

fluss gekocht. Die Brömwasserstoffentwicklung war anfänglich sehr kräftig und hielt bis zum Schluss an. Durch das Bromierungs-kölbchen wurde nun kurze Zeit trockener Stickstoff durchgeblasen, bis alles überschüssige Brom entfernt war. Nun wurden 4 cm³ Methanol zugegeben und 40 Minuten am Rückfluss gekocht. Der nach Abdampfen des Methanols erhaltene Rohester wurde destilliert und das Rohdestillat darauf einer Fraktionierung unterworfen. Die am höchsten siedende Fraktion, deren Bromgehalt noch etwas unter dem theoretisch zu erwartenden lag, wurde mit methanolischer Lauge verseift. Dabei konnte eine krystallisierte Säure erhalten werden, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol einen Smp. von 187° zeigte.

3,496 mg Subst. gaben 7,972 mg CO₂ und 2,372 mg H₂O

3,758 mg Subst. verbrauchten 3,719 cm³ 0,01-n. KOH

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 62,25 H 7,60% Äqu.-Gew. 106,1

Gef. „ 62,23 „ 7,59% „ „ 101,0

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser* und *W. Manser*) ausgeführt.

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

140. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

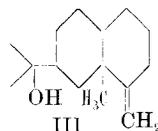
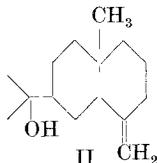
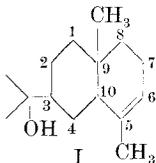
(56. Mitteilung¹⁾).

Über den Abbau des Dihydro-eudesmols mit Chromsäure

von *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *A. Fürst*.

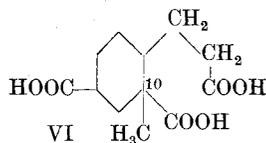
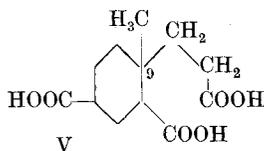
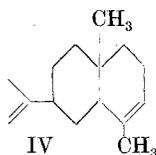
(15. IX. 42.)

Der weitverbreitete Sesquiterpenalkohol Eudesmol C₁₅H₂₆O gehört zu den wenigen gut untersuchten Sesquiterpen-Verbindungen. Wie es so häufig in der Terpenchemie beobachtet wird, muss auf Grund der Abbauresultate auch das Eudesmol als ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Alkoholen (I und II) betrachtet werden, die von *Ruzicka*, *Wind* und *Koolhaas*²⁾ als α- und β-Eudesmol bezeichnet wurden.



¹⁾ 55. Mitt. Helv. **25**, 1345 (1942).

²⁾ Helv. **14**, 1132 (1931).



Obwohl die Formeln (I) und (II) allgemein anerkannt wurden und sicher auch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen, so darf doch nicht übersehen werden, dass eine wichtige Einzelheit dieser Formeln, die Stellung der quaternären Methylgruppe am C-Atom 9 des Dekalinringes, bis jetzt nicht streng bewiesen worden ist.

Für die quaternäre Methylgruppe, die bei der Dehydrierung des Eudesmols zu Eudalin abgespalten wird, ist auf Grund von Abbaurisultaten die Stellung 3 und 5 ausgeschlossen worden. Als Sitz dieser Methylgruppe wurde bei den Sesquiterpenen vom Eudesmoltypus von *Ruzicka* und *Stoll*¹⁾ auf Grund der Isoprenregel das Kohlenstoffatom 9 des Dekalinringes angenommen. Dieser Auffassung haben sich später auch *Ruzicka* und *Capato*²⁾ angeschlossen und für Eudesmol die alternative Formel (III) mit der Methylgruppe am C-Atom 10 verworfen.

Eine gewisse experimentelle Stütze erhielt diese Auffassung durch die Untersuchung einer Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ vom Smp. 188°, die bereits früher von *Semmler* und *Risse*³⁾ aus Selinen erhalten worden war. Alle drei Carboxyle dieser Tricarbonsäure, für welche die Formeln (V) oder (VI) in Betracht gezogen wurden, erwiesen sich als leicht verseifbar. Die Formel (V) musste auf Grund dieses Befundes als die wahrscheinlichere bezeichnet werden, woraus sich für Selinen (IV) die Stellung des Methyls am C-Atom 9 ergab⁴⁾. Nachdem später der Nachweis gelang, dass dem Selinen das gleiche Kohlenstoffgerüst zukommt, wie dem Eudesmol, so hat diese Schlussfolgerung auch für die letztere Sesquiterpenverbindung Gültigkeit.

Obwohl gegen diese Beweisführung keine schwerwiegenden Bedenken erhoben werden können, so schien es uns doch von Interesse, diese Frage einer genaueren experimentellen Prüfung zu unterziehen. *L. Ruzicka* hat immer wieder darauf hingewiesen, dass die Isoprenregel sehr wohl gewisse Ausnahmen zulassen könnte, und im wesentlichen als Arbeitshypothese betrachtet werden soll.

Um die Stellung der quaternären Methylgruppe im Eudesmol endgültig festzulegen, schien uns ein systematischer Abbau des Dihydro-eudesmols, bzw. des schon früher⁵⁾ daraus erhaltenen Di-

¹⁾ Helv. 5, 924 (1922).

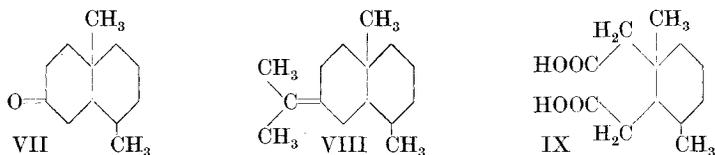
²⁾ A. 453, 71 (1927). Die Hydroxylgruppe ist in der zitierten Arbeit entsprechend der damaligen Auffassung am C-Atom 3 des Dekalin-Skelettes verknüpft. Für die hier diskutierte Frage ist dies offenbar belanglos.

³⁾ B. 46, 599 (1913); vgl. auch *Ruzicka* und *Stoll*, Helv. 5, 926 (1922).

⁴⁾ *Ruzicka* und *Stoll*, Helv. 6, 846 (1923).

⁵⁾ Vgl. *Ruzicka* und *Capato*, A. 453, 82 (1927).

methyl-dekalons-(3) (VII), das geeignetste Vorgehen. Das für die Untersuchung benötigte Dihydro-eudesmol konnte aus einem rohen Eudesmol-Gemisch durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel unter Druck leicht erhalten werden. Ein in dieser Weise hergestelltes Produkt war identisch mit dem bekannten, durch Hydrierung mit Platindioxyd oder Platin-Schwarz hergestellten Präparat¹⁾. Da bei der Ozonisierung nur das Dihydro-eudesmen der Formel (VIII) in glatter Reaktion zum cyclischen Keton (VII) führen kann, so haben wir zuerst die bei der Wasserabspaltung nach drei verschiedenen Methoden entstehenden Dihydro-eudesmen-Gemische auf ihren Gehalt an dem Isomeren (VIII) untersucht. Dies geschah durch quantitative Bestimmung des bei der Ozonisierung kleinerer Substanzproben entstandenen Acetons²⁾. Dabei erwiesen sich die Wasserabspaltung aus Dihydro-eudesmol mit Kaliumhydrogensulfat und die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Dihydro-eudesmen-hydrochlorid mit alkoholischem Kali als etwa gleichwertig. In beiden Fällen dürfte das entstandene Dihydro-eudesmen zu etwa einem Drittel aus dem Isomeren (VIII) bestehen. Für die präparative Gewinnung des Dimethyl-dekalons wurde deshalb die bequemere erste Methode verwendet. Erwartungsgemäss blieben dabei die Ausbeuten wohl infolge der möglichen Nebenreaktionen und der notwendigen umständlichen Reinigungsoperationen beträchtlich hinter den aus der Aceton-Bestimmung errechneten zurück. Wurden die Ozonide nur durch Erwärmen mit Wasser gespalten, so konnten nur schmierige und schwer zu reinigende Roh-Semicarbazone des Dimethyl-dekalons gewonnen werden. Bei der reduktiven Spaltung der Ozonide mit Zinkstaub in Eisessig wiesen zwar die rohen Semicarbazone eine bedeutend bessere Beschaffenheit auf und liessen sich leicht umkrystallisieren, aber auch hier schienen uns die Ausbeuten unbefriedigend³⁾.



Bedeutend besser bewährte sich die direkte Oxydation des Dihydro-eudesmols mit Chromsäure, was mit Erfahrungen, die auch im ähnlichen Falle des Dihydro-guajols⁴⁾ gemacht wurden, übereinstimmt. Die in dieser Weise erhaltene Dimethyl-dekalon-Fraktion erwies sich als so rein, dass sie für die weiteren Umsetzungen ohne

¹⁾ Helv. **14**, 1143 (1931).

²⁾ Vgl. dazu Helv. **23**, 900 (1940).

³⁾ Auch *Ruzicka*, *Wind* und *Koolhaas* (Helv. **14**, 1144 (1931)) erhielten aus mehreren nach verschiedenen Methoden hergestellten Dihydro-eudesmen-Präparaten das Semicarbazon des Dimethyl-dekalons nur in geringer Menge und in schwer zu reinigender Form.

⁴⁾ *Plattner* und *Magyar*, Helv. **25**, 582 (1942).

Reinigung über das Semicarbazon verwendet werden konnte. Das aus einer Probe hergestellte Semicarbazon schmolz bei 222° , in Übereinstimmung mit den Angaben von *Ruzicka* und *Capato*¹⁾, und zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = +26^{\circ}$.

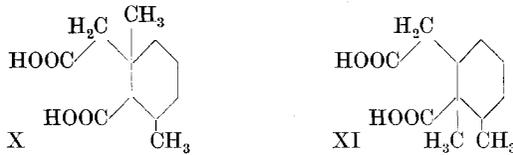
Aus den sauren Anteilen der Oxydation konnte neben einem öligen Säure-Gemisch, dessen nähere Untersuchung noch aussteht, eine krystallisierte Dicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ (Smp. 143°) erhalten werden. Im mit Diazomethan hergestellten Dimethylester sind beide Estergruppen leicht verseifbar. Der Säure dürfte die Konstitution (IX) zukommen.

Ein niedrigeres Homologes dieser Säure konnte durch Abbau des Dimethyl-dekalons erhalten werden. Dieses Keton bildet, mit Benzaldehyd und Kalilauge behandelt, eine Monobenzal-Verbindung vom Smp. 143° und der spez. Drehung $[\alpha]_D = +20,6^{\circ}$. Wird dagegen die Kondensation in Äther und mit Chlorwasserstoffgas unter energischen Bedingungen vorgenommen, so entsteht eine schön goldgelbe Dibenzal-Verbindung vom Smp. 200° und der spez. Drehung $[\alpha]_D = -14,6^{\circ}$. Die Ozonisierung dieses Dibenzal-Derivates liefert erwartungsgemäss eine Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$, welcher wohl die Formel (X) zukommen dürfte. Beim ersten Ozonisierungsversuch haben wir zur Trennung der Dicarbonsäure von der ebenfalls entstehenden Benzoesäure die sauren Anteile mit Diazomethan verestert und fraktioniert destilliert. Dabei konnte in analysenreiner Form ein Dicarbonester $C_{13}H_{22}O_4$ mit der spez. Drehung $+45,3^{\circ}$ erhalten werden. Bei der Verseifung erwies sich die eine der beiden Estergruppen als äusserst schwer angreifbar. Demgemäss entstand auch bei der Behandlung des Diesters mit Anilin-magnesium-bromid nur ein Mono-ester-anilid. Die freie Säure konnte, wenn auch vielleicht nicht in vollständig reiner Form, schliesslich durch Erhitzen des Halbesters mit Salzsäure im Einschlussrohr zurückerhalten werden.

Wir haben uns später diese Erfahrungen zunutze gemacht und die Dicarbonsäure C_{11} aus dem rohen Säuregemisch durch partielle Veresterung abgetrennt. Der Benzoesäure-methylester liess sich vom sauren Halbester gut abtrennen, und letzterer wurde leicht zur freien Dicarbonsäure verseift, die weiter durch Destillation gereinigt und schliesslich aus Äther-Petroläther umkrystallisiert wurde. Die so gewonnene Säure zeigte einen Smp. von 133° und eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = +40^{\circ}$, die mit derjenigen des oben beschriebenen Esters gut übereinstimmt. Die Dicarbonsäure lässt sich allerdings schwierig und mit geringen Ausbeuten auch direkt, d. h. unter Vermeidung der totalen oder partiellen Veresterung, aus dem rohen Ozonisierungsprodukt gewinnen. Unsere nächste Aufgabe wird

¹⁾ A. 453, 82 (1927).

es nun sein, die Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ für eine genauere Untersuchung in etwas grösserer Menge herzustellen.



Der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$, die in durchsichtigen Abbau-Reaktionen aus Dihydro-eudesmol hergestellt wurde, kann auf Grund des zu Beginn Gesagten wohl nur die jetzt benutzte Formel (X) oder aber (XI) zukommen. Man könnte versucht sein, auf Grund der schweren Verseifbarkeit der einen Estergruppe die Formel (XI) mit tertiärem Carboxyl vorzuziehen. Wenn man jedoch bedenkt, dass die sekundäre Carboxyl-Gruppe der Formel (X) durch die Besetzung dreier benachbarter Positionen sehr stark sterisch gehindert sein muss¹⁾, so gelangt man zu der Auffassung, dass auf Grund der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen den beiden Formeln (X) und (XI) wohl keine Entscheidung getroffen werden kann. Wir hoffen jedoch, das dargelegte Problem durch weiteren systematischen Abbau oder durch Synthese der Dicarbonsäure C_{11} lösen zu können.

Experimenteller Teil²⁾³⁾.

Reinigung des Eudesmols.

Für die Untersuchung stand aus älteren Beständen ein Roheudesmol in Form einer dunkelbraunen, mit Öl durchtränkten Masse zur Verfügung. Dieses wurde durch Destillation von den verharzten Anteilen getrennt und darauf sorgfältig fraktioniert. Es wurde so in etwa 50—60-proz. Ausbeute ein destilliertes Eudesmol, Sdp. 150—155° (11 mm), erhalten, das zu einem fast farblosen, harten Kuchen erstarrte und für manche Zwecke genügend rein war.

Das reinste durch Umkrystallisieren dieses Präparates aus Aceton erhaltliche Eudesmol zeigte einen Smp. von 81° und eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = +32^\circ$ in Alkohol.

Dihydro-eudesmol.

Auch sehr reines Eudesmol wird von *Raney*-Nickel in alkoholischer Lösung nur recht langsam hydriert. 327 mg Substanz in 5 cm³ Feinsprit nahmen mit Nickel aus 1 g Legierung bei 24° und 720 mm erst in 23 Stunden 94% der berechneten Wasserstoffmenge auf.

Für die Hydrierung grösserer Mengen haben wir deshalb bei 100° und 100 Atm. Druck hydriert. Dabei konnte mit gutem Erfolg das nur durch Destillation vorgereinigte Eudesmol verwendet werden.

¹⁾ Auch die ganz ähnlich gebaute Dihydro-cyclo-geraniumsäure ist sehr schwer verseifbar, *Ruzicka, Waldmann, Meier und Hösl, Helv. 16, 172 (1932)*.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Teilweise mitbearbeitet von *A. Ahl*, Diplomarbeit E.T.H. Zürich (1939).

86,2 g Eudesmol wurden in 150 cm³ Feinsprit mit *Raney*-Nickel aus 100 g Legierung bei 100 Atm. und 100° 35 Stunden hydriert. Der Katalysator wurde abgetrennt und mit Alkohol gut ausgewaschen. Er kann gut für weitere ähnliche Hydrierungen verwendet werden. Das rohe Hydrierungsprodukt, das mit Tetranitromethan meist noch eine schwache Gelbfärbung gab, wurde mehrmals aus der 3- bis 4-fachen Menge Aceton umkristallisiert. Dabei konnte je nach der Qualität des Ausgangsmaterials 25—45 % reinstes Dihydroeudesmol gewonnen werden.

Aus den Mutterlaugen krystallisieren weitere Anteile, die sich zwar mit Tetranitromethan mehr oder weniger stark gelb färben, aber auf Grund der spez. Drehung noch grösstenteils aus Dihydroeudesmol bestehen. Die letzten flüssigen Anteile wurden vorläufig nicht untersucht.

Das reinste Dihydroeudesmol¹⁾ schmolz bei 86—87°.

$$[\alpha]_D = +16,8^\circ \quad (c = 27,9 \text{ in Chloroform})$$

3,725 mg Subst. gaben 10,948 mg CO₂ und 4,152 mg H₂O

C₁₅H₂₈O Ber. C 80,29 H 12,58%

Gef. „ 80,21 „ 12,47%

Für die weitere Verarbeitung wurden nur Dihydroeudesmol-Präparate verwendet, deren spez. Drehung zwischen +16—18° lag.

Wasserabspaltung aus Dihydroeudesmol. Ozonisierung des Dihydroeudesmens.

a) Behandlung des Hydrochlorids mit methyloalkoholischem Kali.

Gearbeitet wurde nach der früher angegebenen Vorschrift²⁾. Aus 5 g Dihydroeudesmol wurden 3,2 g Kohlenwasserstoff, n_D²⁰ = 1,4950, Sdp. 132—137° (12 mm), erhalten.

b) Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat.

5 g Dihydroeudesmol wurden in einem *Claisen*-Kolben mit 3 g pulverisiertem Kaliumhydrogensulfat ½ Stunde auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde vom Katalysator im Vakuum abdestilliert, in Äther aufgenommen, gewaschen und destilliert. Hauptfraktion 3,5 g, Sdp. 129,5—133° (11 mm), n_D²⁰ = 1,4947.

c) Wasserabspaltung nach *Tschugaeff*.

Aus 10 g Dihydroeudesmol wurden als Hauptfraktion 6,6 g eines stark gelben Öls vom Sdp. 128—139° erhalten.

Quantitative Bestimmung des bei der Ozonisierung entstehenden Acetons: Je 2 g der verschiedenen Dihydroeudesmen-Präparate wurden nach den früher³⁾ für Dihydroguajen

¹⁾ Vgl. *Helv.* **14**, 1135 (1931).

²⁾ Vgl. *Helv.* **14**, 1143 (1931).

³⁾ *Helv.* **23**, 904 (1940).

gemachten Angaben ozonisiert. Es wurden folgende Aceton-Ausbeuten festgestellt:

Dihydro-eudesmen hergestellt nach a)	31%	der Theorie
b)	33%	„ „
c)	10%	„ „

Präparative Ozonisierung.

37 g eines nach b) hergestellten Dihydro-eudesmens wurden in 2 Portionen in je 75 cm³ Eisessig je 20 Stunden ozonisiert.

Spaltung des Ozonids mit Wasser: In der Hälfte des Ansatzes wurden die Ozonide durch Erwärmen mit Wasser auf 50° gespalten. Es wurden nach der üblichen Aufarbeitung etwa 3 g einer Fraktion vom Sdp. 110—160 (1 mm) erhalten, die aber nur klebrige und tiefschmelzende (ca. 170—185°) und schwer umkrystallisierbare Semicarbazone ergab.

Reduktion des Ozonids mit Zinkstaub. Zur zweiten Hälfte der Ozonidlösung wurden unter Eiskühlung 2 cm³ Wasser und in kleinen Portionen 8 g Zinkstaub zugegeben. Die Lösung erwärmte sich schwach (bis 30°). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden etwa 6,8 g an Neutral-Fractionen vom Sdp. 125—165° (11 mm) erhalten. Die daraus erhältlichen Semicarbazone krystallisierten gut und liessen sich rasch und in guter Ausbeute auf einen Smp. von über 210° bringen.

Oxydation von Dihydro-eudesmol mit Chromsäure.

Nach einigen kleineren Vorversuchen wurde für die Oxydation grösserer Mengen Dihydro-eudesmol folgende Vorschrift verwendet: Je 15 g Dihydro-eudesmol wurden in 80 cm³ Eisessig gelöst. Dazu wurde im Laufe einer Stunde eine Lösung von 13,5 g Chromsäure in 80 cm³ Wasser und 160 cm³ Eisessig bei 75—80° tropfenweise hinzugefügt, nachdem zu Beginn einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben worden waren. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere zwei Stunden bei 75—80° gehalten. Hierauf wurde die unverbrauchte Chromsäure durch Zugabe von Methylalkohol zerstört und das Gemisch einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Wasserdampfdestillat wurde ausgeäthert, gewaschen und getrocknet (11,6 g). Es enthält neben dem 5,9-Dimethyl-dekalon-(3) noch grössere Mengen von Dihydro-eudesmol, das durch Destillation grösstenteils abgetrennt und für weitere Oxydationen verwendet werden kann. Aus 118 g Dihydro-eudesmol wurden in dieser Weise als neutrale Produkte etwa 36 g Ketonfraktion (Sdp. 75—90° (1 mm); $n_D^{20} = 1,488—1,497$) und 30 g zurückgewonnenes Dihydro-eudesmol erhalten. Die Ketonfraktion gibt in sehr guter Ausbeute das bekannte

Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° schmilzt.

$$[\alpha]_D = +26^\circ \text{ (in Eisessig)}$$

3,715 mg Subst. gaben 8,955 mg CO₂ und 3,201 mg H₂O

C ₁₃ H ₂₃ ON ₃	Ber. C 65,78	H 9,77%
Gef. „	65,78	„ 9,64%

Aus den Rückständen der Destillation mit Wasserdampf können in beträchtlicher Menge saure Anteile isoliert werden. Die Rückstände wurden mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mehrere Stunden gekocht, dann warm über Celit filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des Volumens eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Erhalten wurden 22 g eines dickflüssigen, dunkelbraunen Öls. Beim Verreiben mit Petroläther krystallisierte eine Säure (4,5 g), die sich aus Wasser gut umkrystallisieren liess. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. 141—143°.

3,660 mg Subst. gaben 8,470 mg CO₂ und 2,842 mg H₂O

5,651 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 5,021 cm³ 0,01-n. KOH.

C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Ber. C 63,13	H 8,83%	Äqu.-Gew. 114,14
Gef. „	63,15	„ 8,69%	„ „ 112,5

Dimethylester: Mit Diazomethan hergestellt und durch Destillation gereinigt.

$[\alpha]_D = +5,5; +4,6$ (c = 1,61; 1,30 in Aceton); $n_D^{20} = 1,4684$; $d_4^{20} = 1,055$

3,904 mg Subst. gaben 9,398 mg CO₂ und 3,314 mg H₂O

24,741 mg Subst. wurden mit 1 cm³ 0,5-n. alkoholischer KOH

5 Stunden gekocht und verbrauchten 1,868 cm³ 0,1-n. KOH

C ₁₄ H ₂₄ O ₄	Ber. C 65,59	H 9,44%	Äqu.-Gew. 128,2	M _D 67,96
Gef. „	65,69	„ 9,50%	„ „ 132,4	„ 67,60

Monobenzal-Verbindung des 5,9-Dimethyl-dekalons-(3).

500 mg der Ketonfraktion wurden mit 300 mg frisch destilliertem Benzaldehyd in 5 cm³ Alkohol gelöst. Dazu wurde eine konzentrierte alkoholisch-wässrige Lösung von 150 mg Kaliumhydroxyd zugegeben und das Reaktionsgemisch schwach erwärmt. Es trat eine schwach gelbe Färbung auf und nach einigen Stunden Stehen bei Zimmertemperatur fiel ein Kondensationsprodukt aus. Dieses wurde abgenutscht und erreichte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol den konstanten Smp. in 141—143°. Die Substanz ist in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Methanol und Petroläther weniger gut löslich. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70—80° 10 Stunden getrocknet.

$$[\alpha]_D = +20,63^\circ \text{ (c = 7,68 in Alkohol)}$$

3,188 mg Subst. gaben 9,92 mg CO₂ und 2,56 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₄ O	Ber. C 85,02	H 9,01%
Gef. „	84,92	„ 8,99%

Dibenzal-Verbindung des 5, 9-Dimethyl-dekalons-(3).

1 g Ketonfraktion und 2,4 g frisch destillierter Benzaldehyd (4 Mol) wurden in 10 cm³ Äther gelöst und dann 3 Stunden lang trockenes Chlorwasserstoffgas in ziemlich lebhaftem Strom eingeleitet. Um den überschüssigen Benzaldehyd und eventuell vorhandenes, unverändertes Keton zu entfernen, wurde darauf Wasserdampf durchgeblasen, bis keine öligen Anteile mehr übergingen. Der Rückstand wurde dann in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der chlorhaltige Rückstand wurde in Eisessig mit 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat während 3 ½ Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurde der grösste Teil des Eisessigs im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde aus Aceton bis zum konstanten Smp. von 198—200° umkrystallisiert. Das Kondensationsprodukt bildet schöne, goldgelbe Krystalle. Zur Analyse wurde im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{17} = -14,6^\circ \quad (c = 7,36 \text{ in Chloroform})$$

3,712 mg Subst. gaben 11,930 mg CO₂ und 2,604 mg H₂O

C ₂₆ H ₂₈ O	Ber. C 87,59	H 7,92%
	Gef. „ 87,70	„ 7,85%

Die Mutterlauge bildet eine dunkelbraune Schmiere, aus welcher durch Chromatographieren noch Dibenzal-Verbindung erhältlich ist. Beim Verarbeiten grösserer Mengen des Ketons konnte die Bildung der Monobenzal-Verbindung als Zwischenstufe festgestellt werden (Identifizierung durch Mischschmelzpunkt mit der durch alkalische Kondensation dargestellten Monobenzal-Verbindung).

Ozonisierung der Dibenzal-Verbindung.

2,6 g Dibenzal-dimethyl-dekalon wurden in 25 cm³ Chloroform gelöst und dann so lange Ozon eingeleitet, bis die anfänglich ziemlich stark gelbe Lösung fast farblos wurde. Dann wurde das Chloroform im Vakuum verdampft und der gelbliche, ölige Rückstand wurde mit Wasserstoffperoxyd und verdünnter Natronlauge nachoxydiert. Dabei erwärmte sich der Kolbeninhalt stark, und der Geruch von Benzaldehyd war deutlich wahrnehmbar. Nach dem Erkalten wurden Neutralteile, die jedoch nur in geringer Menge vorhanden waren, durch Extraktion entfernt. Die alkalische Lösung der sauren Anteile wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers blieben 2,3 g Säure zurück. Die Trennung des Säuregemisches wurde nach den unten beschriebenen Verfahren durchgeführt.

1) Aufarbeitung durch totale Veresterung. 3,35 g des Säuregemisches wurden in Äther mit überschüssigem Diazomethan verestert. Dann wurde der Überschuss an Diazomethan verjagt und

die ätherische Lösung mit verdünnter Soda gewaschen. Es waren jedoch keine sauren Anteile mehr vorhanden. Nach dem Eindampfen wurden 3,4 g eines Estergemisches erhalten, das durch fraktionierte Destillation getrennt wurde.

Fraktion 1	79—81° (12 mm)	1,23 g	Benzoessäure-methylester
2	79—80° (1 mm)	0,33 g	
3	80—81°	0,45 g	
4	81—82°	0,30 g	
Rückstand		0,70 g	

Die dritte Fraktion wurde analysiert.

$$n_D^{20} = 1,4645; d_{20} = 1,0562; M_D \text{ C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 \text{ Ber. } 63,34 \text{ Gef. } 63,43$$

$$[\alpha]_D = +45,3^\circ \text{ (c = 0,37 in Aceton)}$$

2,714 mg Subst. gaben 6,39 mg CO₂ und 2,19 mg H₂O
 1,611 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung
 3,994 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 20,198; 20,788 mg Subst. wurden 44, 24 Stunden mit 0,5-n.
 KOH gekocht und verbrauchten 0,846; 0,871 cm³ 0,1-n. KOH

$$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 \text{ Ber. C } 64,43 \text{ H } 9,15 \text{ 2 OCH}_3 \text{ 25,62\% Äqu.-Gew. } 242$$

$$\text{Gef. ,, } 64,25 \text{ ,, } 9,03 \text{ ,, } 25,64\% \text{ ,, ,, } 239; 239$$

Anilid-methylester der Dicarbonsäure C₁₁H₁₈O₄. Der Dimethylester (200 mg) wurde nach den Angaben von *Kuhn* und *Morris*¹⁾ mit einer Anilin-magnesium-bromid-Lösung umgesetzt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde durch Chromatographieren gereinigt, wobei 170 mg einer krystallisierten Fraktion erhalten wurden. Aus Essigester-Hexan wurde die Verbindung in Form weisser Nadelchen vom Smp. 100—102° erhalten.

$$[\alpha]_D = +78^\circ \text{ (c = 0,54 in Aceton)}$$

3,695 mg Subst. gaben 9,682 mg CO₂ und 2,696 mg H₂O
 3,926 mg Subst. gaben 0,169 cm³ N₂ (22°, 724 mm)
 4,247 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 4,241 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 C₁₈H₂₅O₃N Ber. C 71,25 H 8,31 N 4,62 OCH₃ 10,23%
 Gef. ,, 71,51 ,, 8,16 ,, 4,75 ,, 10,33%

Dicarbonsäure C₁₁H₁₈O₄. Der Dimethylester liess sich alkalisch auch unter sehr energischen Bedingungen nicht vollständig verseifen. Der erhaltene rohe, ölige Halbester wurde deshalb mit konz. Salzsäure im Einschluss-Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Einengen der Salzsäure fiel eine feste Säure aus, die durch Umkrystallisieren und Sublimieren auf den Schmelzpunkt von 124—126° gebracht werden konnte.

$$3,209 \text{ mg Subst. gaben } 7,23 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 2,45 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 \text{ Ber. C } 61,66 \text{ H } 8,47\%$$

$$\text{Gef. ,, } 61,49 \text{ ,, } 8,54\%$$

2) Aufarbeitung durch partielle Veresterung. In einem zweiten Versuch wurden die aus 6,2 g Dibenzal-Verbindung erhaltenen sauren Produkte mit 30 cm³ 3-proz. methanolischer Salzsäure

¹⁾ B. 70, 856 (1937).

2 Stunden gekocht und nach dem Verdampfen des Methanols in saure und neutrale Anteile getrennt. Die öligen sauren Anteile, 2,35 g, die den Halbesther der Dicarbonsäure enthalten, wurden verseift und durch Destillation von schwerflüchtigen Bestandteilen abgetrennt. Aus dem Destillat ($[\alpha]_D = +25^0$ in Aceton) wurden durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 300 mg einer Säure vom Smp. 131—133⁰ erhalten.

$$[\alpha]_D = +40^0 \quad (c = 1,29 \text{ in Aceton})$$

3) Direkte Isolierung der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. Bei einer Ozonisierung von 4,4 g Dibenzal-Verbindung wurde versucht, die Dicarbonsäure C_{11} (X) direkt abzusecheiden. Aus den rohen Säuren wurde die Benzoesäure durch Sublimation im Vakuum abgetrennt und der Rückstand destilliert. Das nicht krystallisierte Destillat (1,01 g) zeigte die erwartete Zusammensetzung.

3,697 mg Subst. gaben 8,348 mg CO_2 und 2,835 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_4$	Ber. C	61,66	H	8,47%
	Gef. „	61,62	„	8,58%

Beim Versetzen mit Äther-Petroläther krystallisierte die Säure teilweise und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und anschliessender Sublimation einen Smp. von 132—134⁰.

$$[\alpha]_D = +47,1^0 \quad (c = 1,57 \text{ in Aceton})$$

3,686 mg Subst. gaben 8,334 mg CO_2 und 2,747 mg H_2O

8,936 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 8,268 cm³ 0,01-n. KOH

$C_{11}H_{18}O_4$	Ber. C	61,66	H	8,47%	Äqu.-Gew.	107,1
	Gef. „	61,70	„	8,34%	„	108,1

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Gubser* und *W. Manser*) ausgeführt.

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