



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 49/707
C 07 D 307/60
C 07 C 121/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 228

⑳ Gesuchsnummer: 1024/79

㉓ Inhaber:
L. Givaudan & Cie Société Anonyme,
Vernier-Genève, Patentedienst, Basel

㉔ Anmeldungsdatum: 02.02.1979

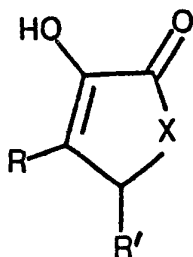
㉔ Patent erteilt: 30.05.1984

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 30.05.1984

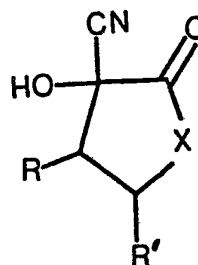
㉔ Erfinder:
Dr. Ulrich Huber, Zürich
Dr. Hans-Jakob Wild, Meilen

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von alpha-Hydroxycarbonylverbindungen.**

⑤⑦ Die Verbindungen der allgemeinen Formel



I



II

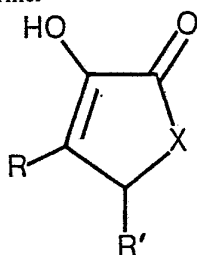
worin R Methyl oder Äthyl, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten und X für O, >CH₂, >CH-CH₃ oder >CHC₂H₅ steht, sind auf einfache Weise dadurch erhältlich, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel

worin R, R¹ und X obige Bedeutung besitzen, der Cyanhydrinspaltung unterwirft; die neuen Verbindungen der Formel II sind Mittel zur Ausführung des neuen Verfahrens.

Die Verbindungen der Formel I stellen bekannte Geschmacksstoffe und/oder Zuckerabbauprodukte dar.

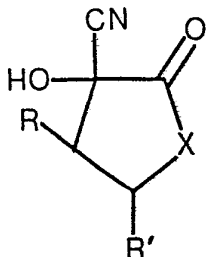
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



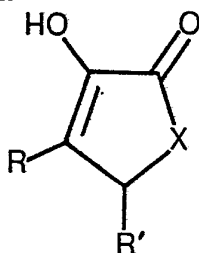
worin

R Methyl oder Äthyl, R' Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten und X für O, $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $>\text{CHC}_2\text{H}_5$ steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



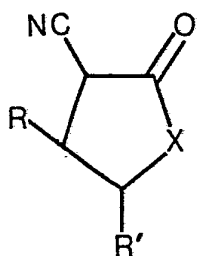
worin R, R' und X obige Bedeutung besitzen, der Cyanhydrinspaltung unterwirft.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



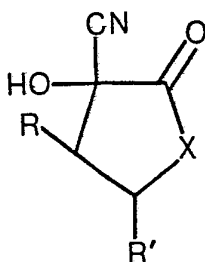
worin

R Methyl oder Äthyl, R' Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten und X für O, $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $>\text{CHC}_2\text{H}_5$ steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin

R, R' und X obige Bedeutung besitzen, zu einer Verbindung der Formel



2

worin

R, R' und X obige Bedeutung besitzen, oxidiert, und diese Verbindung der Formel II der Cyanhydrinspaltung unterwirft.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Carot als Oxidationsmittel verwendet.

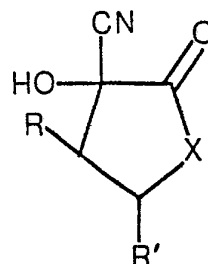
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R, R' Methyl und X $>\text{CH}_2$ darstellen.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R und R' Methyl und X Sauerstoff darstellen.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R Methyl, R' = Wasserstoff und X $>\text{CH}_2$ darstellen.

7. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R Methyl, R' = Wasserstoff und X $>\text{CHCH}_3$ darstellen.

8. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

X für O, $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $>\text{CHC}_2\text{H}_5$ steht, R

Methyl oder Äthyl und R' Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten, als Mittel zur Ausführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 oder 2.

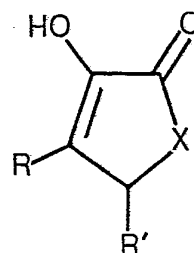
9. 2-Cyano-2-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentanon nach Anspruch 8 als Mittel zur Ausführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 oder 2.

10. 2-Cyano-2-hydroxy-3-methyl-valero- γ -lacton nach Anspruch 8 als Mittel zur Ausführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 oder 2.

11. 2-Cyano-2-hydroxy-3-methylcyclopentanon nach Anspruch 8 als Mittel zur Ausführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 oder 2.

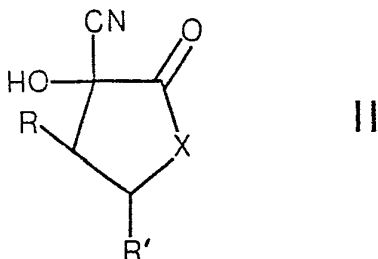
12. 2-Cyano-2-hydroxy-3,5-dimethylcyclopentanon nach Anspruch 8 als Mittel zur Ausführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 oder 2.

Die Erfindung betrifft einen neuen Zugang zu α -Hydroxycarbonylverbindungen der Formel



worin R Methyl oder Äthyl und R' Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten und X für O, $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $>\text{CHC}_2\text{H}_5$ steht.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R, R' und X obige Bedeutung besitzen, der Cyanhydrinspaltung unterwirft.

Die Cyanhydrinspaltung kann thermisch, säuren- oder basenkatalysiert durchgeführt werden.

Im Falle der thermischen Durchführung erhitzt man die Verbindung der Formel II zweckmässigerweise auf Temperaturen von ca. 50 bis 400 °C, insbesondere auf ca. 80–250 °C.

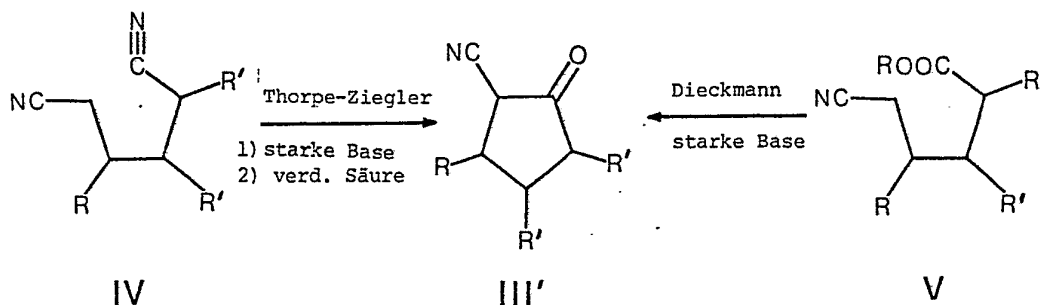
Im Falle der säurenkatalysierten Cyanhydrinspaltung versetzt man die Verbindung der Formel II, zweckmässigerweise mit katalytischen Mengen, z. B. mit $1/1000$ – $1/10$ Äquivalenten, oder aber auch mit grösseren, z. B. molaren Mengen einer Säure. Wesentlich ist bloss, dass der pH-Wert des Reaktionsgemisches unter 7 liegt.

Die Natur der Säure ist nicht kritisch. Als Säuren kommen anorganische Säuren, z. B. H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , oder organische Säuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, oder saure Ionentauscher, z. B. Amberlite JRC 50 usw., in Frage.

Im Falle der basenkatalysierten Cyanhydrinspaltung versetzt man die Verbindung der Formel II zweckmässigerweise mit katalytischen Mengen, z. B. mit $1/1000$ – $1/10$ Äquivalenten, oder aber auch mit grösseren, z. B. molaren Mengen einer Base. Wesentlich ist bloss, dass der pH-Wert des Reaktionsgemisches über 7 liegt.

Die Natur der Base ist nicht kritisch. Als Basen kommen z. B. in Frage: anorganische Basen wie Alkalimetallhydroxyde, z. B. $NaOH$, Erdalkalimetallhydroxyde, z. B. $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, Alkalimetallcarbonate, z. B. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Alkalimetallbicarbonate wie $NaHCO_3$, Ammoniak, andere basische Salze wie Na_3PO_4 , K_2HPO_4 , Borax, basische Puffersysteme wie z. B. $NaHCO_3/Na_2CO_3$, K_2HPO_4/K_3PO_4 usw., organische Basen wie Amine, z. B. Triäthylamin, Pyridin, Morpholin usw., Salze organischer Säuren mit starken Basen, wie Natriumacetat, -formiat, -oxalat, -citrat-, -lactat, oder basische Ionentauscher, z. B. Amberlite JRA 400, Dowex 2 usw.

Die Cyanhydrinspaltung kann in der Gasphase oder in flüssiger Phase durchgeführt werden. Anwesenheit eines Lösungsmittels ist nicht erforderlich, jedoch zweckmässig.



erhalten werden.

Als weitere Methoden kommen die bekannten Methoden zur Einführung der Cyanogruppe in das entsprechende Cyclopentanonderivat in Frage, wie eine Halogenierung, z. B. Bromierung, gefolgt von einer CN^- -Substitution, H. O. House, Modern Synthetic Reactions, Benjamin Verlag,

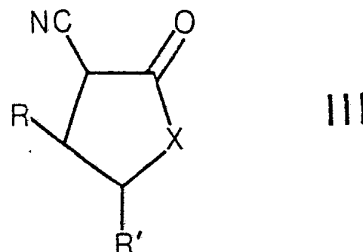
Als Reaktionstemperaturen kommen insbesondere 50–200 °C, bevorzugt ca. 100 °C in Frage.

Die Natur des Lösungsmittels ist nicht kritisch, es können polare Lösungsmittel – wie Wasser, Ammoniak, Alkohole, oder apolare Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol, Toluol, Äther, Petroläther usw., zur Verwendung gelangen.

Bevorzugte Systeme sind basische Ionentauscher in der OH^- -Form/ H_2O oder organische Säuren bzw. deren Salze, wie CH_3COOH/H_2O , Natriumoxalat/ H_2O , oder Pyridin/Toluol bei Reaktionstemperaturen von rund 100 °C.

Die Verbindungen der Formel II sind neu. Sie bilden als Mittel zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen der Formel II können vorteilhaft durch Oxydation von Verbindungen der Formel



worin R, R', R'' und X obige Bedeutung besitzen, erhalten werden.

Als Oxydationsmittel sind insbesondere Alkalimetallcaroate, z. B. $KHSO_5$, geeignet. Bevorzugt ist «Caroat»[®] ($KHSO_5$, welches $KHSO_4$ und K_2SO_4 enthält).

Das Caroat wird zweckmässigerweise in einer Menge von 1–2,5 Äquivalenten, insbesondere 1,1–1,5 Äquivalenten, verwendet.

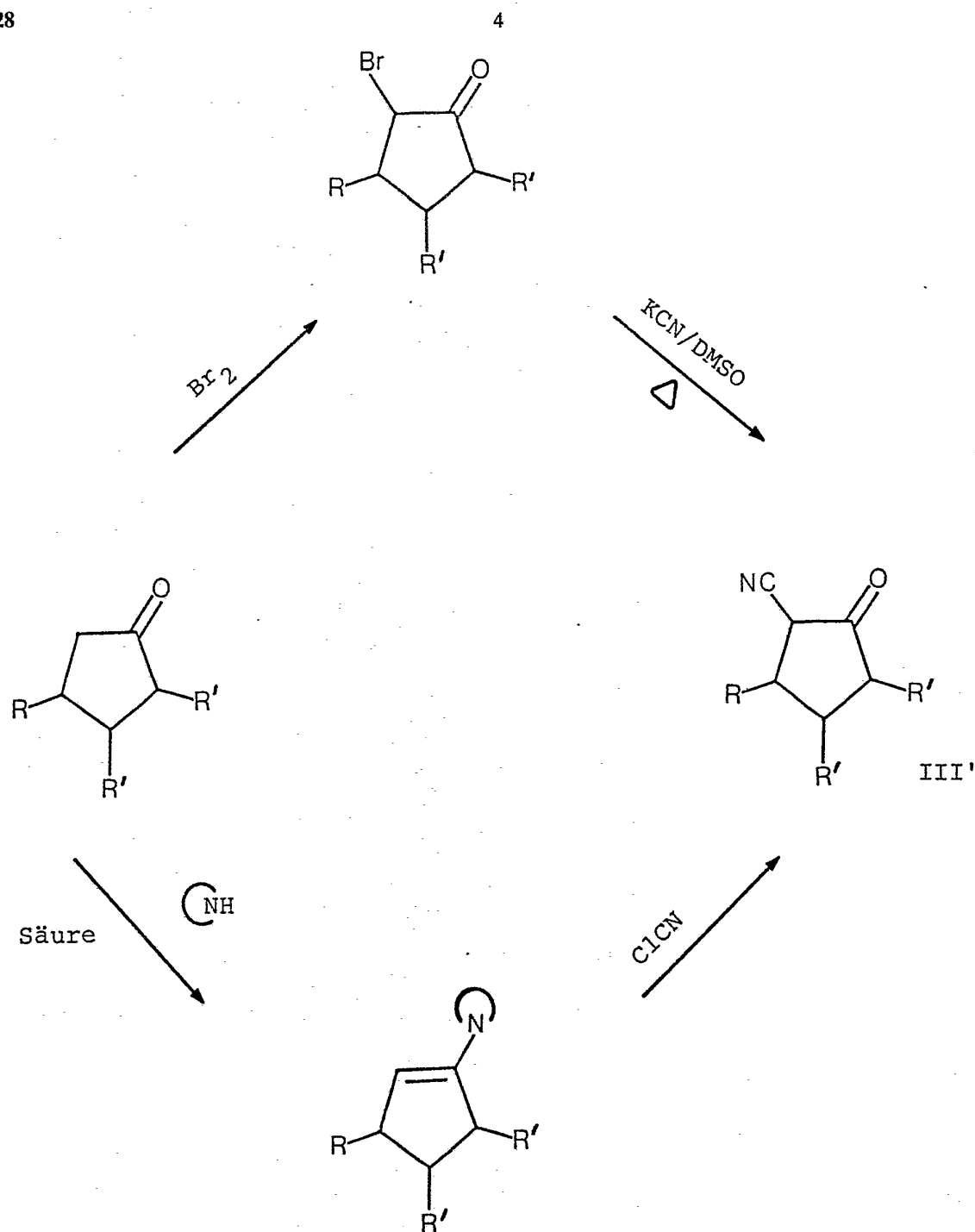
Die Oxydation wird vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkoholen, Aceton, Acetonitril, oder Gemischen solcher Lösungsmittel durchgeführt.

Der pH-Wert des Mediums beträgt zweckmässigerweise ca. 3–11, wie dies durch entsprechende Puffersysteme vom Carbonat-, Phosphat-, Citrat-, Borat-, NH_3/NH_4^+ - oder Oxalattyp in an sich bekannter Weise erzeugt werden kann.

Die Reaktionstemperatur kann beispielsweise zwischen –10 bis 60 °C, bevorzugt zwischen 0 bis 20 °C liegen.

Die Verbindungen der Formel III, worin $X \neq O$, sind ebenfalls neu. Diese Verbindungen der Formel III' können insbesondere nach der Thorpe-Ziegler-Methode (siehe z. B. The Merck Index, Encyclopedia of Chemicals and Drugs, 9th ed., 1976, O.N.R. 87, Merck and Co., Rahway, N.J.) aus einem Dinitril IV oder durch eine Dieckmann-Zyklisierung (The Merck Index, siehe oben, O.N.R. 23) eines entsprechenden Cyanoesters V gemäss:

Menlo Park (1972), 459 ff.; Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, VEB deutscher Verlag der Wissenschaften 4. Aufl. 1964, 283 oder die Einwirkung von Halogencyan auf das entsprechende Cyclopentanone oder sein Enaminderivat (siehe M. Kühne, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5400, 1969) gemäss:



Die Verbindungen der Formel I sind generell bekannt; sie stellen Geschmackstoffe und/oder Zuckerabbauprodukte dar.

Beispiel 1

Herstellung von 3,4-Dimethylcyclopent-2-en-2-olon

a) In einen Sulfierkolben werden 12 g Magnesiumspäne vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre, Rühren und Eiskühlung wird bei 0 bis 5 °C langsam ein Gemisch von 53,7 g Crotonsäurenitril, 64 g Methanol und 40 ml Toluol zuge-
 55 tropft. Darauf wird 30 Minuten bei 5 °C und 60 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt. Der dicke graue Brei wird mit 2-n Schwefelsäure neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und dreimal mit je 150 ml Toluol nachextrahiert. Die eingeengten, vereinigten organischen Phasen ergeben 20 g (38% der Theorie) 3,4-Dimethyladiponitril, Sdp. 107–109 °C/0,15 Torr.

a') In ein Reaktionsgefäß legt man 67,1 g (1 Mol) Crotonsäurenitril und 76 g (0,65 Mol) Ammoniumperchlorat vor und versetzt das Gemisch unter Kühlung auf ca. –70 °C mit ca. 260 g wasserfreiem Ammoniak. Mittels einer am Gefäßboden liegenden Quecksilberkathode und einer hängen-
 55 den Graphitanode wird während 15 Stunden bei –75 °C eine Gleichstromspannung von 15 Volt (4–5 Ampère) angelegt. Man lässt das Ammoniak verdampfen. Die dunkelbraune Lösung wird mit 700 ml Äther aufgenommen und mit 250 ml Wasser gewaschen. Die eingeengte Ätherlösung ergibt 31 g (46%) 3,4-Dimethyladiponitril, welches bei
 60 107–109 °C/0,15 Torr fraktioniert destilliert wird.

b) 5,6 g Kalium-tert.butylat werden mit 6,8 g 3,4-Dimethyladiponitril in 50 ml Toluol während 60 Minuten rückflus-
 65 siert. Die erkaltete Lösung wird mit 50 ml Wasser gewaschen und eingeengt. Man erhält 6,4 g (94% der Theorie) 2-Cyano-3,4-dimethyl-cyclopent-1-enylamin, Schmp. 92–100 °C.

IR (CHCl₃) 3500 und 3400 (NH), 2180 (CN), 1638 und 1596 (C=C);

MS: 136 (M⁺), 121 (100%), 94.

c) 2 g des obigen Produktes werden 10 Minuten mit 50 ml 2-n H₂SO₄ gerührt und anschliessend dreimal mit je 30 ml Äther extrahiert. Die getrockneten und eingeeengten Ätherphasen enthalten 1,8 g (89%) 2-Cyano-3,4-dimethylcyclopentanone, Sdp. 75–76 °C/0,05 Torr.

IR: 2250 (CN), 1750 (stark, C=O);

MS: 137 (M⁺, 100%), 122, 108, 94, 69, 68.

d) 2 g des erhaltenen Produktes werden zusammen mit 1,4 g Borax und 1,17 g NaOH in 20 ml Wasser gelöst und mit 6,4 g Caroot (Degussa) versetzt. Nach 30 Minuten wird filtriert, mit H₂SO₄ auf pH 1 angesäuert und viermal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Einengen erhält man 1,57 g (71%) eines Enantiomerengemisches von 2-Cyano-2-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentanone, n_D²⁰ = 1,5490.

IR: 3150 (OH), 2250 (sehr schwach, CN), 1710 (C=O);

MS: 139 (M⁺), 121, 112, 95, 83 (100%).

e) 1 g des oben erhaltenen Produktes wird mit 0,8 g Natriumacetat während 6 Stunden in 15 ml Wasser rückflusiert und darauf viermal mit Essigester extrahiert. Durch Einengen des Essigesters erhält man 0,578 g (70%) braune Kristalle von 3,4-Dimethylcyclopent-2-en-2-ol-1-on. Smp. 69–71 °C (Wasser).

NMR (CDCl₃): δ = 5,8 ppm Singulett, breit/1 Pr (OH); 2,8–2,5 Multiplett/2Pr (H5); 2,2–1,8 Multiplett/1Pr (H–4); 1,98 Singulett/3 Pr (CH₃ an C–4).

Dasselbe Produkt kann aus dem gemäss Beispiel 1d) erhaltenen 2-Cyano-2-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentanone hergestellt werden, indem 2 g des letzteren in 60 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung während 4 Stunden rückflusiert werden und die erkaltete Lösung viermal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert wird. Aus der eingeeengten organischen Phase erhält man 0,98 g (60% Ausbeute) des reinen (GC und DC) kristallinen Produktes. Smp. 66–68 °C. Die Umkristallisation erfolgt aus Wasser.

Beispiel 2

Herstellung von 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon

a) 10 g 2-Cyano-3-methyl-valero-γ-lacton (hergestellt gemäss Chem. Abstr. 58, 5508 b (1962)) werden zusammen mit 14 g Borax in 150 ml Wasser mit 24,5 g Caroot versetzt, gleichzeitig werden 65 ml 2-n Natronlauge zugetropft. Nach 30 Minuten wird mit 100 ml Essigester gewaschen, mit 80 ml 2-n H₂SO₄ auf pH 1 angesäuert und viermal mit 100 ml Essigester extrahiert. Der getrocknete und eingeeengte Extrakt ergibt 6,7 g (60%) eines gelben Öls von 2-Cyano-2-hydroxy-3-methyl-valero-γ-lacton (Epimerengemisch). n_D²⁰ = 1,4509.

IR: 3370 (OH); 2250 (schwach, CN); 1782 (C=O)

MS: 155 (2%, M⁺), 128 (M–HCN), 133, 96, 83 (100%).

b) 3,5 g des Lactons werden mit 2,75 g Natriumacetat während 3 Stunden in 50 ml Wasser rückflusiert. Die erkaltete Lösung wird viermal mit je 50 ml Essigsäure extrahiert und der Extrakt mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhält 1,43 g (50%) gaschromatographisch reines 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon.

NMR (CDCl₃) δ = 7,2 ppm Singulett breit/1 Pr (OH); 4,91 Quartett x Quartett (J₁ = 6,5 Hz, J₂ = 1,5 Hz)/1Pr (H5); 1,95 Dublett (J = 1,5 Hz)/3Pr (CH₃ an C–4); 1,44 Dublett (J = 6,5 Hz)/3Pr (CH₃ an C–5);

128 (M⁺), 113, 85, 83 (100%), 72, 57, 55.

Beispiel 3

Herstellung von 3-Methylcyclopent-2-en-2-olon

a) Eine Lösung von 30,6 g Natriumäthylat in 400 ml Äthanol wird mit 80 g Diäthylphosphono-acetnitril versetzt.

Nach 2 Stunden tropft man bei 5 °C 71,5 g Lävulinsäure-äthylester zu, was 60 Minuten erfordert, und rückflusiert hierauf die trübe Emulsion während 30 Minuten. Nun werden ca. 300 ml Äthanol abdestilliert, und es werden 400 ml 1n-HCl zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen eingeeengt. Man erhält 50,5 g (67%) einer klaren, gelblichen Flüssigkeit des cis-trans-Gemisches von 5-Cyano-4-methyl-4-pentensäure-äthylester, Sdp. 85–86 °C/0,05 Torr.

b) 25 g des obigen Esters werden mit 1 g Palladium auf Aktivkohle in 150 ml Methanol während 2 Stunden hydriert, darauf wird filtriert und eingeeengt. Man erhält 24,9 g (99%) 2-Methyl-adipomononitril-monoäthylester. Sdp. 76–81 °C/0,04 Torr.

IR: 2250 (CN), 1730 (C=O)

MS: 169 (M⁺), 154, 142, 129, 124 (M⁺-OAe, 100%), 101, 96, 88.

c) 3,3 g des Esters werden zusammen mit 3,3 g Kaliumtert.butylat in 50 ml Toluol während 30 Minuten rückflusiert. Darauf wird mit 50 ml 1n-Salzsäure versetzt, die Wasserphase abgetrennt und dreimal mit je 40 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, eingeeengt und am Hochvakuum destilliert und ergeben so 2,22 g (92%) 2-Cyano-3-methylcyclopentanone, Sdp. 90 °C/0,04 Torr.

IR: 2250 (CN); 1760 (CO)

MS: 123 (M⁺, 100%), 108, 94, 80, 68, 55.

d) 1,45 g des erhaltenen Nitrils werden zusammen mit 2,3 g Borax und 0,96 g NaOH in 15 ml Wasser gegeben und bei 15 °C mit 5,4 g «Caroot» (Degussa), gelöst in 18 ml Wasser versetzt. Nach 45minütigem Rühren wird mit 25 ml Essigester gewaschen, mit 50 ml 4n-H₂SO₄ angesäuert und dreimal mit je 25 ml Essigester extrahiert. Die Essigesterphasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt und ergeben 1,35 g (82% Ausbeute) eines braunen Öls von 2-Cyano-2-hydroxy-3-methylcyclopentanone. n_D²⁰ = 1,4708, Sdp. 120–130 °C/0,04 Torr.

IR: 3380 (OH), 2250 (schwach, C=N), 1760 und 1712

(C=O); MS: 153 (M⁺), 135, 126, 83, 69

e) 1,5 g des oben erhaltenen Cyanhydrins werden zusammen mit 1,35 g Natriumacetat in 25 ml Wasser während 5 Stunden rückflusiert. Die erkaltete Reaktionslösung wird sechsmal mit je 25 ml Essigester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt und ergeben so 554 mg (45% Ausbeute) eines gelben Pulvers von 3-Methylcyclopent-2-en-2-olon. Smp. 92–101 °C.

Beispiel 4

Herstellung von 3,5-Dimethylcyclopent-2-en-2-olon

a) 2,9 g (23,5 mMol) 2-Cyano-3-methylcyclopentanone (hergestellt gemäss Beispiel 3c) werden in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran und 2,8 ml Hexamethylphosphortriamid gelöst und mit 0,62 g (25,9 mMol) Natriumhydrid versetzt. Darauf werden unter Argonatmosphäre bei –8 °C 25,9 mMol einer 1,6 molaren Hexanlösung von Butyllithium und anschliessend 3,67 g (25,9 mMol) Methyljodid zugegeben. Das Gemisch wird weitere 20 Minuten bei ca. 0 °C gehalten (exotherme Reaktion) und darauf auf 75 ml 1n-Salzsäure und 100 g Eis geworfen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das erhaltene Öl wird an 140 g Kieselgel mit zwei Teilen Hexan und einem Teil Äther fraktioniert chromatographiert. Man erhält 1,03 g (32% der Theorie) eines gelben Öls eines Diastereomerengemisches von 2-Cyano-3,5-dimethylcyclopentanone.

IR: 2250 (CN), 1755 (C=O);
 NMR (CDCl₃): δ = 1,6–3,5 ppm komplexes Multiplett /5Pr (H-2, H-3, H-4, H-5); 1,29 und 1,14 je ein Dublett/6Pr (J=6 Hz, CH₃-3 und CH₃-5);
 MS: 137 (M⁺), 122, 108, 94, 81, 68 (100%).

b) 24 g (175 mMol) der obigen Cyanoverbindung werden zusammen mit 33,3 g (87,5 mMol) Borax und 14 g (350 mMol) Natriumhydroxid in 300 ml Wasser gelöst und unter Kühlung mit 87 g (257 mMol) «Caroat» in 266 ml Wasser versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren beträgt der pH der Lösung 5,6. Mittels 2n-Schwefelsäure wird auf pH 1 angesäuert, und es wird dreimal mit je 150 ml Essigester extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt und ergeben so 26,2 g (98% der Theorie) eines farblosen dickflüssigen Öls von 2-Cyano-2-hydroxy-3,5-dimethylcyclopentanon. Dieses Öl lässt sich bei 50–60 °C/0,035 Torr destillieren. n_D^{20} = 1,4577.

IR: 3450 (stark, OH), 2250 (schwach, CN), 1760 (stark, C=O);

NMR (CDCl₃): δ = 4,4 ppm, Singulett, breit/1 Pr (OH); 3,1–1,6 Multiplett/4 Pr (H-3, H-4, H-5); 1,5–1,0 Multiplett/

5 6 Pr (CH₃-3 und CH₃-5);

MS: 153 (M⁺), 135, 126, 120, 109, 96, 83 (100%), 74.

c) 23,2 g (152 mMol) des obigen Cyanhydrins werden mit 18,6 g (227 mMol) Natriumacetat in 380 ml Wasser unter Einleiten eines kräftigen Stickstoffstroms 40 Minuten rückflusiert. Die erkaltete Reaktionslösung wird dreimal mit je 150 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Man erhält 12,0 g (63%) der Theorie) 3,5-Dimethylcyclopent-2-en-2-olon. Smp: 92–95 °C (Äther/Hexan).

15 IR (CHCl₃): 3530 und 3350 (OH), 1710 und 1660 (stark, C=O);

MS: 126 (M⁺, 100%), 111, 98, 97, 83, 69, 56.