

## SUMMARY

The substitution of approx. 1 to 4 mol-% silicon dioxide by germanium dioxide in some known electrode glasses seems to improve the workability of these glasses without change in pH response in the medium pH range. The alkali-error may be slightly increased.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 221. Über eine neue Bildungsweise des Troponsystems

Vorläufige Mitteilung

von J. Schreiber, M. Pesaro, W. Leimgruber und A. Eschenmoser

(13. IX. 58)

Im Rahmen synthetischer Versuche in der Colchicinreihe haben wir uns mit dem Problem der Auffindung neuer präparativer Bildungsmöglichkeiten des Tropon- bzw. Tropolon-Ringsystems befasst. Ein in diesem Zusammenhang erzieltetes Ergebnis möchten wir im folgenden kurz mitteilen<sup>1)</sup>.

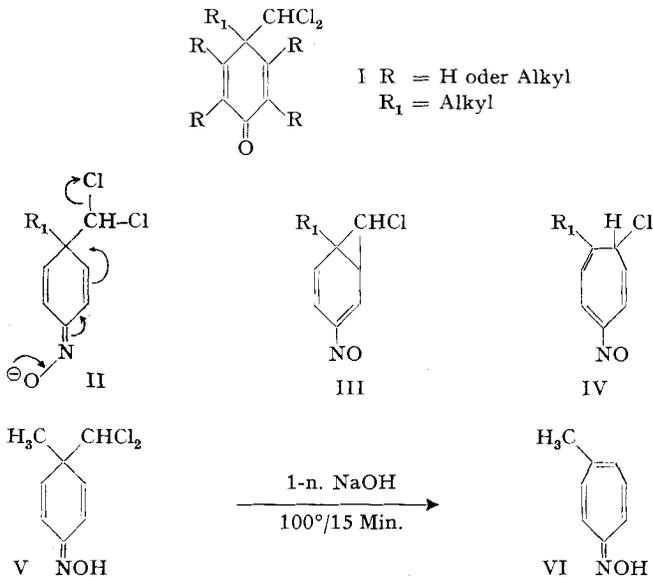
Wie bereits vor mehreren Jahrzehnten von VON AUWERS und Mitarbeitern in einer Serie von grundlegenden Arbeiten<sup>2)</sup> festgestellt worden war, fallen bei REIMER-TIEMANN'schen Aldehydsynthesen an p-alkylierten Phenolen verschiedentlich Dichlormethyl-cyclohexadienone des Typus I als Nebenprodukte an. Wenn auch die Ausbeuten im allgemeinen mässig oder gar gering sind, stellen dadurch doch verschiedene Vertreter dieser Substanzklasse relativ leicht zugängliche Verbindungen dar<sup>3)</sup>. Die Möglichkeit einer direkten Überführung solcher Dienone in Derivate des Cycloheptatrienons scheint nun insofern sehr nahe zu liegen, als ein derartiger Übergang formal nichts weiter als

<sup>1)</sup> Betreffend einer Übersicht über die bisher zur Verfügung stehenden Synthesen des Tropon-, bzw. Tropolonsystems vgl. P. L. PAUSON, Tropones and Tropolones, in Chem. Reviews **55**, 9 (1955), T. NOZOE, Natural Tropolones and Some Related Troponoids, in ZECHMEISTER's «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe» **13**, 232 (1956) sowie folgende, später erschienene Arbeiten: J. MEINWALD, S. L. EMERMAN, N. C. YANG & G. BÜCHI, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4401 (1955); E. E. VAN TAMELEN & G. T. HILDAHL, *ibid.* **78**, 4405 (1956); E. E. VAN TAMELEN, P. BARTH & F. LORNITZO, *ibid.* **78**, 5442 (1956); G. O. SCHENK, B. BRÄHLER & M. CZIESLA, Angew. Chemie **68**, 247 (1956); P. D. GARDNER, L. R. RAND & G. R. HAYNES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3425 (1956); NELSON J. LEONARD, L. MILLER & J. W. BERRY, *ibid.* **79**, 1482 (1957); J. MEINWALD & O. L. CHAPMAN, *ibid.* **80**, 633 (1958); J. J. DRYSDALE, W. W. GILBERT, H. K. SINCLAIR & W. H. SHARKEY, *ibid.* **80**, 3672 (1958).

<sup>2)</sup> a) K. VON AUWERS, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2976 (1884); b) K. VON AUWERS & F. WINTERNITZ, *ibid.* **35**, 465 (1902); c) K. VON AUWERS & G. KEIL, *ibid.* **35**, 4207 (1902) und nachfolgende Arbeiten; d) K. VON AUWERS, *ibid.* **49**, 2389, 2409 (1916).

<sup>3)</sup> Vgl. u. a. R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1208 (1940); E. WENKERT & T. E. STEVENS, *ibid.* **78**, 5627 (1956).

eine einfache, z. B. durch solvolytische Dissoziation eines Chlorsubstituenten auszulösende Ringerweiterung erfordern würde. Schon die Tatsache jedoch, dass diese Dienone unter den drastischen alkalischen Bedingungen der REIMER-TIEMANN'schen Reaktion entstehen, deutet auf deren weitgehende Beständigkeit hinsichtlich einer solchen Umlagerung hin<sup>4)</sup>. Dies erscheint bei näherer Betrachtung der hierfür möglich erscheinenden Reaktionsmechanismen einigermaßen plausibel; so zum Beispiel kann infolge des konjugativen Einflusses der Carbonylgruppe kaum erwartet werden, dass die in Frage stehende Solvolyse unter Beteiligung einer der beiden Doppelbindungen erfolgen und zur Schliessung eines Dreirings führen würde, wie dies von anderen homoallylischen Systemen mehrfach bekannt ist. Eine diesbezüglich grundlegend veränderte Situation ist nun aber u. a. in den Oximen solcher Dienone voraussehen: in alkalischem Reaktionsmedium wären in ihnen die formalen Voraussetzungen für eine interne Substitution im Sinne des Formelbildes II bestens erfüllt, und bei den zu erwartenden primären Reaktionsprodukten III bzw. deren Valenztautomeren IV, bestünde die offensichtliche Möglichkeit eines leichten Überganges in entsprechend substituierte Troponoxime.



Wir haben die eben angedeutete Reaktionsmöglichkeit am Beispiel des aus p-Kresol leicht zugänglichen Oxims V<sup>2d)</sup> des 1-Dichlormethyl-1-methyl-2,5-cyclohexadien-4-ons<sup>2b)</sup> experimentell überprüft. Beim Erwärmen einer Lösung dieser Verbindung in 1-n. Natronlauge auf 100° liessen sich nach kurzer Zeit in der sich zusehens braunrot färbenden Reaktionslösung Chlor-Ionen nachweisen, und die in kurzen Zeitabständen vorgenommene UV.-spektroskopische Verfolgung der Reaktion liess ein sukzessives Verschwinden der Oxim-Ab-

<sup>4)</sup> Vgl. insbesondere 2b) und 2c).

sorptionsbande bei 284  $m\mu$  und das gleichzeitige Auftreten zweier neuer Maxima in der Gegend von 215  $m\mu$  und 310  $m\mu$  erkennen, wobei die maximale, in der Folge praktisch unverändert gebliebene Extinktion der beiden letzteren Banden bereits nach 15 Min. erreicht war. Aus präparativen Ansätzen dieser Reaktion resultierte ein Gemisch, aus welchem durch chromatographische Auftrennung an Silicagel in Ausbeuten von 20–25% das 4-Methyltroponoxim (VI) als bisher einziges definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als auf Grund des eingangs angedeuteten, hypothetischen Reaktionsverlaufs ein durch Hydrolyse des 4-Methyl-5-chlor-troponoxims sich ableitendes Reaktionsprodukt erwartet worden war.

Das in der uns zugänglichen Literatur bisher nicht beschriebene 4-Methyltroponoxim wurde in Form tiefroter Kristalle vom Smp. 64–66° bzw. 133 bis 134°<sup>5)</sup> erhalten und durch die Herstellung zweier kristallisierter Derivate (Pikrat:  $C_{14}H_{12}O_8N_4$ , Smp. 160°; Pikrolonat:  $C_{18}H_{17}O_6N_5$ , Smp. 182°) charakterisiert. Die Verbindung zeigt eine intensiv grünschwärze Färbung mit Ferri-chlorid, sie bleibt unverändert beim Erhitzen in alkalischer Lösung und ihr UV.-Spektrum entspricht den von NOZOE *et al.*<sup>6)</sup> über das 2-Phenyltroponoxim publizierten Daten (UV.- und IR.-Spektrum vgl. exp. Teil). Zwecks Konstitutionsbeweis haben wir nach den Angaben von AKROYD, HAWORTH & JEFFERIES<sup>7)</sup> durch Reduktion von 2-Methoxy-6-methyltropon (« $\beta$ -Methyl-tropolon-methyläther A») mit  $LiAlH_4$  das 4-Methyltropon hergestellt und dieses durch Umsetzung mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Pyridin<sup>6)</sup> ins Oxim übergeführt: dieses Oxim erwies sich mit dem Reaktionsprodukt aus V als identisch. Im übrigen erhielt man bei der katalytischen Hydrierung des letzteren mit Platinkatalysator in Eisessig (Wasserstoffaufnahme 4,4 Mol.) nach Abtrennung basischer Anteile ein Neutralprodukt, dessen Oxydation mit Chromsäure zu 4-Methylcycloheptanon führte, das man als Semicarbazon<sup>7)</sup> und 2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>8)</sup> isolierte und identifizierte.

Wir hoffen, auf einige der im Zusammenhang mit der hier mitgeteilten Troponoxim-Synthese noch offen stehenden Fragen in einer späteren Mitteilung zurückkommen zu können. Im Hinblick auf eine mögliche Ausbeute-steigerung erscheint vorab eine genauere Abklärung der einzelnen Reaktionsstufen, im besonderen des im Laufe der Umlagerung notwendigerweise auf-

<sup>5)</sup> Für 4-Methyltroponoxim ist die Existenz von zwei stereoisomeren, in sterischer Hinsicht gleichwertigen Formen in Betracht zu ziehen, wobei indessen anzunehmen ist, dass deren gegenseitige Umwandlung leichter erfolgen wird als bei normalen Oximen. Ohne bezüglich dieser Frage besondere Versuche angestellt zu haben, nehmen wir vorläufig an, dass es sich in den beiden verschieden schmelzenden Formen des Oxims um diese Stereoisomeren, oder möglicherweise um unterschiedliche Gemische derselben handelt (vgl. exp. Teil).

<sup>6)</sup> T. NOZOE, T. MUKAY, J. MINEGISHI & T. FUJISAWA, Science Reports Tôhoku University **37**, 388 (1954).

<sup>7)</sup> PH. AKROYD, R. D. HAWORTH & PH. R. JEFFERIES, J. chem. Soc. **1954**, 286.

<sup>8)</sup> D. W. ADAMSON & J. KENNER, J. chem. Soc. **1939**, 181.

tretenden Reduktionsvorganges als wünschenswert; des weiteren wird auch die Frage nach der Übertragbarkeit der Reaktion auf höher substituierte Dichlormethyl-cyclohexadienone geprüft werden müssen. Vorläufig ist – da Troponoxime sich zu den entsprechenden Troponen hydrolysieren<sup>6)</sup> und diese sich in Tropolone überführen<sup>9)</sup> lassen – durch das präparative Ergebnis der vorliegenden Arbeit ein neuer Weg in die Tropon- bzw. Tropolonreihe angedeutet. Gewichtiger scheint uns allerdings der Gesichtspunkt zu sein, dass die Troponoxime auf Grund ihrer im Gegensatz zu den Troponen hohen Alkali-beständigkeit ganz allgemein als potentielle Zwischenprodukte von Tropon-synthesen Interesse beanspruchen und in diesem Sinne geeignet sind, die Erschliessung neuer Bildungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse anzudeuten.

### Experimenteller Teil<sup>10)</sup>

*1-Dichlormethyl-1-methyl-2,5-cyclohexadien-4-on-oxim (V)*<sup>2d)</sup>. 10 g 1-Dichlormethyl-1-methyl-2,5-cyclohexadien-4-on<sup>2b)</sup> (Smp. 57°) und 10 g Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 100 ml Äthanol und 50 ml Pyridin gelöst und 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf entfernte man das Lösungsmittel, nahm den Rückstand in Äther auf, wusch dreimal mit Wasser und extrahierte dann das Oxim durch sechsmaliges Ausschütteln mit 2-n. Natronlauge. Nach Neutralisation der alkalischen Lösung wurde das Oxim in Äther aufgenommen und wie üblich isoliert: 10,0 g vom Smp. 63–65° (Lit.<sup>2d)</sup> 65°);  $\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,2$ ), Schulter bei 272  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,0$ ) (in Äthanol);  $\lambda_{\max} = 284 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,3$ ) (in 1-n. NaOH).

*4-Methyltroponoxim (VI; aus V)*. 2,00 g des Oxims V wurden in 80 ml 1-n. Natronlauge 15 Min. unter Stickstoff unter Rückfluss gekocht. Die nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure auf pH 7 gebrachte, braunschwarze Lösung extrahierte man fünfmal mit je ca. 100 ml Methylenchlorid, wusch die vereinigten organischen Lösungen nach Zugabe von Äther dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknete mit Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieben 0,875 g eines braunroten Öls, welches man an einer mit 52 g Silicagel (15% Wasser enthaltend) beschickten Säule chromatographierte. Das Lösungsmittelgemisch Benzol-Äther (6:1) eluierte – von den Vor- und Nachfraktionen ziemlich scharf abgetrennt – 340 mg (26%) eines roten Öls. Die Untersuchung früherer Ansätze hatte gezeigt, dass in dieser Fraktion das 4-Methyltroponoxim weitgehend rein anfällt; im vorliegenden Ansatz wurde die gesamte Fraktion auf die weiter unten beschriebene Weise ins Pikrat übergeführt: 688 mg Pikrat aus Benzol kristallisiert vom Smp. 157–159° (19,5% bezogen auf V).

In einem anderen, analog durchgeführten Ansatz kristallisierte man direkt die Oximfraktion aus Cyclohexan-Petroläther: nach dreimaligem Umkristallisieren rote Kristalle vom Smp. 64–66°; intensiv grünschwarze Färbung mit methanolischer Ferrichloridlösung; UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 224 \text{ m}\mu$  (4,2) und 303  $\text{m}\mu$  (4,1); Schultern bei 243  $\text{m}\mu$  (4,1), 312  $\text{m}\mu$  (4,0), 333  $\text{m}\mu$  (3,7), 362  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 700$ ) und 392  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 640$ ) (in Äthanol); IR.-Spektrum: 3610  $\text{cm}^{-1}$  (m, scharf); breite Bande zwischen 3400 und 2400  $\text{cm}^{-1}$  mit Maxima bei 3250 (s), 3140 (s), 3000 (s) und 2920 (s)  $\text{cm}^{-1}$ , sowie mit Schultern bei 2840 (s) und 2550 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; 1648 (w), 1610 (m, Schulter), 1587 (s), 1565 (s, Schul-

<sup>9)</sup> Vgl. P. L. PAUSON *l. c.*<sup>1)</sup> und T. NOZOE, *l. c.*<sup>1)</sup>; T. NOZOE, T. MUKAI, K. TAKASE & T. NAGASE, Proc. Japan Academy **28**, 477 (1952); T. NOZOE *et al.*, *l. c.*<sup>6)</sup>; W. VON E. DÖERING & L. H. KNOX, Abstracts of American Chemical Society Symposium, June 1953, p. 1.

<sup>10)</sup> Mitbearbeitet von P. NÄGELI, Diplomarbeit ETH, 1958. – Die Smp. sind korrigiert und im offenen Röhrchen bestimmt. Die IR.-Spektren wurden auf einem PERKIN-ELMER-A-21-Apparat mit NaCl-Prisma, und die UV.-Spektren auf einem BECKMAN-Spektrophotometer Modell DK 1 aufgenommen; die Analysen wurden in unserer mikrobiologischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

ter), 1550 (w, Schulter), 1468 (m, Schulter), 1457 (m), 1447 (m, Schulter), 1385 (m), 1340 (w), 1305 (w), 1170 (w), 1070 (m), 1035 (w), 985 (s), 940 (s), 905 (m), 880 (w) und 810 (m)  $\text{cm}^{-1}$  (in 5-proz. Chloroformlösung).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$	Ber. C 71,09	H 6,71	N 10,36%
	Gef. „ 71,15	„ 6,72	„ 10,33%

*Pikrat von VI*: 11 mg des Oxims in wenig Benzol gelöst und mit einer gesättigten benzolischen Lösung von 45 mg Pikrinsäure versetzt: 27 mg gelbe Nadeln vom Smp. 158–159°; aus Benzol unter Zusatz von wenig Pikrinsäure zweimal umkristallisiert: 20 mg konstant bei 160–161° schmelzende Nadeln.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$	Ber. C 46,16	H 3,32	N 15,38%
	Gef. „ 46,02	„ 3,45	„ 15,37%

*Pikrolonal von VI*: 7 mg des Oxims (Smp. 64°) in wenig Äthanol gelöst und mit heisser wässriger Pikrolonsäurelösung versetzt: gelborange Nadeln vom Smp. 182° (unverändert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_5$	Ber. C 54,13	H 4,29	N 17,54%
	Gef. „ 53,90	„ 4,25	„ 17,54%

*Höher schmelzende Modifikation von VI*. Bei langsamem Sublimieren der bei 64° schmelzenden Oximkristalle bei 45°/0,01 Torr oder bei sehr langsamer Kristallisation aus Cyclohexan erhielt man tiefrote, über 120° schmelzende Nadeln, deren Spitzenfraktion nach zweimaligem, langsamen Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 133–134° schmolz.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ (Smp. 133°)	Gef. C 71,02	H 6,74%	N 10,33%
---	--------------	---------	----------

UV.-Spektrum: nicht unterscheidbar von jenem der bei 64° schmelzenden Probe (in Äthanol). Das IR.-Spektrum (in 5-proz. Chloroformlösung) zeigt gegenüber jenem der bei 64° schmelzenden Substanz folgende Unterschiede: keine Schulter bei 1610  $\text{cm}^{-1}$ ; Bande bei 1465 (m) mit Schulter bei 1450 (m)  $\text{cm}^{-1}$  anstelle der Banden 1468/1457/1447  $\text{cm}^{-1}$ ; zusätzliche Bande bei 1215 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Diese hochschmelzende Form ergab bei der Umsetzung mit benzolischer Pikrinsäurelösung auf Anrieb ein nach Smp. und Misch-Smp. mit jenem der tiefschmelzenden Form völlig identisches Pikrat. Bei raschem Kristallisieren der hochschmelzenden Form aus Cyclohexan-Petroläther resultierten Kristalle, die bei 76–79° schmolzen.

Das 4-Methyl-troponoxim-pikrat liess sich durch Perkolation einer Lösung in Chloroform-Methanol (6:1) durch eine Alox-Säule (Akt. II) quantitativ spalten; dabei resultierte vorerst wiederum ein rotes Öl, das bei der Kristallisation aus Cyclohexan-Petroläther die bei 64° schmelzende Form lieferte. Stabilität von 4-Methyltroponoxim gegenüber Alkali: nach einstündigem Kochen einer Probe unter Stickstoff in 1-n. wässriger Natronlauge wurde das Oxim quantitativ und unverändert zurückgewonnen (UV.-spektroskopische Bestimmung).

Die bei der chromatographischen Auftrennung des bei der Alkalibehandlung von V anfallenden Reaktionsgemisches erhaltenen, nicht kristallisierten Vor- und Nachfraktionen schienen auf Grund der UV.-spektroskopischen Kontrolle keine troponoiden Komponenten zu enthalten und wurden deshalb bisher noch nicht näher untersucht. In orientierenden Versuchen wurde auch festgestellt, dass weder durch Änderung der zur Umlagerung verwendeten Alkalikonzentration, noch durch eine solche der Reaktionsdauer eine Erhöhung der Ausbeute an VI zu erreichen ist.

*Katalytische Hydrierung von VI*. 308 mg 4-Methyltroponoxim (Smp. 64°, aus V) wurden in 7 ml Eisessig in Gegenwart von Platinkatalysator (hergestellt durch Vorhydrierung von 100 mg  $\text{PtO}_2$ ) bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 3,5 Std. stand die Reaktion still, nachdem 250 ml (4,4 Mol.) Wasserstoff aufgenommen worden waren. Nach Entfernung des Katalysators wurde die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes zwecks Entfernung der basischen Anteile dreimal mit verd. Salzsäure gewaschen und das hierauf gewonnene neutrale Öl (114 mg) in Aceton tropfenweise bis zur bleibenden Orange-Färbung mit 8-n. Chromsäure-Schwefelsäure versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 97 mg (33%) eines farblosen Öls.

*Semicarbazon*: Smp. 154°; dreimal umkristallisiert aus Essigester; Misch-Smp. mit authentischem Semicarbazon von 4-Methylcycloheptanon<sup>11)</sup> ohne Depression.

$C_9H_{17}ON_3$	Ber. C 58,98	H 9,35	N 22,93%
	Gef. „ 58,93	„ 9,21	„ 22,83%

*2,4-Dinitrophenyl-hydrazon*: gelbe Plättchen vom Smp. 133° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol; Misch-Smp. mit authentischem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 4-Methylcycloheptanon<sup>11)</sup> ohne Depression.

$C_{14}H_{18}O_4N_4$	Ber. C 54,89	H 5,92	N 18,29%
	Gef. „ 54,78	„ 5,77	„ 18,38%

Die Aufarbeitung der bei der Hydrierung von VI angefallenen basischen Anteile lieferte 70 mg eines aminartig riechenden Öls, welches nicht weiter untersucht wurde.

*4-Methyltroponoxim (VI) aus 4-Methyltropon*. 305 mg des nach AKROYD *et al.*<sup>7)</sup> durch Reduktion von 500 mg 2-Methoxy-6-methyltropon hergestellten 4-Methyltropons wurden in 2 ml Pyridin und 2,5 ml Äthanol zusammen mit 500 mg Hydroxylamin-hydrochlorid gelöst und 2 Std. auf 80° erwärmt. Hierauf entfernte man die leicht flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum, nahm den roten Rückstand in Äther auf und wusch dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung. Den nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand (300 mg tiefrotes Öl) chromatographierte man an 12 g Alox (Akt. II); Benzol-Äther (6:1) eluierte 171 mg eines roten Öls; davon wurden 125 mg auf die oben beschriebene Weise mit einer benzolischen Lösung von 400 mg Pikrinsäure umgesetzt; 313 mg Pikrat vom Smp. 159–161° nach Kristallisation aus Benzol; Misch-Smp. mit dem aus V stammenden Pikrat ohne Depression. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Benzol unter Zusatz von wenig Pikrinsäure umkristallisiert: Smp. 160°.

$C_{14}H_{12}O_8N_4$	Ber. C 46,16	H 3,32	N 15,38%
	Gef. „ 46,22	„ 3,40	„ 15,41%

Die restlichen 46 mg obiger Chromatogrammfraktion wurden aus Cyclohexan-Petroläther kristallisiert: tiefrote Kristalle vom Smp. 63–65°; Misch-Smp. mit dem aus V stammenden, tieferschmelzenden Oxim ohne Depression. UV.-Spektrum: nicht unterscheidbar von jenem des aus V stammenden Oxims.

$C_8H_9ON$	Ber. C 71,09	H 6,71	N 10,36%
	Gef. „ 71,29	„ 6,63	„ 10,36%

Nach Sublimation bei 45°/0,01 Torr und anschließender Kristallisation aus Cyclohexan wurden Nadeln vom Smp. 122–127° erhalten, deren IR.-Spektrum (in 5-proz. Chloroformlösung) mit jenem der aus V stammenden, bei 133–134° schmelzenden Oximprobe völlig identisch war.

### Zusammenfassung

Das nach VON AUWERS *et al.* aus p-Kresol leicht zugängliche Oxim des 1-Dichlormethyl-1-methyl-2,5-cyclohexadien-4-ons bildet bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge 4-Methyltroponoxim.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>11)</sup> Erhalten nach PH. AKROYD *et al.*, *l. c.*<sup>7)</sup> durch Hydrierung von 4-Methyltropon; Smp. des Semicarbazons 155–157° (Lit.<sup>7)</sup> 158°; Smp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 134–136° (Lit.<sup>8)</sup> 135–137°).