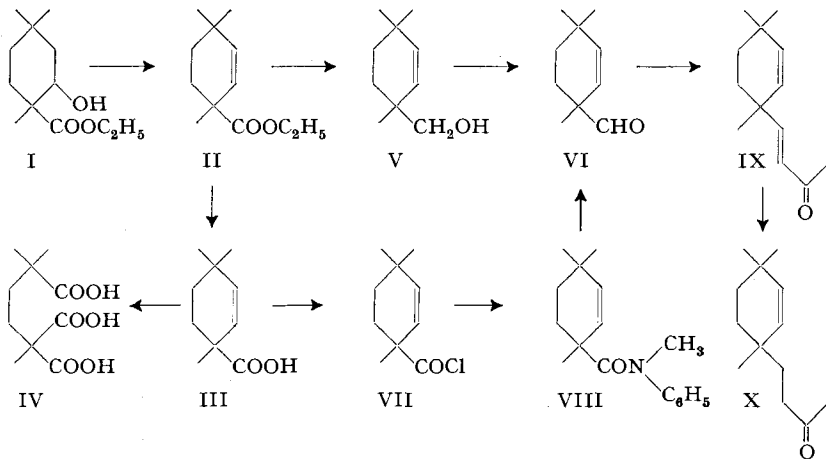
¹⁾ 61. Mitteilung Helv. **41**, 1368 (1958).

²⁾ Vgl. Diss. ETH, Zürich; erscheint demnächst.

³⁾ L. RE & H. SCHINZ, Helv. **41**, 1695 (1958).

⁴⁾ CL. DAESSLÉ & H. SCHINZ, Helv. **40**, 2270 (1957).

Zur Darstellung des entsprechenden Aldehyds, des 1,1,4-Trimethyl-4-formyl-cyclohexens-(2) (VI) wurden mehrere Methoden ausprobiert. Ein Oxydationsversuch mit Chromtrioxyd-Pyridin ergab nur ca. 20% Aldehyd⁵⁾, während die Ausbeute im Modellversuch mit α -Cyclogeraniol das 2 $\frac{1}{2}$ -3fache betrug. Die Methode von A. LAUCHENAUER & H. SCHINZ⁶⁾ lieferte ca. 40% Aldehyd, der aber noch nicht rein war. Mehr Genugtuung gab die Methode von C. WEYGAND⁷⁾, nach welcher das Methylanilid der Säure mit LiAlH₄ reduziert wird. Zu diesem Zwecke wurde die Säure III ins Säurechlorid VII übergeführt und dieses mit N-Methylanilin umgesetzt. Dagegen liess sich das Methylanilid auf direktem Weg durch Umsetzung des Esters II mit der GRIGNARDSchen Verbindung von Methylanilin nicht gewinnen, da der Ester sich als zu träg erwies. Das Methylanilid VIII, eine dicke Flüssigkeit, lieferte beim Schütteln mit LiAlH₄ in Äther den Aldehyd in ca. 50% Ausbeute. Das rein erhaltene Produkt zeigte Sdp. 66–67°/12 Torr. Das UV.-Spektrum zeigte eine Endabsorption bei 220 m μ von log ϵ = 2,9.



Der Aldehyd VI lieferte einheitliche Derivate. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte Smp. 129–131°, das Semicarbazon Smp. 177–179°.

Die Kondensation von VI mit Aceton in Gegenwart von wenig Natriumhydrid gab 1,1,4-Trimethyl-4-[buten-(4¹)-on-(4³)]-yl-cyclohexen-(2) (IX). Nach Reinigung mittels GIRARD-Reagens P zeigte das Produkt: Sdp. 60°/0,1 Torr; $d_4^{21} = 0,9104$; $n_D^{21} = 1,4872$; M_D ber. für C₁₃H₂₀O $\sqrt{2}$ 59,11; gef. 60,77; $EM_D = + 1,66$.

Nach dem Phenylsemicarbazon Smp. 157–158° und dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 134,5–135,5° war das Keton einheitlich.

Das UV.-Spektrum von IX ist demjenigen des α -Jonons analog und zeigte λ_{max} 225 m μ , log ϵ = 4,15. Das IR.-Spektrum weist eine konj. ν (CO)-Bande

⁵⁾ Im exp. Teil nicht beschrieben.

⁶⁾ Helv. **32**, 1265 (1949).

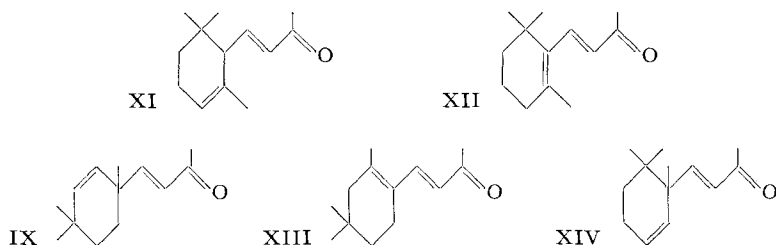
⁷⁾ Angew. Chem. **64**, 458 (1952); **65**, 525 (1953).

bei 1677 cm^{-1} auf. Eine konj. $\nu(\text{CC})(-\text{CH}=\text{CH}-)$ -*trans*-Bande (Seitenkette) erscheint bei 1622 cm^{-1} . Die Äthylenbindung im Ring wird durch eine $\delta(\text{CH})(-\text{CH}=\text{CH}-)$ -*cis*-Bande bei 742 cm^{-1} angezeigt. Bei 1175 cm^{-1} ist die Absorption der Acetylgruppe sichtbar.

Der Geruch von Keton IX ist kaum mehr veilchenartig und erinnert eher an gewisse Ranunculusarten.

Bei der Hydrierung des Ketons IX in alkoholischer Lösung in Gegenwart von RANEY-Nickel wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, was die Trägheit der Doppelbindung im Ring zeigt. Das auf diese Weise erhaltene, in der Seitenkette gesättigte Dihydroketon X zeigte Zedernholzgeruch. Es wurde durch das Semicarbazon vom Smp. $147\text{--}148^\circ$ und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. $77\text{--}79^\circ$ charakterisiert.

Nachstehend sind die Strukturformeln der Ketone $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ IX, XIII⁸⁾ und XIV⁴⁾, die sich von den «unregelmässigen» C_{10} -Grundkörpern (Artemisia-, Lavandulol- und Carvestren-Typ)⁸⁾ ableiten, nebeneinander aufgeführt und mit denen von α - und β -Jonon (XI und XII) verglichen.



Die Verbindungen IX und XIV sind α -Formen wie XI, XIII ist eine β -Form wie XII.

Von den «unregelmässig» gebauten Ketonen IX, XIII und XIV zeigt nur das letztgenannte, bei dem Butenonrest und geminale Dimethylgruppe an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen, Veilchengeruch. Bei IX und XIII, wo sich die C_4 -Seitenkette in 4-Stellung zur gem. Dimethylgruppe befindetet, erscheinen andere Nuancen, auch ist die Intensität geringer.

| Formel | d_4^{20} | n_D^{20} | M_D gef. | EM_D | Ph.-sem. | DNPh. |
|-------------------|------------|------------|------------|--------|------------------------|---------------------------------------|
| XI ⁹⁾ | 0,9288 | 1,4964 | 60,44 | 1,33 | $184\text{--}85^\circ$ | 151° ¹⁰⁾ |
| XII ⁹⁾ | 0,9446 | 1,5179 | 61,58 | 2,47 | $159\text{--}60^\circ$ | $128\text{--}29^\circ$ ¹⁰⁾ |
| IX | 0,9112 | 1,4876 | 60,77 | 1,66 | $157\text{--}58^\circ$ | $134\text{--}35^\circ$ |
| XIII | 0,9376 | 1,5382 | 64,17 | 5,06 | $183\text{--}84^\circ$ | $198\text{--}99^\circ$ |
| XIV | 0,9466 | 1,5026 | 60,06 | 0,95 | $168\text{--}69^\circ$ | $174\text{--}75^\circ$ |

⁸⁾ A. BRENNER & H. SCHINZ, *Helv.* **35**, 1615 (1952).

⁹⁾ L. RUZICKA, C. F. SEIDEL & G. FIRMEINICH, *Helv.* **24**, 1434 (1941); L. RUZICKA, C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & CH. TAVEL, *Helv.* **31**, 257 (1948).

¹⁰⁾ Y. R. NAVES & J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 112.

Die physikalischen Daten der fünf Ketone sowie die Smp. der entsprechenden Phenylsemicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone sind in der vorstehenden Tab. zusammengestellt¹¹⁾. Die Abhängigkeit der Dichte von der Konstitution ist besonders deutlich.

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

Experimenteller Teil¹²⁾

1,1,4-Trimethyl-4-carbäthoxy-cyclohexen-(2) (II). – a) *Wasserabspaltung aus Hydroxyester I mit PBr₃-Pyridin.* – a₁) 4,3 g Hydroxyester I (Stereoisomeregemisch, erhalten durch katalytische Reduktion des entsprechenden Ketoesters in Gegenwart von RANEY-Nickel in schwach alkalischer Lösung⁹⁾) in 5 ml tiefsiedendem Petroläther wurden unter Feuchtigkeitsausschluss und mässigem Umschütteln in ein eisgekühltes Gemisch von 2,0 g PBr₃ (entspr. $\frac{1}{3}$ Mol + 10% Überschuss), 4,0 g abs. Pyridin (entspr. 2,5 Mol) und 5 ml Petroläther eingetragen. Nach Stehenlassen bei Zimmertemperatur während 30 Min. erhitze man das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss (Bad 75°). Das erkaltete Gemisch versetzte man mit Eiswasser und Äther. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde die Äther-Petroläther-Schicht zur Entfernung des Pyridins mehrmals abwechslungsweise mit verd. HCl und Wasser durchgeschüttelt. Hierauf wusch man mit verd. Na₂CO₃-Lösung und zuletzt noch mit wenig Wasser. Das aus der getrockneten Äther-Petroläther-Lösung gewonnene Produkt wurde bei 12 Torr im VIGREUX-Kolben roh destilliert, wobei 1,4 g ungesättigter Ester II vom Sdp. 82–90°/12 Torr abdestillierten. Die höher siedenden Phosphorigsäureester wurden zur Pyrolyse bis über 200° erhitzt, wobei eine weitere Menge Ester II erhalten wurde. Die zuletzt übergehenden Anteile zeigten Sdp. bis 180°/12 Torr (stark überhitzt). Das Gesamtdestillat wurde in Äther aufgenommen und die sauer reagierende Lösung mit verd. NaOH und Wasser durchgeschüttelt. Erneute Destillation im VIGREUX-Kolben gab 2,0 g (50%) Ester II vom Sdp. 82–84°/12 Torr. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 83°/12 Torr zeigte: $d_4^{20} = 0,9281$; $n_D^{20} = 1,4478$; M_D ber. für C₁₂H₂₀O₂ \bar{M}_1 56,60; gef. 56,60.

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,19 H 10,15%

Nach dem Gas-Chromatogramm war die Substanz einheitlich.

Zur Charakterisierung wurde 1,0 g Ester II mit einer Lösung von 0,6 g KOH in 1 ml Äthylenglykol-monomethyläther (Sdp. 122°/720 Torr) durch 4stündiges Kochen unter Rückfluss zur Säure III verseift. Das Reaktionsprodukt trennte man in saure und neutrale Teile. Die erstarrende Säure wurde aus wässrigem Methanol umkristallisiert; Smp. nach dreimaliger Reinigung 61–62,5°.

a₂) Ein zweiter, gleich ausgeführter Wasserabspaltungsversuch aus Hydroxyester I, der durch Reduktion des entspr. Ketoesters mit NaBH₄ gewonnen war, ergab praktisch das gleiche Resultat.

b) *Wasserabspaltung aus Hydroxyester I mit SOCl₂-Pyridin.* – b₁) 3,92 g Hydroxyester I (von Hydrierung mit Ni in alkalischer Lösung) in 3 ml CHCl₃ liess man bei 0° unter Umschütteln (Feuchtigkeitsausschluss) zu einer Lösung von 2,50 g SOCl₂ (entspr. 1,15 Mol), 5 g abs. Pyridin (entspr. 3,5 Mol) und 3 ml CHCl₃ tropfen. Dann liess man das Gemisch $\frac{1}{2}$ Std. bei Zimmertemperatur stehen, erhitze es hierauf unter Abdestillieren des CHCl₃ während 20 Min. auf 80° und 15 Min. bis 125°. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt versetzte man mit Eiswasser und Äther. Die Ätherlösung wusch man mehrmals abwechslungsweise mit verd. HCl und Wasser, zuletzt mit verd. Na₂CO₃ und Wasser. Das aus der Ätherlösung gewonnene Produkt gab bei der Destillation im VIGREUX-Kolben

¹¹⁾ Dichte und Refraktion sind auf 20° umgerechnet, wenn im Original anders angegeben; M_D ber. = 59,11; bei den Smp. sind nur ganze Grade angegeben.

¹²⁾ Die Smp. wurden in einem Cu-Block bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

1,9 g (50%) Ester II vom Sdp. 84–87°/13 Torr. Mittelfraktion: Sdp. 85–86°/13 Torr; $d_4^{21} = 0,9241$; $n_D^{21} = 1,4474$; M_D ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ $\overline{1}$ 56,60; gef. 56,80.

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,15 H 10,47%

Nach dem Gas-Chromatogramm war das Produkt einheitlich. – UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Die Verseifung von 1,0 g Ester mit 0,6 g KOH in 1 ml Glykolmonomethyläther lieferte die Säure III; Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Methanol 61,5–62,5°.

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,32 H 9,69%

b_2) 5,35 g Hydroxyester I (von Reduktion mit $NaBH_4$) in 4 ml $CHCl_3$ liess man zu einem Gemisch aus 3,65 g $SOCl_2$ (entspr. 1,2 Mol) und 6,5 g abs. Pyridin (entspr. 3,5 Mol) und 4 ml $CHCl_3$ tropfen. Ausführung und Aufarbeitung wie bei b_1 . Erhalten 2,65 g Ester II (54%); $n_D^{21} = 1,4476$.

b_3) 3,92 g Hydroxyester I (von Reduktion mit $NaBH_4$) in 3 ml $CHCl_3$ tropfte man langsam in ein Gemisch von 2,50 g $SOCl_2$, 5,0 g Pyridin und 3 ml $CHCl_3$. Nach 30 Min. Stehenlassen bei Zimmertemperatur erhitze man das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss. Hierauf wurde wie bei b_1 und b_2 aufgearbeitet. Man erhielt 2,15 g (60%) Ester II vom Sdp. 84–87°/13 Torr; $d_4^{21} = 0,9230$; $n_D^{21} = 1,4474$; M_D ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ $\overline{1}$ 56,60; gef. 56,87.

b_4) Bei diesem Versuch wurde das Pyridin mit dem Hydroxyester zusammen eingeführt. In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden 18 g $SOCl_2$ (entspr. 1,15 Mol. auf I bezogen) und 15 ml $CHCl_3$ vorgelegt. Diese versetzte man langsam unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser mit einem Gemisch von 28 g Hydroxyester I, 36 g Pyridin (entspr. 3,5 Mol.) und 25 ml $CHCl_3$. Nach Beendigung des Eintragens rührte man 30 Min. bei Zimmertemperatur weiter und erhitze hierauf – immer unter Rühren – 1 Std. unter Rückfluss (Bad 110°). Die Aufarbeitung geschah wie bei den oben beschriebenen Versuchen. Eine erste Destillation im VIGREUX-Kolben bei 12 Torr gab: 1. 84–90° 19,5 g; 2. 100–120° 4,9 g. Die schwach trübe und sauer reagierende Fraktion 1 löste man nochmals in Äther und wusch sie mit verd. Na_2CO_3 und wenig Wasser. Sie ergab bei erneuter Destillation 17,5 g Ester II vom Sdp. 84–87°/13 Torr; $n_D^{21} = 1,4474$. 1,5 g Nachlauf vom Sdp. 90–110°/12 Torr wurden verworfen.

Oxydation der ungesättigten Monocarbonsäure III zur Tricarbonsäure IV. 0,45 g Säure III vom Smp. 61–62,5° wurde mit ca. 3 ml 1-n. KOH neutralisiert (Phenolphthalein) und mit 10 ml Wasser verdünnt. Da 3-proz. $KMnO_4$ -Lösung bei 0° und sogar bei Zimmertemperatur kaum reagierte, wurde die Oxydation bei 30–40° ausgeführt. Es wurden bei dieser Temperatur allmählich 37 ml der genannten $KMnO_4$ -Lösung (entspr. ca. 4 «O») eingetragen. Dann liess man das Ganze noch 1 Std. bei der gleichen Temperatur stehen.

Man entfärbte hierauf das Gemisch durch Erwärmen am Wasserbad mit etwas Methanol. Dann wurde der Braunstein abfiltriert und mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat dampfte man auf 10 ml ein und versetzte es hierauf mit überschüssiger verd. 2-n. HCl (Kongo). Nach Sättigung mit Ammoniumsulfat wurde die Lösung fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wusch man mit sehr wenig Wasser. Nach Trocknen und Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 0,05 g erstarrende Säure. Smp. nach viermaligem Umkristallisieren aus Äther-Cyclohexan bei ziemlich schnellem Erhitzen 173–174,5° unter CO_2 -Entwicklung.

$C_{10}H_{16}O_8$ Ber. C 51,72 H 6,94% Gef. C 52,32 H 6,84%

Es liegt die Tricarbonsäure IV vor. Nach der Analyse enthielt das Präparat wahrscheinlich etwas von der durch CO_2 -Abspaltung gebildeten Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ (Ber. C 57,4 H 8,5%). Die erstarnte Schmelze von IV zeigt den neuen Smp. 103–104,5° (Smp. der Dicarbonsäure).

Die wässrigen Mutterlaugen der Säure IV gaben bei der Extraktion im Apparat von KUTSCHER-STEUDEL ein syrupsöses Gemisch, aus dem sich keine definierten Produkte mehr abtrennen liessen.

1, 1, 4-Trimethyl-4-hydroxymethyl-cyclohexen-(2) (V). 6,0 g LiAlH_4 (ca. 200% Überschuss) wurden in einem Dreihalskolben mit 300 ml abs. Äther verrührt und bei Zimmertemperatur allmählich – immer unter Rühren – mit einer Lösung von 21 g Ester II in 25 ml abs. Äther versetzt. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Ganze 1 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurden zur Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels und zur Hydrolyse des Komplexes 10 ml Wasser zutropft. Hierauf löste man den Niederschlag durch Zusatz von 350 ml 10-proz. H_2SO_4 . Nach Trennung der Schichten wurde die Ätherlösung mit Wasser, dann etwas Na_2CO_3 und nochmals Wasser gewaschen. Das nach Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Äthers gewonnene Produkt gab bei der Destillation im VIGREUX-Kolben: 1. 67–88°/12 Torr 0,5 g; 2. 88–91° 14,9 g (90%) Alkohol V; 3. 91–105° 0,45 g Alkohol V, etwas Diol enthaltend; 4. Rückstand, erstarrend, 0,1 g = Diol.

Mittelfraktion von 2: Sdp. 89–90°/12 Torr; $d_4^{22} = 0,9017$; $n_D^{22} = 1,4664$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ $\overline{\Gamma}$ 47,24; gef. 47,40.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,59 H 11,88%

Allophanat, nach Umkristallisieren aus Cyclohexan-Essigester und darauf aus wässrigem Methanol, Smp. 124–125°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 59,88 H 8,39% Gef. C 60,08 H 8,29%

1, 1, 4-Trimethyl-4-formyl-cyclohexen-(2) (VI). – a) Nach LAUCHENAUER & SCHINZ⁶⁾. In einem VIGREUX-Kolben von 10 ml Inhalt mit 8 cm langer isolierter Kolonne wurden 2,2 g Alkohol V mit 1,0 g frisch destilliertem Al-Isopropylat bei 12 Torr langsam erwärmt. Von 70° an machte sich Gasentwicklung bemerkbar. Die Temperatur wurde dann bis 100° gesteigert. Nach ca. 45 Min. war die Umsetzung beendet. Man erwärmte noch rasch auf 140°, um die letzten Reste Isopropylalkohol zu entfernen. Jetzt wurden 3,07 g Anisaldehyd (55% Überschuss) auf einmal eingetragen. Die Temperatur wurde so reguliert, dass – immer bei 12 Torr – der gebildete Aldehyd VI fortlaufend abdestillierte. Die bis 100°/12 Torr siedenden Anteile wurden darauf aus einem VIGREUX-Kolben einer fraktionierten Destillation unterworfen: 1. 60–70°/12 Torr 0,95 g (40%); 2. (70) 80–100° 0,50 g. Fraktion 1 bestand aus Aldehyd VI, der noch etwas Alkohol V enthielt.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon, nach dreimaligem Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$, Smp. 129–131°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 57,82 H 6,07% Gef. C 57,65 H 5,95%

Semicarbazon, nach dreimaligem Umkristallisieren aus $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$, Smp. 177–179°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ Ber. C 63,12 H 9,15% Gef. C 63,07 H 9,07%

b) Nach WEYGAND⁷⁾. – Säurechlorid VII. 14 g Säure III vom Smp. 61–62,5° wurden bei 80° tropfenweise mit 14 g SOCl_2 (40% Überschuss) versetzt und darauf das Ganze bis zum Aufhören der Gasentwicklung am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in einen VIGREUX-Kolben umgegossen. Nachdem das überschüssige SOCl_2 abgesaugt war, siedete das Säurechlorid VII bei 84°/12 Torr. Ausbeute 15 g (97%).

Methylanilid VIII. Ein Gemisch von 7,25 g Säurechlorid VII, 3,3 g abs. Pyridin (entspr. 1 Mol) und 7 ml abs. Benzol versetzte man allmählich unter Wasserkühlung mit 6,3 g Methylanilin in 5 ml abs. Benzol. Es fiel salzsaures Pyridin aus. Hierauf wurde das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt (Bad 120°), wobei der Niederschlag wieder in Lösung ging. Das erkaltete Gemisch wurde mit viel Äther und Wasser geschüttelt und die abgehobene Ätherschicht abwechselungsweise mit verd. HCl und Wasser gewaschen, bis die abgelassenen Wässer auf Zusatz von NaOH keine Fällung mehr ergaben. Hierauf schüttelte man die Ätherlösung 5 Min. kräftig mit verd. NaOH zur Zerstörung überschüssigen Säurechlorids. Beim Ansäuern der NaOH wurde nur eine Spur Säure gefällt. Die Ätherlösung wurde dann getrocknet und die Lösungsmittel Äther und Benzol abdestilliert. Den Rückstand destillierte man im Hochvakuum aus einem CLAISEN-Kolben. Man erhielt 9,7 g (97%) Methylanilid VIII, Sdp. 125–128°/0,3 Torr; viskose Flüssigkeit. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 126°/0,3 Torr wurde analysiert.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}$ Ber. C 79,33 H 9,01 N 5,44% Gef. C 79,13 H 8,83 N 5,62%

Die zweite Hälfte Chlorid VII wurde auf die gleiche Weise verarbeitet.

Reduktion von VIII. Zur Ermittlung der besten Bedingungen wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Es zeigte sich, dass bei Anwendung von zu viel Reduktionsmittel, sowie beim Kochen der Ätherlösung oder sogar schon bei zu langer Behandlung bei Zimmertemperatur die Reduktion zu weit geht und neben Aldehyd VI wechselnde Mengen Alkohol V gibt. Folgende Arbeitsweise erwies sich als vorteilhaft:

1,5 g Methylanilin VIII in 15 ml abs. Äther wurden in einer gewöhnlichen Flüssigkeitsflasche mit 0,075 g in 30 ml abs. Äther suspendiertem LiAlH_4 -Pulver (entspr. $\frac{1}{3}$ Mol.) portionsweise versetzt. Die Flasche wurde hierauf mit einem Steigrohr (Verschluss mit CaCl_2 -Rohr) versehen und 7 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierauf wurde die Ätherlösung mit eisgekühlter verd. HCl durchgeschüttelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Aus der getrockneten Ätherlösung gewann man nach Entfernung des Lösungsmittels (Kolonnen) bei der Destillation im Vakuum: 1. 66–68°/12 Torr 0,45 g (50%) Aldehyd VI; 2. 125–135°/0,1 Torr 0,65 g, gelbe dicke Flüssigkeit; 3. Spur Rückstand. Eine Mittelfraktion von 1 zeigte: Sdp. 66–67°/12 Torr; $d_4^{21} = 0,8943$; $n_D^{21} = 1,4559$; M_D ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ $\sqrt{1}$ 45,72; gef. 46,22.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 78,89 H 10,65% Gef. C 78,85 H 10,65%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon war nach Smp. 129–131° und Mischprobe identisch mit demjenigen aus dem nach Methode a) hergestellten Aldehyd.

Fraktion 2 wurde nochmals mit LiAlH_4 behandelt. Dabei wurde aber kein Aldehyd mehr erhalten.

1, 1, 4-Trimethyl-4-[buten-(4¹)-on-(4³)]-yl-cyclohexen-(2) (IX). – 0,14 g NaH wurde in 20 ml wasserfreies Aceton eingetragen. Es bildete sich ein weisser flockiger Niederschlag von Enolat und die Lösung färbte sich ziegelrot. Hierauf versetzte man mit einer Lösung von 3,45 g Aldehyd VI in 8 ml Aceton, verdrängte die Luft mit N_2 und schüttelte das Ganze während 46 Std. Man entfernte dann das Aceton durch Absaugen und schüttelte den Rückstand mit Wasser und Äther durch. Die Ätherlösung wusch man nacheinander mit HCl , H_2O , Na_2CO_3 , H_2O . Das aus der getrockneten Ätherlösung gewonnene Produkt gab bei der Destillation im VIGREUX-Kolben: 1. (75) 85–97°/12 Torr 0,60 g, regenerierter Aldehyd und wenig Isophoron; 2. 97–110°/12 Torr 0,58 g, Zwischenfraktion; 3. 60–70°/0,3 Torr 0,25 g, Zwischenfraktion, enthält bereits Kondensationsprodukt; 4. 70–82°/0,3 Torr, Hauptmenge 73° 2,10 g, Kondensationsprodukt IX; 5. (81) 85–130°/0,3 Torr, Hauptmenge 105–130° 0,65 g, Nachlauf; 6. Rückstand, Harz 0,3 g.

Die vereinigten Fraktionen 3 und 4 (2,35 g) wurden mit 3,30 g Reagens P von GIRARD & SANDULESCO in 24 ml eines Gemisches von Methanol und 10% Eisessig 1 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung goss man langsam unter Rühren auf 160 g zerstoßenes Eis, das 90% der zur Neutralisation der Essigsäure nötigen Menge 2-n. NaOH (33 ml) enthielt. Durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther isolierte man 0,22 g nicht in Reaktion getretene Teile. Die wässrige Schicht wurde mit HCl 1:2 angesäuert (Kongo). Nach 15 Min. langem Stehenlassen nahm man das freigesetzte Keton in Äther auf. Die Ätherlösung wusch man mit H_2O , Na_2CO_3 , H_2O . Das auf diese Weise gereinigte Produkt ergab bei der Destillation: 1. 71–74°/0,3 Torr 0,15 g; 2. 74–79°/0,3 Torr, Hauptmenge 78° 1,71 g (40%); 3. Rückstand Spur Harz.

Zur Analyse wurde Fraktion 2 nochmals destilliert und eine Mittelfraktion abgetrennt: Sdp. 60°/0,1 Torr; $d_4^{21} = 0,9104$; $n_D^{21} = 1,4872$; M_D ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ $\sqrt{2}$ 59,11; gef. 60,77; $EM_D = +1,66$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 81,27 H 10,48% Gef. C 81,16 H 10,45%

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

Phenylsemicarbazon: Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus CHCl_3 - CH_3OH , 157–158°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ Ber. C 73,81 H 8,36% Gef. C 73,70 H 8,42%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus CHCl_3 - CH_3OH 134,5–135,5°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 61,27 H 6,48% Gef. C 61,20 H 6,40%

Dihydroketon X. 1,67 g Keton IX, aus einem zweiten Kondensationsansatz gewonnen und ebenfalls über die GIRARD-Verbindung gereinigt, wurden in ca. 15 ml Feinsprit in Gegenwart von RANEY-Nickel (aus 0,6 g 64-proz. Ni-Al-Legierung) mit H₂ geschüttelt. In 2 Std. wurden 220 ml, entspr. 1 Mol (20°, 720 Torr) aufgenommen, dann stand die Hydrierung still. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol über eine Kolonne abdestilliert. Die Dihydro-Verbindung X siedete bei 77–79°/0,4 Torr. Sie zeigte Zedernholzgeruch.

Semicarbazon: Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus CH₃OH 147–148°.

C₁₄H₂₅ON₃ Ber. C 66,89 H 10,03% Gef. C 66,95 H 9,91%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus CHCl₃-CH₃OH 77–79°.

C₁₉H₂₆O₄N₄ Ber. C 60,94 H 7,00% Gef. C 60,97 H 6,99%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. MANSER) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von den Herren G. NAVILLE und K. FLEURY in alkoholischer Lösung mit einem BECKMAN-Apparat, die IR.-Spektren von Herrn R. DOHNER und Fräulein V. KLOPFSTEIN mit einem Spektrophotometer, double beam, Modell A 21, von PERKIN-ELMER, aufgenommen.

SUMMARY

1,1,4-Trimethyl-4-carbethoxy-cyclohexan-3-ol, by loss of water in alkaline medium, gave 1,1,4-trimethyl-4-carbethoxy-cyclohex-2-ene which has been converted into the corresponding aldehyde. This latter compound, on condensation with acetone, gave 1,1,4-trimethyl-4-(4¹-buten-4³-on)-yl-cyclohex-2-ene, a further isomer of α -ionone, with both the isolated methyl group and the butenone side chain in position 4 of the ring.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

185. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene

125. Mitteilung¹⁾

Cyclisation von 3,6,10-Trimethyl- 3-carbohydroxy-undecatrien-(1,5,9)

von L. Re²⁾ und H. Schinz

(13. VIII. 58)

Das Aufbauprinzip des in unserer vorletzten Mitteilung beschriebenen 3,6-Dimethyl-3-carbohydroxy-heptadien-(1,5)³⁾ wurde auch auf die Sesquiterpenreihe übertragen. Zweck dieser Untersuchung war zu prüfen, ob sich eine so beschaffene Sesquiterpensäure unter dem Einfluss cyclisierender Agentien gleich verhalte wie die Farnesylsäure⁴⁾ und die «Sesquilandulylsäure»⁵⁾, d. h. ob sie ebenfalls in einer einzigen Reaktion in ein bicyclisches Isomeres bzw. dessen Hydrat übergehe.

¹⁾ 124. Mitt. Helv. **41**, 1492 (1958).

²⁾ Diss. ETH, Zürich, in Vorbereitung.

³⁾ L. RE & H. SCHINZ, Helv. **41**, 1695 (1958).

⁴⁾ A. CALIEZI & H. SCHINZ, Helv. **32**, 2556 (1949).

⁵⁾ L. COLOMBI & H. SCHINZ, Helv. **35**, 1066 (1952); W. KUHN & H. SCHINZ, Helv. **35**, 2395 (1952).