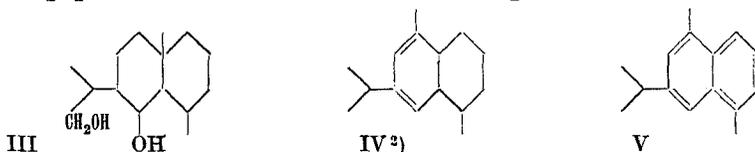


zeit der Alantolactone vorläufig aufrecht halten und die Formeln I und II können somit nur Bestandteilen der als „Alantolacton“ und „Iso-alantolacton“ bezeichneten Gemische zukommen. Die Verhältnisse dürften hier wohl ähnlich liegen wie beim Eudesmol, wo es gelang, durch Abbauprodukte die Anwesenheit zweier bisher noch nicht voneinander getrennter Sesquiterpenalkohole nachzuweisen, die sich nur durch die etwas verschiedene Lage der einen Doppelbindung unterscheiden, welche von einem Kohlenstoff ausgehend nach zwei Richtungen hin verläuft.

Als Stütze der eben geäußerten Vermutung können wir vorläufig nur eine Beobachtung mitteilen. Wenn in der Formel II die Lage der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung der Seitenkette richtig ist, so sollte daraus beim Ozonisieren Brenztraubensäure entstehen, die wir allerdings nicht fassen konnten, oder aber als deren weiteres Abbauprodukt Essigsäure. *Hansen*¹⁾ hatte bei der Oxydation der wasserlöslichen Spaltprodukte des Iso-alantolactons mit Chromsäure die Entstehung von Essigsäure durch „Geruchs- und Farbenreaktionen“ wahrscheinlich gemacht. Diesem „Nachweis“ ist schon deswegen nur geringe Bedeutung beizumessen, da die Essigsäure auch durch Oxydation eines wasserlöslichen Spaltstückes aus dem Ringe selbst hätte gebildet sein können. Wir haben daher nur die wasserdampfflüchtigen Ozonisationsprodukte auf die Anwesenheit von Essigsäure quantitativ geprüft und dabei 15—20% der molekularen Menge nachgewiesen, die ferner durch Überführung ins Anilid charakterisiert wurde. Es scheint uns danach unsicher zu sein, ob das Iso-alantolacton wirklich eine reine Verbindung der Formel II ist. Die Anwesenheit anderer Isomerer, die beim Ozonisieren keine Essigsäure liefern, ist durchaus möglich. Ebenso unsicher ist die Einheitlichkeit des Alantolactons, da wir daraus in der gleichen Weise 4—7% der molekularen Menge Essigsäure erhalten konnten.

Im Anschluss daran teilen wir hier noch die Aufklärung einer bemerkenswerten Umlagerung bei einer Abbaureihe der Alantolactone mit. Bei der Reduktion von Tetrahydro-alantolacton mit Natrium und Alkohol erhielten wir ein Glykol (III), das mit Bromwasserstoff erhitzt ein bromhaltiges Gemisch gibt, welches durch Behandeln mit Dimethylanilin schliesslich zu einem Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄ führte. Bei der Dehydrierung des letzteren mit Selen isolierten wir als Hauptprodukt einen unbekanntem Naphtalinkohlenwasserstoff



¹⁾ B. 64, 1904 (1931), vgl. dazu auch *Helv.* 14, 1095 (1931).

der Formel $C_{15}H_{18}$. Da man bei der gleichen Dehydrierung der Alantolactone selbst das 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin $C_{13}H_{14}$ erhielt, so kann die Entstehung des zwei Kohlenstoffatome mehr enthaltenden Naphtalinkohlenwasserstoffs nur erklärt werden, wenn man bei dem Erhitzen des Glykols mit Bromwasserstoffsäure eine Wanderung der am quaternären Brückenkohlenstoff sitzenden Methylgruppe an eine benachbarte Stelle voraussetzt, und zwar höchstwahrscheinlich in den zuerst die Hydroxylgruppen, und dann die zwei Doppelbindungen enthaltenden Ring, wonach für den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ Formel IV¹⁾ und für den daraus gebildeten Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ Formel V des 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalins folgt. Der letztere Kohlenwasserstoff wurde nun synthetisch hergestellt und sowohl Pikrat wie Trinitrobenzolat erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit den ausgehend vom Alantolacton erhaltenen Präparaten.

Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs IV handelt es sich also um eine Pinakolinumlagerung, die an den ganz analogen Übergang von Santonin in Desmotropo-santonin²⁾ erinnert, wobei vielleicht der Unterschied besteht, dass in letzterem Falle nach der Wanderung der Doppelbindung ein aromatischer Ring vorliegt und beim Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ lediglich ein zweifach ungesättigter. Es ist aber immerhin möglich, dass in unserem Kohlenwasserstoff „ $C_{15}H_{24}$ “ teilweise schon Dehydrierung des einen Ringes stattgefunden hat beim Erhitzen mit Bromwasserstoff und somit in Wirklichkeit der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, also ein Tetrahydro-naphtalinderivat, den Ausgangskörper zur Bildung des $C_{15}H_{18}$ darstellt, wodurch diese Umlagerung in Analogie mit der „erschöpfenden Bromierung“ von *v. Baeyer* und *Villiger* treten würde.

Neben dem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ konnte beim fraktionierten Krystallisieren der Mutterlaugen von dessen Pikrat noch in kleiner Menge ein bei etwa 85° schmelzendes Pikrat erhalten werden, das nach der Mischprobe identisch war mit dem früher von *Ruzicka* und *van Melsen*³⁾ als einziges Produkt bei der gleichen Dehydrierung beobachteten, bei 87° schmelzenden Pikrat. Die erhaltene Menge war für eine zuverlässige Entscheidung der Zusammensetzung ungenügend und somit muss auch unsere damals geäußerte Vermutung, dass es sich vielleicht um das 1-Methyl-7-isopropenyl-naphtalin handle, offen gelassen werden.

Zum weiteren Vergleich wurde auch das 1,4-Dimethyl-6-isopropylnaphtalin (XI) synthetisch hergestellt, welches das gleiche

¹⁾ Die Lage der beiden Doppelbindungen ist unbekannt und in der obigen Formel nur schematisch angegeben. Sie liegen natürlich im linken Ring.

²⁾ *Clemo, Haworth* und *Walton*, Soc. 1929, 2368; 1930, 1110, vgl. auch *Helv.* 13, 1117 (1930).

³⁾ *Helv.* 14, 409 (1931).

Kohlenstoffgerüst wie Desmotropo-santonin aufweist. Seine kristallisierten Derivate erwiesen sich als deutlich verschieden von denen des erstgenannten Isomeren.

Experimenteller Teil.

Ozonisation des Iso-alantolactons.

(bearbeitet von P. Pieth).

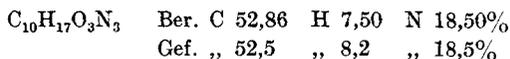
Nachweis der Essigsäure. 2 g Iso-alantolacton vom Smp. 114—116° wurden in reinstem Kohlenstofftetrachlorid, das durch Destillieren über Phosphorpentoxyd gereinigt war, bis zur Sättigung gegen Brom ozonisiert. Das Lösungsmittel entfernte man möglichst weitgehend durch Evakuieren und erhitzte den Rückstand mit 100 cm³ Wasser 3 Stunden am kochenden Wasserbade. Hierauf wurde das Wasser im Vakuum bei etwa 80° abdestilliert und der trockene Rückstand noch zweimal nach Zusatz von je 30 cm³ Wasser eingedampft, wobei für die quantitative Gewinnung der übergehenden flüchtigen Produkte durch Kühlen der Vorlagen mit Eis-Kochsalz und Kohlendioxyd-Äther Sorge getragen wurde. Das Destillat wurde zur Oxydation etwa vorhandener Brenztraubensäure mit 11 g Chromtrioxyd und 30 cm³ konz. Schwefelsäure 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann unter Anwendung eines Schaumfängers wie anfangs eingedampft; letztere Operation wurde noch zweimal nach Zusatz von je 100 cm³ Wasser wiederholt. Nachdem man sich durch die Bariumchloridprobe überzeugt hatte, dass im Destillat keine Schwefelsäure anwesend war, wurde mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Verbraucht wurden 11,8 cm³ einer 0,1-n. Lösung. Nach dem Verdampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstands bis zur Gewichtskonstanz auf 200° erhielt man 0,102 g, entsprechend einem Äquiv.-Gew. von 86 (berechnet für Natriumacetat = 82) bzw. 14,7% von 1 Mol. Das erhaltene Natriumacetat wurde mit 0,5 g Thionylchlorid gekocht und dann das Anilid bereitet. Nach wiederholtem gründlichen Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt umkristallisiert. Nach Smp. 114° und Mischprobe lag Acetanilid vor.

Ein mit 1,5 g Iso-alantolacton vom Smp. 109—110° wiederholter Versuch ergab 18,4% von 1 Mol Natriumacetat (Äquiv.-Gewicht gef. = 80,0).

Zum Vergleich wurden zwei Proben Alantolacton vom Smp. 73° ganz gleich behandelt und dabei 7,0 bzw. 3,9% von 1 Mol Natriumacetat erhalten.

Versuch zur Isolierung höherer Spaltprodukte. Durch fraktionierte Destillation der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Spaltprodukte konnte man kein gut charakterisiertes Produkt gewinnen. Es entstand zwar aus einem bei 173—176° (0,25 mm) siedenden

Anteil ein bei 224° schmelzendes Semicarbazon, dessen Analysenwerte uns jedoch nicht die Ableitung einer plausiblen Formel erlaubten. Es wurden daher die von einer anderen Ozonisation des Isoalantolactons vom Smp. 107—109° herrührenden Spaltprodukte in verdünnter Natronlauge gelöst und bei 0° mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung nachoxydiert, bis ein kleiner Überschuss der letzteren etwa 15 Minuten lang bestehen blieb. Die sauren Oxydationsprodukte wurden nach dem Extrahieren mit Äther durch 24-stündiges Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Die bei 90—105° (12 mm) siedenden Anteile des Estergemisches lieferten in geringer Menge ein Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 125° schmolz.

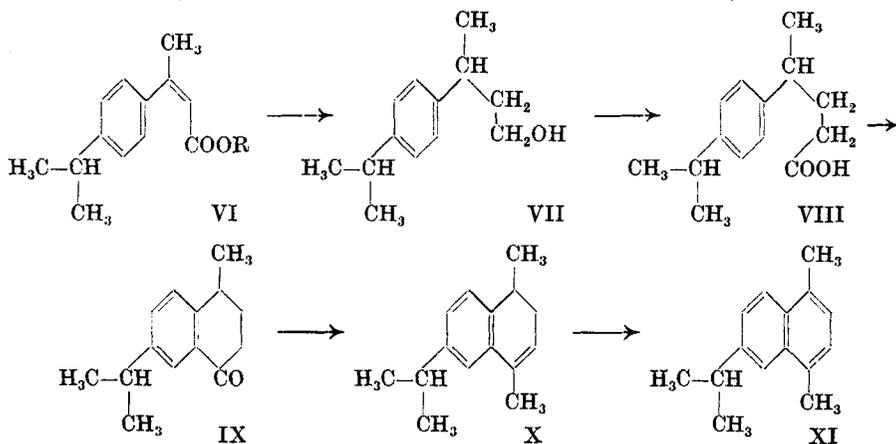


Es liegt hier vielleicht das Semicarbazon des Methylesters einer Ketosäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ vor (1-Methyl-cyclohexan-3-on-1-carbonsäure?).

Von den höhersiedenden Fraktionen des Estergemisches gab die vom Sdp. 120—130° (0,1 mm) ein nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 198° schmelzendes Semicarbazon, das sich nach der Mischprobe als identisch erwies mit dem schon früher¹⁾ in analoger Weise aus rohem Alantolacton gewonnenen Semicarbazon, für das damals bei verhältnismässig raschem Erhitzen der Smp. 207—208° beobachtet wurde und das bei langsamem Erhitzen bei etwa 198° schmilzt.

Synthese des 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalins

(bearbeitet von L. Ehmam, P. Maderni und F. Vass).



Die Arbeitsweise lehnt sich eng an die bei anderen Synthesen methylierter Naphtaline gegebenen genauen Vorschriften an. Das

¹⁾ Helv. 14, 407 (1931).

benötigte p-Isopropyl-acetophenon wurde nach der von *Widman*¹⁾ gegebenen Vorschrift aus synthetischem Cumol dargestellt. Dieses Keton lieferte beim Erhitzen mit Bromessigester und Zink in benzolischer Lösung in 60-proz. Ausbeute ein zwischen 135—170° (13 mm) siedendes Gemisch von Estern. Nach Bromierung des vielleicht beigemengten Oxyesters mit Phosphortribromid und darauffolgender Bromwasserstoff-Abspaltung mit Dimethylanilin erhielt man den p-Isopropyl- β -methyl-zimtsäure-ester VI, der scharf bei 172° (13 mm) siedete.

$C_{15}H_{20}O_2$ Ber. C 77,5 H 8,7%
Gef. „ 77,4 „ 9,0%

Der aus diesem Ester durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol gewonnene γ -(p-Cumyl)-butylalkohol (VII) destillierte zwischen 148—149° (12 mm) als farbloses, dickes Öl. Aus der alkalischen Mutterlauge gelang es, die p-Isopropyl- β -methylhydrozimtsäure zu isolieren, die bei 176—177° (12 mm) siedete. Das aus dem Alkohol VII hergestellte Bromid, Sdp. 147—148° (12 mm), lieferte über das entsprechende Nitril die γ -(p-Cumyl)-valeriansäure (VIII), Sdp. 190—191° (10 mm).

$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,3 H 9,1%
Gef. „ 76,0 „ 8,9%

Das Säurechlorid besitzt den Sdp. 160—161° (12 mm) und lieferte mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 80-proz. Ausbeute das 1-Methyl-6-isopropyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin (IX), ein dickliches, schwach gelbliches Öl, das bei 164—165° (10 mm) destillierte. Das daraus hergestellte Semicarbazon schmolz bei 175—176° (unter Zersetzung).

Die Umsetzung des Ketons mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid gab direkt unter Wasserabspaltung das bei 154—155° (12 mm) siedende 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-1,2-dihydro-naphtalin (X), welches beim Erhitzen mit Selen auf 320° in das gesuchte 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalin (XI), Sdp. 155—157° (12 mm) übergeführt wurde.

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in orange-roten Nadeln, die bei 102,5—103° schmelzen.

Die goldgelbe Additionsverbindung mit Trinitrobenzol schmilzt bei 144,5—145,5°.

$C_{21}H_{21}O_6N_3$ Ber. C 61,3 H 5,1%
Gef. „ 61,5 „ 5,0%

Synthese des 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalins

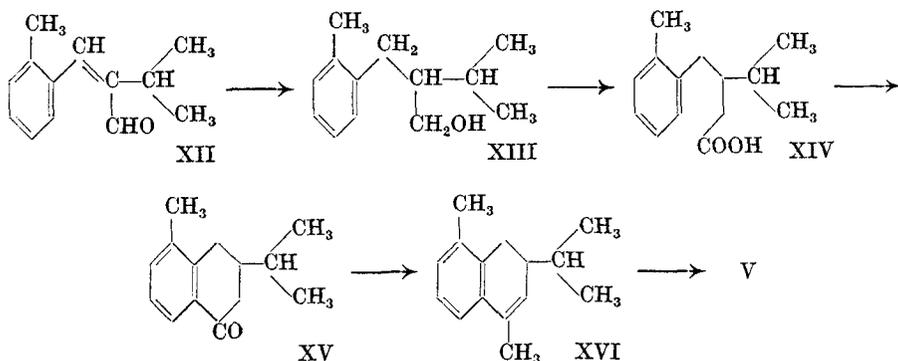
(bearbeitet von *T. Reichstein* und *K. Pfähler*).

Der benötigte Iso-valeraldehyd wurde nach *Bodroux*²⁾ und *Tschitschibabin* durch Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid

¹⁾ B. 21, 2225 (1888).

²⁾ Bl. [3] 31, 587 (1904).

auf Orthoameisensäure-ester und nachfolgende Spaltung des entstandenen Acetals dargestellt.



α -Isopropyl- β -(*o*-tolyl)-acrolein (XII). Ein Gemisch von 6,6 g Iso-valeraldehyd und 11,5 g *o*-Tolylaldehyd wurden in verdünntem Äthylalkohol (400 g Alkohol und 200 g Wasser) mit 40 g 10-proz. Natronlauge 8 Tage geschüttelt, dann mit Äther ausgezogen, mit Wasser und konz. Calciumchloridlösung gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Man erhielt neben viel unverändertem *o*-Tolylaldehyd ein gelbes, dickflüssiges Produkt, das bei 82° (0,1 mm) destillierte. Die Ausbeute an ungesättigtem Aldehyd betrug durchschnittlich ca. 25% der nach der Theorie zu erwartenden Menge. Ein krystallisierendes Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

8 g des Aldehyds wurden in Gegenwart von 1 g Platinoxid in 50 g frisch destilliertem Äthylalkohol mit Wasserstoff geschüttelt. Nach ungefähr 5 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Der bei der Hydrierung entstandene β -Isopropyl- γ -(*o*-tolyl)-propylalkohol (XIII) destillierte zwischen 86—89° (0,07 mm), und lieferte beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 140° das entsprechende Bromid, welches bei ungefähr 84—89° (0,1 mm) siedete. Das daraus durch Umsetzung mit Kaliumcyanid gewonnene Nitril, Sdp. 90—100° (0,1 mm), wurde mit alkoholischem Kali zur β -Isopropyl- γ -(*o*-tolyl)-buttersäure (XIV) verseift. Die Säure destillierte bei 125—130° (0,06 mm) als dicke, klare Flüssigkeit.

Das mittels Thionylchlorid dargestellte Säurechlorid lieferte bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff das 1-Methyl-5-keto-7-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XV), welches bei 120° (0,3 mm) siedete und in der Vorlage erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz das Produkt bei 60—61°.

$C_{14}H_{18}O$	Ber. C 83,2	H 8,9%
	Gef. „ 83,3	„ 9,2%

Die Kondensation des Ketons mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid gab das bei 108° (0,8 mm) siedende 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-7,8-dihydro-naphtalin (XVI), das beim Erhitzen mit 1 Atom Schwefel auf 180—240° in das 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalin (V), Sdp. 110—112° (0,8 mm) überging.

Das Pikrat bildete orangegelbe Nadelchen vom Smp. 115,5—116,5°.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$	Ber. C 58,99	H 4,95%
	Gef. „ 58,90	„ 4,79%

Die Trinitrobenzol-Verbindung krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 145—147° schmolzen.

Anhang.

Bemerkungen zur Anwendung von Aluminiumchlorid oder Selen bei der Synthese von methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen.

E. de Barry-Barnett und *J. W. Cook*¹⁾ beschrieben kürzlich eine neue Cadalinsynthese und leisten sich dabei die merkwürdige Bemerkung, dass unsere Synthese des Cadalins²⁾ eine gewisse Unsicherheit in sich berge, da dabei Aluminiumchlorid für die Durchführung eines Ringschlusses Verwendung fand. Nach diesen Autoren sollte nämlich Aluminiumchlorid dabei Wanderung von Methylgruppen bewirken können. Zur Vermeidung von Verwirrungen müssen wir aber hervorheben, dass man unter den Bedingungen der normalen *Friedel-Crafts*'schen Reaktion, also beim Arbeiten in Petroläther- oder Schwefelkohlenstofflösung noch nie eine Wanderung einer Methylgruppe beobachten konnte. Wenn also die genannten Autoren kein Beispiel einer solchen Wanderung unter diesen Bedingungen angeben können, muss deren Behauptung als vollständig irreführend abgelehnt werden.

Ebenso kritiklos und den Erfahrungen widersprechend ist eine zweite Bemerkung der gleichen Autoren in derselben Abhandlung, dass nämlich die Bildung eines Naphtalinkohlenwasserstoffs beim Kochen eines Alkohols mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure „zuverlässiger“ sei für die Erkenntnis der Konstitution als die Bildung beim Erhitzen mit Selen. Es sei auch hier betont, dass bisher bei der Selendehydrierung, speziell in der Naphtalinreihe, noch nie Wanderung einer Alkylgruppe beobachtet wurde²⁾, dass dagegen Umlagerungen beim Erhitzen von Alkoholen mit Jodwasserstoffsäure sehr häufig in Erscheinung treten, also die Zuverlässigkeit dieser beiden Reaktionen umgekehrt liegt, als es die genannten Autoren meinen.

Ganz ähnlich steht es auch mit der Zuverlässigkeit der zwei Cadalinsynthesen. Die Gewinnung von Cadalin nach *de Barry-Barnett* und *Cook* aus dem Brom-1,6-dimethyl-naphtalin ist weniger ein Beweis für die Konstitution des ersteren, als vielmehr ein solcher für die 4-Stellung des Broms im letzteren, da sich unter Berücksichtigung der komplizierten Substitutionsverhältnisse im Naphtalinring der Verlauf der Bromierung aus dem anderer Substitutionen nicht mit voller Sicherheit voraussagen lässt.

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

¹⁾ Soc. 1933, 22.

²⁾ Vgl. auch Helv. 16, 174 (1933).