

10 g des so gewonnenen Rohprodukts wurden in 100 cm³ Eisessig ozonisiert. Zur Ozonidlösung fügte man unter Kühlung mit Wasser eine Lösung von 2,5 g Chromtrioxyd in 5 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig zu. Man liess das Gemisch einige Stunden stehen, wobei man es einigemal kurze Zeit auf etwa 50—60° erwärmte, wonach die Farbe rein grün war. Es wurde dann nochmals in der gleichen Weise mit derselben Menge Chromtrioxyd behandelt; da jetzt ein Teil des Oxydationsmittels noch unverbraucht war, wurde er durch Zusatz von etwas Methylalkohol reduziert. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum goss man den Rückstand in Wasser und erhitzte die entstandene Fällung solange mit 15-proz. Natronlauge am kochenden Wasserbade bis eine klare Lösung eingetreten war. Nach dem Füllen mit Salzsäure wurde das saure Oxydationsprodukt ins Silbersalz verwandelt und mit Methyljodid verestert. Durch fraktionierte Destillation wurde der Benzoesäure-ester abgetrennt. Der Methylester der im Titel genannten Säure sott bei 153—155° (0,25 mm).

4,632 mg Subst. gaben 11,755 mg CO₂ und 3,85 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₃ Ber. C 69,61 H 8,97%
Gef. „ 69,26 „ 9,31%

$d_4^{17} = 1,0745$, $n_D^{17} = 1,4854$, M_D Ber. für C₁₃H₂₀O₃ = 59,50, Gef. = 59,80

Die Mikroanalysen wurden grösstenteils von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LIX ¹⁾.

Über die Synthese von für die Stereochemie der Sesquiterpene wichtigen alkylierten trans-Dekalinen

von *L. Ruzicka*, *D. R. Koolhaas* und *Alida H. Wind*.

(31. VIII. 31.)

Die Synthese einer Reihe bestimmter alkylierter Dekaline in sterisch möglichst einheitlicher, entweder cis- oder trans-Form war erwünscht, um dieselben mit Umwandlungsprodukten von Sesquiterpenverbindungen des hydrierten Naphtalintypus vergleichen zu können²⁾. Dieses Ziel konnte voll erreicht werden, indem es gelang, nach einer Methode alle gesuchten Dekaline zu gewinnen. Da nach den Arbeiten von *W. Hückel* die physikalischen Konstanten des cis-

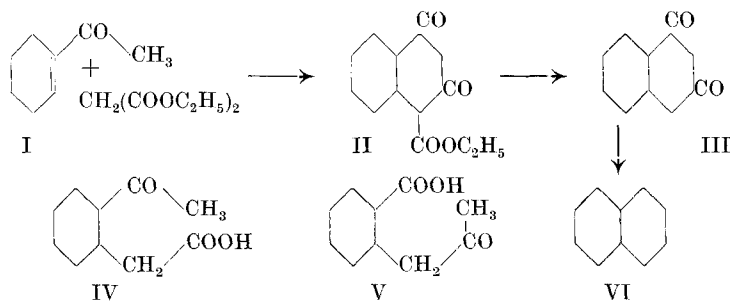
¹⁾ LVIII. Mitt. Helv. **14**, 1132 (1931).

²⁾ Vgl. die folgende Mitteilung.

und des trans-Dekalins gut bekannt sind, so wurde, um einen ersten Anhaltspunkt für die Beurteilung des räumlichen Baus der herzustellenden Alkyl-dekaline zu besitzen, zunächst Dekalin nach der gleichen Methode aufgebaut.

Ausgegangen wurde dabei von einer von *G. A. R. Kon* und *M. Qudrat-I-Khuda*¹⁾ beschriebenen Kondensation des Acetylcyclohexens (I) mit Malonester, wobei der Diketo-dekalin-carbonester II gebildet wird, der durch Hydrolyse ins Diketo-dekalin III übergeht. Über den räumlichen Bau des Dekalinringes bei diesen Verbindungen lässt sich kaum eine sichere Angabe machen, da die beiden Autoren bei der Oxydation des Diketons mit Bromlauge reine cis-Cyclohexan-1-essigsäure-2-carbonsäure, und mit Permanganat die trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure erhielten.

Bei der Wiederholung dieser Kondensation erhielten wir neben dem kristallisierten bei 113—114° schmelzenden Diketoester II einen amorphen Anteil, der wohl zum grossen Teil aus der stereoisomeren Form besteht. Sowohl bei der alkalischen wie bei der sauren Hydrolyse der beiden Anteile erhielten wir ein Gemisch von Verseifungsprodukten, woraus das reine Diketon nur mühsam in grösserer Menge isolierbar war²⁾. Als Beimengung konnte eine der durch Ringsprengung zu erwartenden Ketosäuren (IV oder V, bzw. vielleicht das Gemisch beider) als Semicarbazon nachgewiesen werden. Für unsere Zwecke war eine Trennung des Diketons von den Ketosäuren nicht nötig, da beide bei der nachfolgenden Reduktion nach *Clemmensen* leicht trennbare Produkte liefern mussten.



Die aus den flüssigen sowie die aus den festen Anteilen des Diketo-esters erhaltenen Verseifungsprodukte wurden getrennt dieser Reduktionsoperation unterzogen. Man untersuchte weiter nur die mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Anteile, die durch Behandlung mit warmer verdünnter Permanganatlösung, sowie durch Erhitzen mit Kalium gereinigt wurden. Aus dem bei 113—114° schmelzenden

¹⁾ Soc. 1926, 3071.

²⁾ Die von *Kon* und *Qudrat-I-Khuda* angegebene Ausbeute konnten wir nicht erreichen.

Diketo-ester erhielt man so reines trans-Dekalin, wie ein Vergleich mit den für diesen Kohlenwasserstoff von *W. Hückel*¹⁾ angegebenen Daten zeigt:

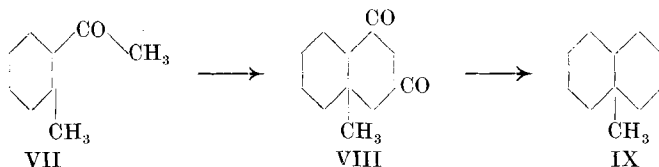
	Sdp. _{12 mm}	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EM _D
trans-Dekalin (<i>Hückel</i>)	64°	0,869	1,4695	+ 0,30
synthetisches Produkt	62—63°	0,867	1,4691	+ 0,41

Der aus dem flüssigen Diketo-ester erhaltene Kohlenwasserstoff besteht aus einem Gemisch von cis- und trans-Dekalin. Aus den tiefer siedenden Anteilen lassen sich Fraktionen erhalten, deren *d* und *n_D* nur um 2—3 Einheiten der dritten Dezimale von den oben angegebenen höher sind, während sich aus den höhersiedenden Anteilen reines cis-Dekalin¹⁾ erhalten liess:

	Sdp. _{12 mm}	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EM _D
cis-Dekalin (<i>Hückel</i>)	72°	0,895	1,4805	— 0,10
synthetisches Produkt	68—70°	0,896	1,4803	— 0,18

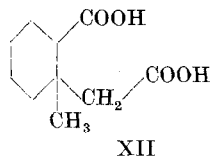
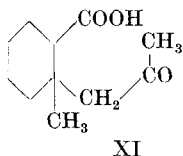
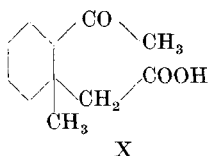
Es wäre danach denkbar, dass der krystallisierte Diketo-ester sowie das daraus erhältliche Diketon trans-Dekalinderivate sind und im flüssigen Diketo-ester die cis-Verbindung beigemischt ist, da nach *Hückel*²⁾ α-cis-Dekalon leicht in die trans-Verbindung übergeht, während die umgekehrte Umwandlung nicht bekannt ist. Es ist aber unsicher, ob sich diese Erfahrungen auf die Diketo-dekalone übertragen lassen.

In analoger Weise wurde aus dem 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) (VII) das Gemisch des 9-Methyl-diketo-dekalins (VIII) mit den durch Ringsprengung entstehenden Ketosäuren (X und XI) erhalten. Der als Zwischenprodukt auftretende Diketo-ester war in diesem Falle nicht krystallisiert zu gewinnen. Zur Charakterisierung wurde das Gemisch der Verseifungsprodukte mit Bromlauge oxydiert, wobei man über den Ester die Dicarbonsäure XII erhielt, die aus allen drei möglichen Verseifungsprodukten (IX, X und XI) zu erwarten war.



¹⁾ B. 58, 1449 (1925).

²⁾ A. 441, 1 (1925).



Der aus dem Gemisch durch Reduktion nach *Clemmensen* bereitete und wie oben gereinigte Kohlenwasserstoff (IX) war ziemlich einheitlich. Seine Daten:

$$\text{Sdp. } 70\text{--}71^\circ (12), \quad d_4^{20} = 0,858, \quad n_D^{20} = 1,4631, \quad \text{EM}_D = + 0,22$$

lassen erkennen, dass es sich dabei wahrscheinlicherwise um die *trans*-Verbindung handelt, wonach also die Einführung einer Methylgruppe in die 9-Stellung eine Erniedrigung der Dichte gegenüber dem *trans*-Dekalin zur Folge gehabt hätte. Um den Einfluss einer Methylgruppe im *trans*-Dekalin kennen zu lernen, haben wir ein anderes Methyl-*trans*-dekalin nach einer sterisch einwandfreien Synthese hergestellt, wobei wir auf Grund aller Erfahrungen voraussetzen konnten, dass die Stellung der Methylgruppe nur von untergeordnetem Einfluss auf die Daten sein wird.

Ausgegangen sind wir dazu vom β -*trans*-Dekalol, das wir nach *Hückel*¹⁾ aus technischem Dekalol isolierten. Die Konfiguration des Dekalinringes in diesem Körper ist von *Hückel* in einwandfreier Weise bewiesen worden. Das durch Oxydation des β -*trans*-Dekalols mit Chromsäure erhaltene Dekalon wurde mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt. Aus dem gewonnenen tertiären Alkohol spaltete man mit Ameisensäure Wasser ab und unterzog das entstandene 2-Methyl-*trans*-oktalin der katalytischen Hydrierung. Die Daten des entstandenen 2-Methyl-*trans*-dekalins:

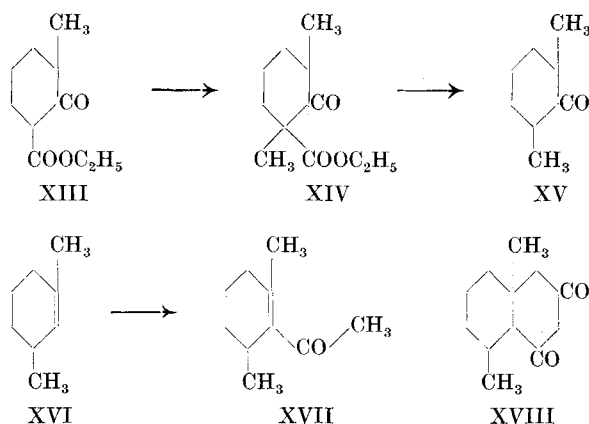
$$\text{Sdp. } 76^\circ (12 \text{ mm}), \quad d_4^{20} = 0,867, \quad n_D^{20} = 1,4681, \quad \text{EM}_D = + 0,15$$

zeigen, dass auch in diesem Falle d und n_D etwas geringer sind als beim *trans*-Dekalin, wodurch also kein Zweifel mehr übrig bleiben kann, dass wir nach obiger Methode das 9-Methyl-*trans*-dekalin (IX) erhalten hatten.

Als nächstes wurde das 4,9-Dimethyl-dekalin hergestellt, wobei als Ausgangskörper 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1) (XVI) nötig war. Durch Kondensation des 1-Methyl-cyclohexanons mit Oxalester und Destillation des Kondensationsprodukts wurde der Methylketo-ester XIII hergestellt, der mit Natriummethylat und Methylbromid methyliert wurde. Zur Ketonspaltung des Dimethyl-cyclohexanon-carbonesters XIV erwies sich im Vergleich zu den üblichen Methoden längeres Stehenlassen mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge als besonders günstig. Das so in guter Ausbeute

¹⁾ A. 451, 123 (1926).

erhaltene 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (XV) lieferte, ähnlich wie nach den meisten bekannten Gewinnungsmethoden dieses Ketons, ein bei 176° schmelzendes Semicarbazon. Der aus dem Keton durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther hergestellte Alkohol gab bei der Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat das gesuchte 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1). Zum Beweis, dass die Doppelbindung nicht zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 liegt, wurde das mit verdünnter Permanganatlösung aus dem Kohlenwasserstoff hergestellte Glykol mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei die stereoisomere Form des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-(2) entstand, die ein bei 196° schmelzendes Semicarbazon¹⁾ lieferte. Wäre die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 gewesen, so hätten die ausgeführten Reaktionen die Entstehung des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-(4) zur Folge gehabt. Das Semicarbazon des letzteren schmilzt bei 190° und ein zum Vergleich hergestelltes Präparat (vgl. darüber den experimentellen Teil) gab mit dem oben über das Glykol erhaltenen Semicarbazon vom Smp. 196° gemischt eine starke Depression.

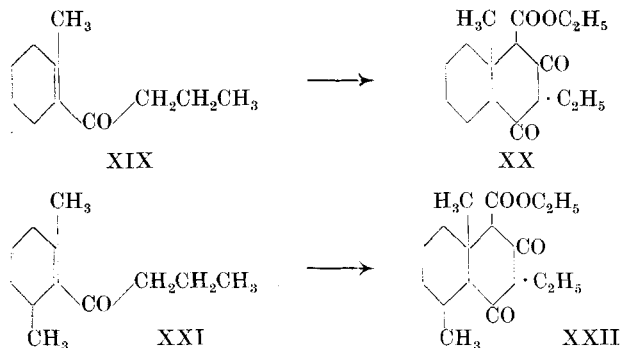


Das aus dem Kohlenwasserstoff XVI in der üblichen Weise mit Acetylchlorid und Zinntetrachlorid gewonnene Keton XVII lieferte bei der Kondensation mit Malonester wieder einen amorphen Diketo-ester, der sowohl bei alkalischer wie saurer Verseifung ein gut krystallisiertes Diketon (XVIII) vom Smp. 166° ergab, woraus durch Reduktion nach *Clemmensen* das 4,9-Dimethyl-trans-dekalin erhalten wurde.

Schliesslich wurde das 3-Äthyl-9-methyl-trans-dekalin, ausgehend vom 1-Methyl-2-butyryl-cyclohexen-(1) (XIX) (letzteres gewonnen aus Methyl-cyclohexen und Butyrylchlorid) und das

¹⁾ Zelinsky, B. 30, 1543 (1897).

3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalin, ausgehend vom aus Dimethylcyclohexen (XVI) und Butyrylchlorid bereiteten 1,3-Dimethyl-2-butyryl-cyclohexen-(2) (XXI), hergestellt, wobei die amorphen Diketo-ester XX und XXII als Zwischenprodukte auftraten.



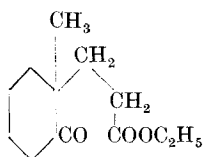
Die Daten der letzten drei Kohlenwasserstoffe waren:

	Sdp. _{12 mm}	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EM _D
4,9-Dimethyl-trans-dekalin	77—78°	0,863	1,4659	+ 0,08
3-Äthyl-9-methyl-trans-dekalin	97—98°	0,863	1,4665	+ 0,04
3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalin . .	112—113°	0,870	1,4727	+ 0,10

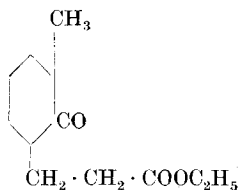
Es ist daraus ohne weiteres ersichtlich, dass es sich um trans-Dekalinderivate handelt.

Bevor diese Methodik, die die Gewinnung aller gewünschter Alkyl-dekalin erlaubt, ausgearbeitet war, waren wir mit zwei anderen synthetischen Methoden zur Herstellung von geeigneten Dekalinderivaten beschäftigt, die sich jedoch im Vergleich mit dem obigen Wege als zu umständlich erwiesen und daher abgebrochen wurden.

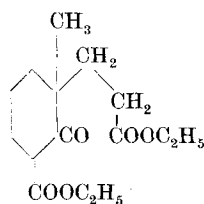
1. 1-Methyl-cyclohexanon wurde mit Natriumamid und β -Chlorpropionester umgesetzt, wobei erfahrungsgemäss ein Gemisch der beiden möglichen Kondensationsprodukte XXIII und XXIV entstehen musste. Zur Isolierung der reinen Verbindung XXIII wurde das Gemisch mit Oxalester kondensiert und der durch Destillation erhaltene Keto-ester XXV durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert. Die erhaltene Ketsäure wurde wieder verestert und dann der Ketoester XXIII mit Zink und Bromessigester kondensiert. Der so in schlechter Ausbeute gewonnene ungesättigte Dicarbonester XXVI wurde nicht weiter verarbeitet. Es war beabsichtigt, denselben nach der katalytischen Hydrierung dem Ringschluss zu unterwerfen, wobei das 3-Keto-9-methyl-dekalin zu erwarten gewesen wäre.



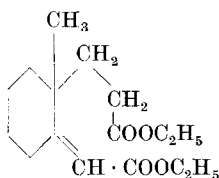
XXIII



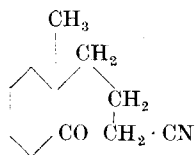
XXIV



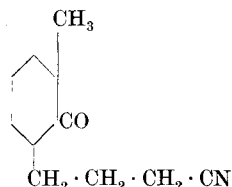
XXV



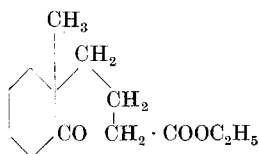
XXVI



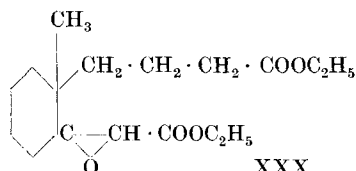
XXVII



XXVIII



XXIX



XXX

2. 1-Methyl-cyclohexanon wurde mit Natriumamid und γ -Jodbutyronitril kondensiert, wobei wiederum ein Gemisch der beiden Kondensationsprodukte XXVII und XXVIII zu erwarten war. Das Nitrilgemisch wurde durch Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verseift und das Gemisch der Ester wie bei 1 durch Kondensation mit Oxalester und analoge Verarbeitung getrennt. Der reine Keto-ester XXIX wurde mit Chloressigester und Natriumäthylat in den Glycidester XXX umgewandelt, den man nicht weiter verarbeitete. Es war hier Umwandlung in die Aldehydsäure und Oxydation derselben zur Dicarbonsäure geplant, die zum 4-Keto-9-methyl-dekalin hätte cyclisiert werden sollen.

Experimenteller Teil.

Synthese des cis- und des trans-Dekalins.

(Mitbearbeitet von H. A. Boekennoogen, J. van der Kamp und P. Nebbeling).

Herstellung des 1-Acetyl-cyclohexen-(1) (I).

Gearbeitet wurde unter Benützung der Angaben von Darzens¹⁾. Zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 500 g Zinntetrachlorid in 1200 g Schwefelkohlenstoff wurde unter Rühren ein Gemisch von 164 g Cyclohexen und 156 g Acetylchlorid zugefügt, wobei man darauf achtete, dass die Temperatur nicht über -5° stieg. Das

¹⁾ C. r. 150, 707 (1910).

Reaktionsgemisch liess man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und versetzte es dann nach Abkühlung auf 0° mit Eis. Nach dem Abtrennen der Schwefelkohlenstofflösung und Verdampfen derselben wurde der Rückstand mit 190 g Diäthylanilin 3 Stunden auf 180° am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis und Salzsäure geschüttelt und das Reaktionsprodukt destilliert. Man erhielt so 120 g des bei 88—93° (14 mm) siedenden Acetyl-cyclohexens, entsprechend einer fast 50-proz. Ausbeute¹⁾.

Herstellung des 1,3-Diketo-dekalin-4-carbonesters (II).

Zu einer Lösung von 31 g Natrium in 440 cm³ absolutem Alkohol wurden in der Kälte 213 g Malonester und darauf 137 g Acetyl-cyclohexen zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden am Wasserbade am Rückfluss gekocht, worauf man den grössten Teil des Alkohols abdestillierte. Die neutralen Produkte wurden nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgezogen. Beim Destillieren derselben kann noch eine geringe Menge des Acetyl-cyclohexens zurückgewonnen werden. Die wässrige Lösung wurde mit starker Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels liess man den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei er allmählich krystallisierte. Nach 12-tägigem Stehen wurde das Gemisch mit wenig kaltem Alkohol angerührt, worauf man die festen Anteile abfiltrierte. Man erhielt so 66 g krystallisiertes und 163 g flüssiges Produkt. Der feste Anteil schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 113—114°, entsprechend den Angaben von *Kon* und *Qudrat-I-Khuda*, und besteht aus dem Diketo-dekalin-dicarbonester.

Verseifung des Diketo-esters (II).

Kon und *Qudrat-I-Khuda* geben an, beim Verseifen des Diketo-esters mit kochendem wässrigen Barythydrat ein flüssiges Verseifungsprodukt erhalten zu haben, bei längerem Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge dagegen ein teilweise erstarrendes Produkt, woraus sich das bei 142° schmelzende Diketo-dekalin III gewinnen liess. Nach verschiedenen Vorversuchen schien uns die Verseifung des Diketo-esters durch Kochen mit Salzsäure die besten Ausbeuten zu liefern. So wurden z. B. 60 g des festen Diketo-esters mit 600 cm³ 15-proz. Salzsäure 6 Stunden gekocht. Das Gemisch wurde dann mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Destillieren des Extraktes erhielt man 32,4 g eines bei 143—146° (0,5 mm) siedenden dickflüssigen schwach gefärbten Öls. Aus den 163 g des flüssigen Diketo-esters erhielt man in analoger Weise etwa 70 g eines ungefähr bei der gleichen Temperatur, aber weniger scharf siedenden Öls.

¹⁾ Genau nach den Angaben von *Darzens*, während die von *Kon* und *Qudrat-I-Khuda*, Soc. 1926, 3071, erzielte 40% nicht überschritt.

Beide Verseifungsprodukte neigten auch bei wochenlangem Stehen nur wenig zur Krystallisation, da sich die abgeschiedenen geringfügigen Krystallmengen nicht vermehrten. Es musste daher auf eine Reinigung durch Krystallisation verzichtet werden. Die Analysenwerte von verschiedenen Fraktionen des Verseifungsproduktes sowohl des festen, wie auch des flüssigen Diketo-esters lagen zwischen 65,3 bis 65,7% C und bei etwa 8,8% H, während für das Diketo-dekalin $C_{10}H_{14}O_2$ 72,3% C und 8,4% H berechnet sind. Für die daraus durch Ringaufspaltung entstehende Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ (bzw. das Gemisch der zwei möglichen Isomeren IV und V) sind berechnet 65,2% C und 8,7% H. Es ergibt sich daraus, dass der grösste Teil des Verseifungsproduktes aus der Ketosäure und nur eine geringe Menge aus dem Diketon besteht. Dies zeigt auch die Analyse des aus dem Verseifungsprodukt erhaltenen Semicarbazons, wovon 14 g aus 21 g Ausgangsmaterial gewonnen wurden. Der Smp. liegt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 179°.

4,215 mg Subst. gaben 8,395 mg CO_2 und 3,02 mg H_2O
 2,162 mg Subst. gaben 0,342 cm^3 N_2 (21°, 725 mm)
 $C_{11}H_{19}O_3N_3$ Ber. C 54,73 H 7,96 N 17,41%
 Gef. „ 54,32 „ 8,02 „ 17,52%

Gewinnung des trans- und des cis-Dekalins.

Die Verseifungsprodukte des Diketo-esters wurden nach folgender Vorschrift nach *Clemmensen* reduziert. 10 g Verseifungsprodukt wurden mit 80 g amalgamiertem Zink und 20 cm^3 konz. Salzsäure im Ölbad am Rückfluss auf 170° Ölbadtemperatur erhitzt; nach einiger Zeit wurde begonnen die Lösung ab und zu mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen, wobei man beachten muss, dass nicht zu viel Chlorwasserstoff entweicht, um Verluste an Dekalin zu vermeiden. Mit dem so erhaltenen Produkt wurde die ganze Operation noch einmal wiederholt. Das Reaktionsprodukt wurde schliesslich mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl in Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und dann unter 12 mm Druck destilliert.

Aus festem Diketo-ester. Man erhielt so aus 17 g Verseifungsprodukt des festen Diketo-esters 2,5 g eines zwischen 60—70° (12 mm) siedenden Destillats, das nach 2-tägigem Erhitzen mit Kalium auf 180° nochmals destilliert wurde. Neben einem ganz geringen Vor- und Nachlauf wurden dabei folgende zwei Fraktionen aufgefangen:

	Sdp. _{12 mm}	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
1.	60,5—61,5°	0,8688	1,4680	44,19	+ 0,21
2.	61,5—63°	0,8739	1,4710	44,17	+ 0,19

Beide Fraktionen wurden zusammen nochmals 24 Stunden mit Kalium erhitzt und dann ermittelte man von der bei 62—63° (12 mm) siedenden Mittelfraktion die Daten (bei 20°):

0,8699 1,4701 44,30 + 0,32

Das Präparat erwies sich gegenüber Brom und Tetranitromethan als ganz schwach ungesättigt. Es wurde durch 1-stündiges Schütteln mit verdünnter alkalischer Permanganatlösung, wobei kurze Zeit bis auf 60° erwärmt wurde, gereinigt und dann über Natrium destilliert. Der Siedepunkt war der gleiche und auch die anderen Daten nur wenig verändert:

$d_4^{20} = 0,8667$, $n_D^{20} = 1,4691$, M_D Ber. für $C_{10}H_{18} = 43,98$, Gef. = 44,39, $EM_D = 0,41$

Es liegt hier also reines trans-Dekalin vor.

0,0721 g Subst. gaben 0,2296 g CO_2 und 0,0834 g H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13%
Gef. „ 86,84 „ 12,95%

Aus flüssigem Diketo-ester. Aus 46 g Verseifungsprodukt des flüssigen Diketo-esters erhielt man 9,5 g Dekalingemisch vom Sdp. 60—72° (12 mm). Nach 2-tägigem Erhitzen über Kalium waren die Daten der einzelnen Fraktionen:

	Sdp. _{12 mm}	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	61—63°	0,8701	1,4683
2.	63—64°	0,8736	1,4720
3.	64—65°	0,8770	1,4738
4.	65—67°	0,8821	1,4764
5.	67—69°	0,8966	1,4827

Die Fraktionen 2 und 5 wurden nochmals 1 Tag über Kalium erhitzt, wonach sie folgende Daten aufwiesen:

	Sdp. _{12 mm}	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
2.	63—64°	0,8713	1,4710	44,30	+ 0,32
5.	68—70°	0,8962	1,4803	43,80	— 0,18

Die tieferen Fraktionen enthalten also trans- und die höheren cis-Dekalin.

Synthese des 9-Methyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von Th. Ausems, A. Baart und H. J. Wignan).

Das Methyl-cyclohexen wurde durch Wasserabspaltung aus dem käuflichen 1-Methyl-cyclohexanon-(2) gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde das Carbinol mit dem halben Gewicht wasserfreien

Kaliumbisulfats in einem *Ladenburg*-Kolben auf 180—190° erhitzt, wobei das gebildete Methyl-cyclohexen überdestillierte. Das Destillat wurde nochmals mit frischem Kaliumbisulfat in der gleichen Weise behandelt. Der rektifizierte Kohlenwasserstoff sott bei 105°.

In der oben beschriebenen Weise wurde aus einem Gemisch von 184 g Methyl-cyclohexen und 128 g Acetylchlorid, ferner 400 g Zinntetrachlorid in 960 g Schwefelkohlenstoff etwa 100 g des Ketons VII vom Sdp. 80—90° (12 mm), wovon bei weitem die Hauptmenge bei 84—85° übergang, gewonnen. Das Semicarbazon schmolz bei 213°.

Die Kondensation des 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) mit Malonester in der beschriebenen Weise lieferte ein Kondensationsprodukt, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte und daher direkt weiter verseift wurde. Es wurden dabei mit Barythydrat wie auch mit Salzsäure ungefähr die gleichen Resultate erzielt. Der rohe 9-Methyl-2,4-diketo-dekalin-1-carbon-ester wurde z. B. 10 Stunden mit 10-proz. Salzsäure gekocht und dann schied man das Verseifungsprodukt mit Lauge in saure und neutrale Bestandteile. Beim Destillieren der sauren Anteile erhielt man ein in der Hauptsache bei etwa 160° (0,5 mm) siedendes dickflüssiges Öl, dessen Analysenwerte bei verschiedenen Darstellungen zwischen C 70,0—68,8 und H 9,2—8,8% lagen, während für das Methyl-diketo-dekalin VIII $C_{11}H_{16}O_2$ C 73,3 und H 8,9% und für die daraus durch Ringsprengung abgeleitete Ketonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (X bzw. XI) C 66,7 und H 9,1% berechnet sind. Aus 90 g des Methyl-acetyl-cyclohexens wurden 15—20 g dieses Gemisches erhalten. Versuche, das Gemisch durch Auflösen in Lauge und Fällen mit Kohlensäure zu trennen lieferten keine reinen Produkte.

Zur Charakterisierung wurde das Gemisch der Verseifungsprodukte mit Bromlauge oxydiert. Es wurden dazu 6 g desselben in 15 cm³ Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 9 g Brom in 200 cm³ 10-proz. Natronlauge versetzt. Nach 1-stündigem Stehen bei 0° wurden die neutralen Anteile mit Äther ausgezogen, die alkalische Lösung mit schwefliger Säure gesättigt, Schwefelsäure zugefügt und mit Äther extrahiert. Die erhaltene Säure wurde über das Silbersalz in den Methylester umgewandelt, der bei etwa 140° (12 mm) sott.

$C_{12}H_{20}O_4$	Ber. C 63,11	H 8,85%
(Dimethylester von XII)	Gef. „ 62,95	„ 9,10%

Der Rest des Gemisches der sauren Verseifungsprodukte, enthaltend das Methyl-diketo-dekalin, wurde zweimal nach *Clemmensen* reduziert und das erhaltene Reduktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Die flüchtigen Anteile gaben in etwa 60-proz. Ausbeute das bei 68—76° (14 mm) siedende rohe 9-Methyl-dekalin, das durch 2-tägiges Erhitzen mit Kalium, Destillieren und nochmaliges 1-tägi-

ges Erhitzen des Destillats mit frischem Kalium gereinigt wurde. Die bei 69—71° (12 mm) siedende Hauptfraktion wurde untersucht.

0,0959 g Subst. gaben 0,3055 g CO₂ und 0,1138 g H₂O

C₁₁H₂₀ Ber. C 86,84 H 13,16%

Gef. „ 86,87 „ 13,28%

$d_4^{20} = 0,8639$, $n_D^{20} = 1,4683$, M_D Ber. für C₁₁H₂₀ = 48,60, Gef. = 48,94, $EM_D = + 0,34$

Beim geringfügigen Vorlauf waren d und n_D etwas kleiner und beim Nachlauf wiesen beide Konstanten einen etwas höheren Wert auf.

Da sich das Produkt als schwach ungesättigt erwies, wurde es durch halbstündiges Erwärmen mit verdünnter Permanganatlösung am Wasserbade gereinigt. Das nunmehr ganz gesättigte, über Kalium destillierte 9-Methyl-trans-dekalin wies folgende Daten auf. Der Sdp. lag bei 70—71° (12 mm).

$d_4^{20} = 0,8583$, $n_D^{20} = 1,4631$, M_D Gef. = 48,82, $EM_D = + 0,22$

Herstellung des 2-Methyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von H. J. Edelmann).

Das dazu als Ausgangsmaterial nötige trans- β -Dekalol wurde unter Benützung der Angaben von W. Hüchel¹⁾ aus technischem Dekalol gewonnen. Das von den *Deutschen Hydrierwerken* bezogene Produkt war im Gegensatz zu dem von W. Hüchel benützten grösstenteils fest und wurde durch Abpressen in der hydraulischen Presse von flüssigen Anteilen befreit. 200 g des festen Presskuchens wurden 6 Stunden mit 100 g wasserfreier Oxalsäure auf 120—125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgezogen und der ungelöste Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so 25 g Krystalle vom Smp. 143°, die durch 12-stündiges Kochen mit der 3-fachen Menge 15-proz. Kalilauge verseift wurden. Der Schmelzpunkt der gewonnenen 15 g trans- β -Dekalol lag bei 53°²⁾, der Sdp. bei 115—116° (12 mm).

Zur Oxydation wurden 13 g dieses Dekalols durch Zusatz von wenig Benzol verflüssigt und dann allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6,5 g Chromtrioxyd in 120 cm³ Wasser und 6,5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch bis zur vollständigen Oxydation auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Bei der Aufarbeitung erhielt man so mindestens 12 g trans- β -Dekalon vom Sdp. 112—112,5° (12 mm). Dessen Daten $d_4^{20} = 0,9758$, $n_D^{20} = 1,4807$ stimmen ausgezeichnet mit den von Hüchel³⁾ angegebenen überein.

12 g des erhaltenen trans- β -Dekalons wurden mit einer Grignard'schen Lösung aus 4,8 g Magnesium und 20 g Methylbromid in 200 cm³ absolutem Äther behandelt. Das Reaktionsprodukt soll

¹⁾ A. 451, 123 (1926).

²⁾ Diese Schmelzpunkte stimmen genau mit den von Hüchel, l. c., angegebenen überein.

³⁾ l. c. 126.

bei 112—113° (12 mm) als dickflüssiges Öl. Es bestand nach der Analyse aus dem erwarteten Methylcarbinol.

0,1002 g Subst. gaben 0,2883 g CO₂ und 0,1078 g H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,48 H 12,01%

Gef. „ 78,52 „ 12,04%

Die erhaltenen 11 g des Methyl-dekalols wurden am kochenden Wasserbade mit dem doppelten Gewichte 95-proz. Ameisensäure einige Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Aufarbeitung destilliert und, nachdem es sich dem Siedepunkt nach als Kohlenwasserstoff erwies, durch mehrstündiges Erhitzen mit Natrium auf 150° gereinigt. Nach nochmaligem Destillieren lag der Sdp. bei 78—80° (13 mm).

Die gewonnenen 6 g des Methyl-oktalins wurden katalytisch hydriert (Platinosyd, Cyclohexanlösung). Es wurde so das trans-β-Methyl-dekalin vom Sdp. 76° (12 mm) erhalten. Die Daten waren: $d_4^{20} = 0,8670$, $n_D^{20} = 1,4681$, M_D Ber. für C₁₁H₂₀ = 48,60, Gef. = 48,75, $EM_D = +0,15$

Synthese des 4,9-Dimethyl-trans-dekalins.

(Teilweise mitbearbeitet von H. Goedhart).

Gewinnung von 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2).

Käufliches 1-Methyl-cyclohexanon-(2) der *Deutschen Hydrierwerke A. G.* wurde nach den Angaben von Kötze und Meyer¹⁾ mit Oxalester kondensiert. Zu einer Lösung von 40 g Natrium in 650 cm³ Alkohol wurde ein Gemisch von 300 g Oxalester und 200 g 1-Methyl-cyclohexanon-(2) tropfenweise zugefügt, wobei durch Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung gesorgt wurde, dass die Innentemperatur des Gemisches nicht über — 10° stieg. Man liess noch zwei Stunden bei 0° stehen und dann über Nacht bei Zimmertemperatur. Aufgearbeitet wurde durch Giessen auf Eis und Ansäuern mit Salzsäure. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst im Vakuum bis auf 100° erhitzt zur Entfernung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe. Dann wurde bis zum Aufhören der anfangs heftigen Gasentwicklung auf 180° erhitzt. Den Rückstand destillierte man unter 12 mm Druck, wobei der 1-Methyl-cyclohexanon-2-on-3-carbonester (XIII) bei 114—116° sott. Die Ausbeute betrug 70%.

Methylierung. Zu einem auf — 10° gekühlten Gemisch von 185 g Methyl-cyclohexanon-carbonester und 120 g Methylbromid wurde unter andauerndem Umschütteln eine Lösung von 23 g Natrium in 200 cm³ Methylalkohol zugetropft. Die Anwendung von Methylalkohol ist dabei wichtig, da sich bei einem Vorversuch herausstellte, dass die Natriumverbindung des Methyl-cyclohexanon-carbonesters in Äthylalkohol ziemlich schwer löslich ist und daher zu langsam mit Methylbromid in Umsetzung tritt. Das Reaktionsgemisch wird

¹⁾ B. 45, 3703 (1912).

über Nacht unter Eiskühlung stehen gelassen, dann verdampfte man durch Erwärmen im Vakuum das überschüssige Methylbromid und den Methylalkohol, fügte Wasser zu und zog mit Äther aus. Zur Entfernung der nicht methylierten Anteile des Methyl-cyclohexanon-carbonesters wurde die ätherische Lösung etwa 10 mal mit 15-proz. Kalilauge und dann einigemal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Anwendung von Natronlauge führte dabei weniger gut zum Ziele, da die Natriumverbindung des Keto-esters zu schlecht löslich ist. Das Reaktionsprodukt, das mit Eisen(III)chlorid keine nennenswerte Färbung mehr gab, wurde nun destilliert. Man erhielt so 140 g des 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-on-3-carbonesters (XIV) vom Sdp. 112—118° (12 mm).

0,1167 g Subst. gaben 0,2842 g CO₂ und 0,0981 g H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C	66,63	H	9,15%
	Gef. „	66,43	„	9,41%

Ketonspaltung. Kochen des Keto-esters XIV mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure lieferten das gesuchte Dimethyl-cyclohexanon in nur geringer Ausbeute und verunreinigt mit nicht näher untersuchten Beimengungen. Ein gutes Resultat wurde dagegen nach folgender Methode erzielt. 170 g gepulvertes Kaliumhydroxyd wurde durch Kochen mit 200 g Methylalkohol in Lösung gebracht. Der Kolben wurde dann mit einem Kork verschlossen und unter Eiskühlung kräftig geschüttelt, wobei sich aus der Lösung ganz feine Krystalle abscheiden. Zu diesem Gemisch wurde unter Eiskühlung 200 g des Dimethyl-cyclohexanon-carbonesters zugegeben. Man liess dann das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden wurde es ganz fest, wohl infolge Abscheidung des Kaliumsalzes der Ketosäure. Nach einigen Tagen trat wieder Verflüssigung ein, während sich ein feiner Niederschlag von Kaliumcarbonat abschied, also schon bei Zimmertemperatur teilweise Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung des Dimethyl-cyclohexanons stattfand. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum bei 25° der Methylalkohol abgesaugt, worauf man den festen Rückstand in Wasser auflöste und das abgeschiedene Dimethyl-cyclohexanon in Äther aufnahm. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei heftige Kohlendioxydentwicklung stattfand. Die Lösung wurde nun einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das dabei übergehende Dimethyl-cyclohexanon wurde in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Lauge von geringen sauren Beimengungen befreit. Im Rückstand der Destillation mit Wasserdampf war Dimethyl-pimelinsäure enthalten. Durch Destillation der neutralen Produkte erhielt man 100 g des 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-ons (XV) vom Sdp. 62° (12 mm). Dessen Daten

$d_4^{20} = 0,9122$, $n_D^{20} = 1,4481$, M_D Ber. für C₈H₁₄O 36,95, gef. = 37,02

stimmen gut mit den von *Wallach*¹⁾ angegebenen überein, ebenso auch der Schmelzpunkt des Semicarbazons, der bei 176° lag; es war leicht in reiner Form zu erhalten.

Analyse des Ketons: Gef. C 76,1 H 11,4%
 C₈H₁₄O Ber. „ 76,2 „ 11,1%

Gewinnung des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1).

75 g Keton gelöst in 75 cm³ Äther wurden in einem mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Kolben mit 75 g Natrium versetzt und dann das Natrium durch Zutropfenlassen von Wasser in Lösung gebracht. Die Dauer der Operation betrug ungefähr 6 Stunden. Das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Carbinol sott bei 73° (16 mm) bzw. 172° (750 mm).

$d_4^{20} = 0,9115$, $n_D^{20} = 1,4619$, M_D Ber. für C₈H₁₆O = 38,47, Gef. = 38,58

0,0909 g Subst. gaben 0,2500 g CO₂ und 0,1040 g H₂O

C₈H₁₆O Ber. C 74,93 H 12,50%
 Gef. „ 75,02 „ 12,80%

Die Substanz krystallisierte beim Stehen zum Teil in langen Nadeln.

Wasserabspaltung. Das Carbinol wurde mit dem doppelten Gewicht gepulverten wasserfreien Kaliumbisulfats in einem *Ladenburg*-Kolben auf 180—190° erhitzt, wobei das gebildete Dimethylcyclohexen zusammen mit Wasser und etwas Carbinol übergeht. Das Destillat wurde vom Wasser befreit und nochmals mit frischem Kaliumbisulfat behandelt. Aus den beiden Rückständen wurde durch Destillation im Vakuum das nicht umgesetzte Carbinol regeneriert. Dasselbe krystallisiert nach kurzer Zeit vollständig und besteht wahrscheinlich aus einer Modifikation, die nur schwer Wasser abspaltet. Die Ausbeute an 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1) (XVI) war 70%, der Sdp. lag bei 124—126°.

$d_4^{20} = 0,8006$, $n_D^{20} = 1,4487$, M_D Ber. für C₈H₁₄ = 36,48, Gef. = 36,89

0,1323 g Subst. gaben 0,4227 g CO₂ und 0,1529 g H₂O

C₈H₁₄ Ber. C 87,3 H 12,7 %
 Gef. „ 87,16 „ 12,93%

Konstitutionsbeweis für das 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1).

Oxydation zur Ketosäure. 5,2 g Dimethyl-cyclohexen wurden mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge 3-proz. Kaliumpermanganatlösung unter kräftigem Rühren bei 0° vorsichtig oxydiert. Die wasserlöslichen sauren Oxydationsprodukte wurden mit Äther extrahiert und durch Destillation gereinigt. Der Siedepunkt des dickflüssigen Öls lag bei 150—155° (12 mm).

0,1066 g Subst. gaben 0,2371 g CO₂ und 0,0844 g H₂O

C₈H₁₄O₃ Ber. C 60,73 H 8,92%
 Gef. „ 60,67 „ 8,86%

¹⁾ A. 397, 200 (1913).

Bei der Oxydation der Ketosäure mit Bromlauge wurde ein nicht einfach trennbares Gemisch erhalten.

Umwandlung des Glykols ins 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2). 5,2 g Dimethyl-cyclohexen wurden mit einer 1-proz. Lösung von 10 g Kaliumpermanganat unter kräftigem Rühren bei 0° oxydiert. Nach der Entfärbung des Permanganats wurde der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Der nicht zur Krystallisation neigende Extrakt wurde einige Stunden mit 20-proz. Schwefelsäure gekocht. Das mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt lieferte beim Destillieren neben 2 g Rückstand 1,5 g eines bei 60—70° (12 mm) siedenden Öls, das vollständig ins Semicarbazon übergeht. Dieses schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 196°.

5,140 g Subst. gaben 11,090 mg CO₂ und 4,23 mg H₂O

C₉H₁₇ON₃ Ber. C 58,97 H 9,36%

Gef. „ 58,84 „ 9,21%

Es liegt hier das Semicarbazon der diastereomeren Form des 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) vor¹⁾. Um auszuschliessen, dass nicht etwa das nach der Literatur²⁾ bei 190° schmelzende Semicarbazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) vorliegt, wurde letzteres bereitet durch Methylieren des aus 1,4-Methyl-cyclohexanon und Oxalester gewonnenen Keto-esters und Verseifung desselben nach den oben beschriebenen Methoden. Das Gemisch der beiden bei 190° und 196° schmelzenden Semicarbazone schmolz unscharf bei etwa 185°.

Herstellung des 4,9-Dimethyl-5,7-diketo-trans-dekalins (XVIII).

Das 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(2) wurde in der beschriebenen Weise mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid umgesetzt. Aus 44 g des Kohlenwasserstoffs erhielt man beim Destillieren des Reaktionsproduktes nach dem Behandeln mit Diäthylanilin 27 g des bei etwa 90—95° (14 mm) siedenden 1,3-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(2) (XVII) neben 4 g unverändertem Kohlenwasserstoff. Zur Charakterisierung wurde aus dem Keton das Semicarbazon hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215° schmolz.

5,200 mg Subst. gaben 11,990 mg CO₂ und 4,22 mg H₂O

C₁₁H₁₉ON₃ Ber. C 63,11 H 9,15%

Gef. „ 62,89 „ 9,08%

27 g der Acetylverbindung wurden mit Malonester kondensiert. Aus den neutralen Produkten der Umsetzung konnte man nach Verseifung des beigemengten Malonesters bei der nachfolgenden Destillation 12 g der Acetylverbindung regenerieren. Die 15 g der erhaltenen sauren Kondensationsprodukte krystallisieren nicht und geben

¹⁾ Zelinsky, B. **30**, 1543 (1897).

²⁾ Sabatier und Mailhe, C. r. **142**, 554 (1906); Ann. chim. [8] **10**, 570 (1907).

in starker Verdünnung mit Eisen(III)chlorid eine rotbraune Farbe. Zur Verseifung des darin enthaltenen 4,9-Dimethyl-5,7-diketo-dekalin-8-carbonesters wurden zwei Methoden versucht.

Die Verseifung mit der etwa 50-proz. methylalkoholischen Kalilauge in der Kälte wurde nach der oben bei der Herstellung des Dimethyl-cyclohexanons beschriebenen Vorschrift ausgeführt, wobei nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum in folgender abgeänderter Weise vorgegangen wurde. Der feste Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und dann 2 Stunden am Wasserbade am Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Verdünnen mit Wasser zunächst mit Äther und dann mit Essigester ausgezogen. Die vereinigten Lösungen wurden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft und nach dem Destillieren des Rückstandes erhielt man, ausgehend von 15 g rohem Diketo-ester, 5 g des rohen Diketons vom Sdp. 150—170° (0,1 mm), die eine hellgefärbte zähe Masse darstellt, die fast keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid zeigt. Beim Stehenlassen der ätherischen Lösung krystallisiert das Diketon XVIII aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 166°.

In einem anderen Versuch konnte das gleiche Diketon in besserer Ausbeute erhalten werden bei 3-stündigem Kochen von 20 g Diketo-ester mit 15-proz. Salzsäure. Das so erhaltene rohe Diketon krystallisierte fast vollständig. Der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren wie oben lag bei 166°.

4,536 mg Subst. gaben 12,290 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₂	Ber. C 74,2	H 9,3 %
Gef. „	73,90	„ 9,47%

Über das 4,9-Dimethyl-trans-dekalin.

Das krystallisierte Diketon und die flüssigen Beimengungen desselben wurden gesondert nach *Clemmensen* reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und man untersuchte davon nur die flüchtigen Anteile, die mit Natronlauge von sauren Anteilen befreit wurden. Die bei 75—90° (12 mm) siedende Rohfraktion wurde zweimal durch Erhitzen und Destillieren über Kalium gereinigt. Die Daten der Hauptfraktion des Kohlenwasserstoffs aus dem krystallisierten Diketon waren:

Sdp. 77—78° (12 mm), $d_4^{20} = 0,8655$, $n_D^{20} = 1,4692$, M_D Ber. für C₁₂H₂₂ = 53,22,
Gef. = 53,63, $EM_D = +0,42$

und diejenigen des Kohlenwasserstoffs aus den flüssigen Anteilen des Diketons:

Sdp. 77—80° (12 mm), $d_4^{20} = 0,8679$, $n_D^{20} = 1,4712$, M_D Gef. = 53,42, $EM_D = +0,35$

Da die Bestimmungen der Dichte und Lichtbrechung der verschiedenen Dekaline bei der jeweiligen Zimmertemperatur ausgeführt

wurden, so ermittelte Herr Dr. *H. W. Huyzer* unter Benützung der *Eykman'schen* Apparate an Hand des letzteren Präparates die Temperaturkoeffizienten, die wir bei der Umrechnung anwandten:

$$d_4^{14} = 0,8720, \quad d_D^{34,6} = 0,8554, \quad n_D^{17,5} = 1,4723, \quad n_D^{32,8} = 1,4653.$$

$$\Delta d \text{ pro } 1^\circ = 0,0008, \quad \Delta n_D \text{ pro } 1^\circ = 0,00047$$

Der Kohlenwasserstoff aus dem krystallisierten Diketon wurde durch Erwärmen mit verdünnter Permanganatlösung weiter gereinigt. Die Daten waren:

$$\text{Sdp. } 77-78^\circ (12 \text{ mm}), \quad d_4^{20} = 0,8633, \quad n_D^{20} = 1,4659, \quad M_D \text{ Gef.} = 53,28, \quad EM_D = + 0,08$$

Synthese des 3-Äthyl-9-methyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von *J. H. v. d. Hulst*.)

1-Methyl-2-butyryl-cyclohexen-(1) (XIX). Zu der auf -20° abgekühlten Lösung von 300 g Zinntetrachlorid in 800 g Schwefelkohlenstoff wurde das Gemisch von 100 g 1-Methyl-cyclohexen und 110 g Butyrylchlorid so langsam zugefügt, dass die Innentemperatur nie über -10° stieg. Man erhielt schliesslich 80 g des rohen Ketons, das bei $123-128^\circ$ (30 mm) sott.

Kondensation mit Malonester und Verseifung. In der üblichen Weise wurde der Diketo-ester XX aus den erhaltenen 80 g Keton bereitet. Das amorphe Produkt erhitzte man 24 Stunden mit 250 cm³ 10-proz. Salzsäure zum Sieden. Beim Fraktionieren der sauren Produkte erhielt man 13 g vom Sdp. $156-160^\circ$ (0,3 mm). Der Analyse nach (Gef. C 70,7 und H 10,0%) lag ein Gemisch des gesuchten Diketons und der daraus durch Ringaufspaltung abgeleiteten Ketosäure vor.

Reduktion nach Clemmensen. Die Operation wurde wie in den anderen hier beschriebenen Fällen mit der gleichen Substanz zweimal nacheinander ausgeführt. Das durch zweimaliges Destillieren über Kalium erhaltene Öl sott bei $104-107^\circ$ (20 mm). Nach der Reinigung durch Erhitzen mit Permanganatlösung und nochmaliges Destillieren über Natrium zeigte der Kohlenwasserstoff folgende Daten:

$$\text{Sdp. } 97-98^\circ (12 \text{ mm}), \quad d_4^{20} = 0,8630, \quad n_D^{20} = 1,4665, \quad M_D \text{ Ber. für } C_{13}H_{24} = 57,84, \\ \text{Gef.} = 57,88, \quad EM_D = + 0,04$$

Synthese des 3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von *J. de Liver*.)

Aus dem 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1) wurde in der oben bei der Herstellung der Butyrylverbindung XIX angedeuteten Weise das 1,3-Dimethyl-2-butyryl-cyclohexen-(1) (XXI) hergestellt. Aus 42 g Dimethyl-cyclohexen und 40 g Butyrylchlorid erhielt man 15 g der Butyrylverbindung, die bei etwa 85° (0,3 mm) sott. Daneben wurde die Hauptmenge der angewandten Ausgangsstoffe wieder zurückgewonnen.

Nach erfolgter Malonesterkondensation, wobei man den grössten Teil der Ausgangsstoffe unverändert regenerierte, und Verseifung des erhaltenen Diketo-esters XXII durch Kochen mit 15-proz. Salzsäure erhielt man das bei ungefähr 160° (0,3 mm) siedende rohe Diketon, woraus man durch Reduktion nach *Clemmensen* und die übliche Reinigung (auch mit Permanganat) des gewonnenen rohen Kohlenwasserstoffs schliesslich das reine 3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalin erhielt, das folgende Daten aufwies:

Sdp. 112—113° (14 mm), $d_4^{20} = 0,8703$, $n_D^{20} = 1,4727$, M_D Ber. für $C_{14}H_{26} = 62,46$,
Gef. = 62,56, $EM_D = + 0,10$

Synthese des 1-Methyl-cyclohexyliden-2-essigester-1-(β -propionester).

(Formel XXVI.)

Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon mit β -Jodpropionester.

25 g 1-Methyl-cyclohexanon wurden in ätherischer Lösung 5 Stunden mit 10 g Natriumamid gekocht, dann in der Kälte mit 50 g β -Jodpropionester versetzt. Nachdem die heftige Reaktion nachgelassen hatte, kochte man noch 4 Stunden. Beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes erhielt man 17 g vom Sdp. 148—152° (12 mm).

0,1298 g Subst. gaben 0,3242 g CO_2 und 0,1133 g H_2O
 $C_{12}H_{20}O_3$ Ber. C 67,9 H 9,4 %
Gef. „ 68,05 „ 9,75%

Es liegt hier wohl ein Gemisch des 1-Methylcyclohexan-2-on-1-(β -propionester) (Formel XXIII) und 1-Methyl-cyclohexan-2-on-3-(β -propionester) (Formel XXIV) vor.

Bei späteren Wiederholungen der obigen Kondensation wurde β -Chlorpropionester genommen, womit man die gleiche Ausbeute erzielte.

Reindarstellung des 1-Methyl-cyclohexan-2-on-1-(β -propionester).

13,6 g des erhaltenen Gemisches der beiden Keto-ester XXIII und XXIV wurden in 260 cm³ Petroläther mit 9,5 g Oxalester und 1,5 g gepulvertem Natrium zusammengebracht. Da die Umsetzung nur sehr langsam vor sich geht, schüttelte man 2 Tage auf der Schüttelmaschine. Beim wiederholten Destillieren des Kondensationsproduktes im Hochvakuum erhielt man 7 g eines bei 153—157° siedenden Öls (0,3 mm), dessen Analysenwerte auf den 1-Methyl-cyclohexan-2-on-3-carbonester-1-(β -propionester) (Formel XXV) stimmten.

0,1502 g Subst. gaben 0,3507 g CO_2 und 0,1179 g H_2O
 $C_{15}H_{24}O_5$ Ber. C 63,4 H 8,4 %
Gef. „ 63,68 „ 8,78%

Die Verseifung und Ketonspaltung des so erhaltenen β -Ketoesters wurde durch Kochen mit 15-proz. Lauge durchgeführt. Der

Versuch wurde abgebrochen, nachdem die Eisen(III)chloridreaktion verschwunden war. Das saure Umsetzungsprodukt wurde durch 8-stündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure verestert. Man erhielt so beim fraktionierten Destillieren einen bei etwa 150° (15 mm) siedenden Anteil, der nach der Analyse aus dem Keto-ester XXIII besteht.

0,1126 g Subst. gaben 0,2795 g CO₂ und 0,0988 g H₂O
 $C_{12}H_{20}O_3$ Ber. C 67,9 H 9,4%
 Gef. „ 67,7 „ 9,8%

Umsetzung mit Bromessigester. Aus 10,5 g reinem Keto-ester, 8,3 g Bromessigester und 3,5 g Zink in Benzollösung erhielt man bei der Aufarbeitung etwa $\frac{2}{3}$ des Keto-esters unverändert zurück. Es wurde daher die Umsetzung einigemal mit dem jeweils regenerierten Material wiederholt. Schliesslich wurden 5 g des bei 130—132° (0,3 mm) siedenden Kondensationsproduktes XXVI erhalten.

0,1188 g Subst. gaben 0,2951 g CO₂ und 0,0965 g H₂O
 $C_{16}H_{26}O_4$ Ber. C 68,1 H 9,2 %
 Gef. „ 67,71 „ 9,09%

Synthese des Glycidesters aus 1-Methyl-1-(γ -buttersäure-äthyl-ester)-cyclohexan-2-on.
 (Formel XXX.)

Kondensation des 1-Methyl-cyclohexanons mit γ -Jodbutyronitril.

Durch Umsetzung von Trimethylen-chlorobromid mit Kaliumcyanid wurde das Chlorbutyronitril hergestellt, das durch Kochen mit Natriumjodid in Aceton zum Jodbutyronitril umgesetzt wurde, das bei 112—113° (16 mm) sott.

15 g 1-Methyl-cyclohexanon wurden mit 5,7 g Natriumamid in 100 cm³ Äther 5 Stunden gekocht, danach 19 g Jodbutyronitril zugesetzt und wieder 5 Stunden gekocht. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches erhielt man 4,5 g des Gemisches der Nitrile XXVII und XXVIII, das bei ungefähr 150° (12 mm) sott. Die Verseifung des Nitrilgemisches geschah am besten durch Behandlung mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure. Man liess es zunächst 1 Tag mit der Bromwasserstoffsäure stehen und erhitzte es dann 1 Tag am kochenden Wasserbade. Die bei der Aufarbeitung erhaltenen neutralen Anteile wurden wieder mit Bromwasserstoffsäure erhitzt. Schliesslich wurde das saure Verseifungsprodukt durch Extraktion mit Äther isoliert und dann gleich durch Kochen mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure verestert. Der Siedepunkt des Estergemisches lag bei 150—152° (12 mm).

0,0944 g Subst. gaben 0,2409 g CO₂ und 0,0840 g H₂O
 $C_{13}H_{22}O_3$ Ber. C 69,0 H 9,7%
 Gef. „ 69,5 „ 9,9%

*Reindarstellung des 1-Methyl-1-(γ -buttersäure-äthylester)-
cyclohexan-2-ons (XXIX).*

Diese geschah durch Kondensation mit Oxalester genau in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise (bei der Darstellung des reinen Esters XXIII), mit dem Unterschied, dass zum Schlusse die Ketosäure über das Silbersalz mit Äthyljodid verestert wurde. Der Siedepunkt des Esters lag bei 150—155° (12 mm).

Glycidester. 4,6 g des Keto-esters wurden mit 2,8 g Chlor-essigester nach der bekannten Vorschrift mit Natriumäthylat kondensiert. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes erhielt man eine bei 148—150° (0,1 mm) siedende Fraktion, deren Analysenwerte auf das Vorliegen des Glycidesters XXX hindeuten.

0,1369 g Subst. gaben 0,3256 g CO₂ und 0,1119 g H₂O

C₁₇H₂₈O₅ Ber. C 65,4 H 9,0%

Gef. „ 64,9 „ 9,1%

Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LX¹).

Über den räumlichen Bau des Dekalinringes bei den Sesquiterpenen

von L. Ruzieka, D. R. Koolhaas und Alida H. Wind.

(31. VIII. 31.)

Durch zahlreiche Untersuchungen wurde gezeigt, dass die meisten bicyclischen Sesquiterpene den hydrierten Naphtalinring enthalten. Es ist bemerkenswert, dass alle²⁾ Vertreter dieser Gruppe der bicyclischen Sesquiterpene unabhängig von der Lage der beiden Doppelbindungen und der Alkylgruppen, also sowohl die der Cadinen- wie der Selenen-untergruppe, ungefähr das gleiche spezifische Gewicht von etwa 0,918 (bei etwa 20°) aufweisen. Im Gegensatz dazu liegt die Dichte der anderen bicyclischen Sesquiterpene, denen nicht der Naphtalinring zu Grunde liegt, bei etwa 0,90 (bei etwa 20°). Da sich nach den Untersuchungen von W. Hüchel³⁾ das cis- und das trans-Dekalin in der Dichte um etwa 0,026, und bei unseren synthetischen Präparaten⁴⁾ sogar um 0,029, unterscheiden, wobei dem cis-

¹⁾ LIX. Mitt. Helv. **14**, 1151 (1931).

²⁾ Ganz vereinzelte stärkere Abweichungen betreffen weniger gut definierte Verbindungen. So liegt z. B. die Dichte des Iso-zingiberens, eines durch Cyclisation synthetisch erhaltenen Sesquiterpens der Cadinen-untergruppe, nach Semmler, B. **46**, 1814 (1913) bei 0,912.

³⁾ B. **57**, 1639 (1924).

⁴⁾ Helv. **14**, 1151 (1931).