

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine von uns aufgestellte Theorie über die *Curtius'sche* Umlagerung, welche auf der Enolisierbarkeit der Carbonylgruppe beruhte, konnte am Beispiel des Pivalinsäure-azides widerlegt werden.

2. Im Verlaufe dieser Untersuchungen ist es gelungen, das bisher unbekannte Trimethylelessigsäure-azid in guter Ausbeute zu isolieren. Dieser Körper zeigt auffallenderweise gar keinen Geruch, wogegen sein Isocyanat im Gegensatz zu den meisten Isocyanaten angenehm riecht.

3. Unseres Wissens konnte zum erstenmal ein Carbonsäure-azid, eben das Trimethylelessigsäure-azid, unzersetzt destilliert werden, und zwar nicht nur im Hochvakuum, sondern teilweise auch bei Normaldruck. Säureazide, welche ein α -ständiges, quaternäres Kohlenstoffatom besitzen, scheinen demnach relativ beständig zu sein.

Sämtliche Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung FrI. Dr. E. Pfanner) ausgeführt.

Zürich, Org. Techn. Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

196. Zur Kenntnis der Diterpene.

(55. Mitteilung¹⁾).

Synthese des 3, 6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphtens und des 1, 5-Dimethyl-2-oxy-naphthalins

von L. Ruzicka und Ed. Rey.

(26. X. 43.)

A. 3, 6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphten (II).

Bei der Dehydrierung der *Agathendisäure* (I) mit Selen wurden 1, 2, 5-Trimethyl-naphthalin, 1, 7-Dimethyl-phenanthren und ein Kohlenwasserstoff der Bruttoformel $C_{17}H_{20}$ isoliert²⁾. Man vermutete, dass das letztere Dehydrierungsprodukt, welches in seiner Konstitution noch nicht endgültig geklärt werden konnte, möglicherweise einen Naphthalinkern mit einem angegliederten hydrierten 5-Ring (II), gebildet aus der Seitenkette der Agathendisäure, enthalten könnte.

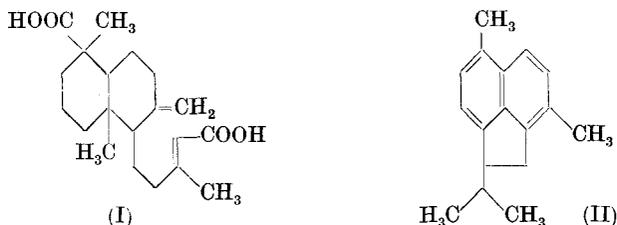
Zur Prüfung der eben geäußerten Vermutung haben wir die im folgenden wiedergegebene Synthese³⁾ des Kohlenwasserstoffes (II) in

¹⁾ 54. Mitt. Helv. **25**, 1036 (1942).

²⁾ Ruzicka und Hosking, Helv. **13**, 1402 (1930).

³⁾ Der experimentelle Teil war Gegenstand von Diplomarbeiten von J. L'Orange, J. E. Ruckstuhl, P. Szegő, G. Szabados, M. Matter und B. Tobler.

Angriff genommen. Das synthetisch bereitete 3,6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphten, sein Pikrat, Styphnat und Trinitrobenzolat waren aber mit dem aus Agathendisäure erhaltenen Dehydrierungskohlenwasserstoff und seinen entsprechenden Additionsverbindungen nicht identisch. Der Gang der Synthese ist aus den Formeln III—XI ersichtlich.



Zum weiteren Vergleich wurden vom synthetischen Kohlenwasserstoff (Kurve 3), sowie vom Dehydrierungsprodukt (Kurve 2) die Absorptionsspektren im U.V. aufgenommen (vgl. Fig. a). Orientierungshalber wurde in der gleichen Figur auch die Absorptionskurve von Acenaphten (Kurve 1) eingezeichnet. Die Absorptionskurve des Dehydrierungskohlenwasserstoffs unterscheidet sich danach nicht deutlich von jenen der Acenaphtene; es kann aber auf Grund dieser Ähnlichkeit noch keineswegs die sichere Folgerung gezogen werden, dass auch im Dehydrierungskohlenwasserstoff tatsächlich ein Acenaphtenring enthalten ist.

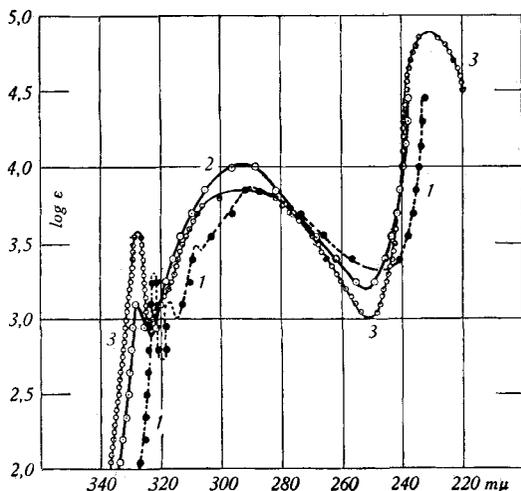
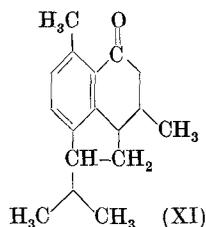
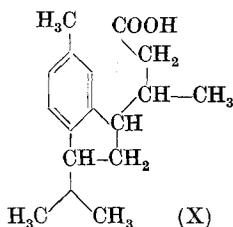
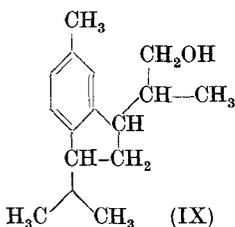
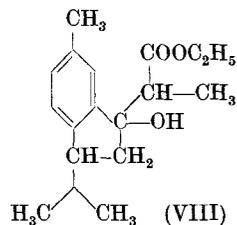
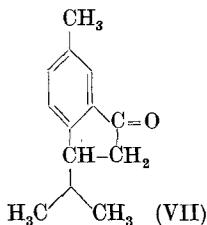
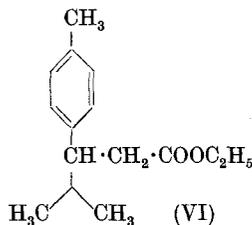
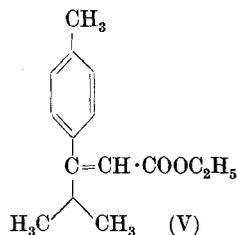
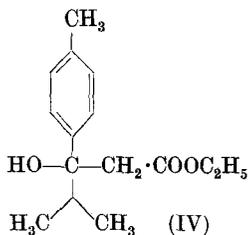
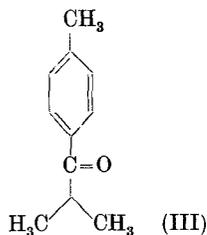


Fig. a.

Kurve 1: Acenaphten

Kurve 2: Dehydrierungsprodukt $C_{17}H_{20}$

Kurve 3: synth. 3,6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphten



4-Methyl-3-oxy-3-(p-tolyl)-pentansäure-(1)-äthylester (IV).

22,1 g p-Methyl-isobutyrophenon (III)¹⁾, gelöst in 100 cm³ absolutem Äther, wurden mit 4 g durch Jod aktiviertem Magnesium und 19,5 g Chloressigester umgesetzt. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, erwärmte man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum rasch destilliert; man erhielt 19,3 g des gesuchten Esters (IV) als gelbliches, bei ungefähr 150° (13 mm) siedendes Öl.

3,045 mg Subst. gaben 8,07 mg CO₂ und 2,44 mg H₂O

C₁₅H₂₂O₂ Ber. C 71,97 H 8,86%

Gef. „ 72,33 „ 8,97%

4-Methyl-3-(p-tolyl)-penten-(2)-säure-(1)-äthylester (V).

27 g Oxyester (IV) wurden in 30 cm³ Benzol gelöst, auf -10° abgekühlt, tropfenweise mit einer Lösung von 50 g Phosphortribromid in 50 cm³ Benzol versetzt und 3 Tage ohne Kühlung stehen gelassen. Nachher wurde auf Eis gegossen und die ausgeschiedenen Bestandteile mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Es wurden

¹⁾ A. 408, 244 (1915).

25,5 g Reaktionsprodukt erhalten, das man mit 15 g Dimethylanilin 3 Stunden am Rückfluss auf 230° erhitzte. Nach dem Versetzen mit Äther wurde mit Salzsäure und Wasser gewaschen, die ätherische Lösung im Vakuum verdunstet und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. Man gewann auf diese Weise 22,5 g des gesuchten Esters als gelbliches, bei 104—108° (0,4 mm) siedendes Öl.

$$n_D^{19,5} = 1,5145; d^{19,5} = 0,9902; M_D \text{ für } C_{15}H_{20}O_2 \text{ Ber.} = 69,05 \text{ Gef.} = 70,64$$

Verseifung. Die durch alkalische Verseifung des Esters (V) erhaltene Säure siedete bei 110° (0,1 mm).

$$\begin{array}{l} C_{13}H_{16}O_2 \quad \text{Ber. C } 76,44 \quad \text{H } 7,90\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{„ } 76,29 \quad \quad \text{„ } 7,82\% \end{array}$$

Absorptionsmaximum im U.V.: $\lambda_{\max} = 225 \mu$; $\log \epsilon = 3,89$.

4-Methyl-3-(p-tolyl)-pentansäure-(1)-äthylester (VI).

20,8 g Ester (V) wurden in 200 cm³ Eisessig gelöst und mit Platin hydriert. Nach dem Aufarbeiten wurden 17,1 g des gesuchten Esters als bei 92° (0,3 mm) siedende, farblose Flüssigkeit erhalten.

Verseifung. 25,2 g Ester (VI) wurden mit einer Lösung aus 30 g Kaliumhydroxyd, 50 cm³ Wasser und 120 cm³ Methylalkohol 5 Stunden gekocht. Die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Säure wurde aus Pentan umkrystallisiert und wies einen Smp. von 77° auf.

3,493 mg Subst. gaben 9,680 mg CO₂ und 2,750 mg H₂O

$$\begin{array}{l} C_{13}H_{18}O_2 \quad \text{Ber. C } 75,69 \quad \text{H } 8,80\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{„ } 75,63 \quad \quad \text{„ } 8,81\% \end{array}$$

6-Methyl-3-isopropyl-1-keto-indan (VII).

12,2 g Säure aus Ester VI wurden mit der dreifachen Menge Thionylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das bei 113° (1,0 mm) siedende Säurechlorid wurde in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst; die Lösung liess man unter Eiskühlung zu 8 g Aluminiumchlorid, welches mit Schwefelkohlenstoff überschichtet war, zutropfen. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das gewonnene Öl (8,3 g) destillierte bei 148—155° (10 mm).

Semicarbazon. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz das Produkt bei 194° unter Zersetzung.

3,389 mg Subst. gaben 8,55 mg CO₂ und 2,41 mg H₂O

2,748 mg Subst. gaben 0,436 cm³ N₂ (23°, 720 mm)

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{19}ON_3 \quad \text{Ber. C } 68,54 \quad \text{H } 7,81 \quad \text{N } 17,13\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{„ } 68,85 \quad \quad \text{„ } 7,96 \quad \quad \text{„ } 17,33\% \end{array}$$

α -(6-Methyl-3-isopropyl-1-oxy-indanyl-1)-propionsäure-äthylester (VIII).

Zu 0,65 g mit Jod aktiviertem Magnesium wurde eine Lösung von 4,2 g α -Brompropionsäure-ester und 3,3 g 6-Methyl-3-isopropyl-1-keto-indan (VII) in 50 cm³ absolutem Äther langsam zugetropft. Die Reaktion kam auf Zusatz von einem Tropfen Methyljodid in Gang und war nach 1 Stunde beendet. Nachher wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Versetzen mit Eis und der üblichen Aufarbeitung wurden 3,7 g des gesuchten Esters (VIII) als bei 173—178° (11 mm) siedendes Öl erhalten.

α -(6-Methyl-3-isopropyl-indanylidene-1)-propionsäure-äthylester.

3,7 g Ester VIII wurden in 10 cm³ Benzol gelöst, und bei -10° und mit 3,6 g Phosphortribromid versetzt. Die weitere Verarbeitung geschah, wie oben für die Herstellung von V beschrieben ist. Der erhaltene Ester (2,8 g) destillierte bei 129—130° (0,8 mm).

C₁₈H₂₄O₂ Ber. C 79,37 H 8,88%
Gef. „ 79,14 „ 8,81%

α -(6-Methyl-3-isopropyl-indanyl-1)-propylalkohol (IX).

25,3 g des eben beschriebenen ungesättigten Esters wurden nach *Bouveault* reduziert. Erhalten wurden nach der üblichen Aufarbeitung 11,0 g bei 122—124° (0,1 mm) siedendes Öl.

β -(6-Methyl-3-isopropyl-indanyl-1)-buttersäure (X).

9,1 g Alkohol IX wurden mit Eisessig-Bromwasserstoff (33-proz.) im Einschlußrohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. Man erhielt 8,2 g des bei 129—130° (0,2 mm) siedenden Bromids. Darauf wurde durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid im Autoklaven auf 180° das Nitril hergestellt, und dieses anschliessend nach Zusatz von Kalilauge während 5 Stunden im Autoklaven verseift. Die erhaltene Säure siedete bei 170° (0,6 mm).

8,412 mg Subst. gaben 24,092 mg CO₂ und 6,939 mg H₂O
C₁₇H₂₄O₂ Ber. C 78,42 H 9,29%
Gef. „ 78,16 „ 9,23%

3,6-Dimethyl-1-isopropyl-tetrahydro-5-keto-acenaphten (XI).

Die Säure X wurde mit Thionylechlorid ins Chlorid verwandelt. Dann wurde anschliessend auf übliche Weise mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur der Ring geschlossen. Sdp. des Ketons (XI) 145° (0,5 mm). Ausbeute 70%.

Semicarbazon. Das aus Methanol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 204 bis 205°.

4,542 mg Subst. gaben 12,03 mg CO₂ und 3,42 mg H₂O
3,00 mg Subst. gaben 0,381 cm³ N₂ (20°, 728 mm)
C₁₈H₂₅ON₃ Ber. C 72,20 H 8,42 N 14,04%
Gef. „ 72,28 „ 8,43 „ 14,17%

Ein leichter löslicher Anteil aus der Mutterlauge schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 167—168°.

5,046 mg Subst. gaben 13,263 mg CO₂ und 3,808 mg H₂O
3,220 mg Subst. gaben 0,404 cm³ N₂ (20°, 728 mm)
C₁₈H₂₅ON₃ Ber. C 72,20 H 8,42 N 14,04%
Gef. „ 71,73 „ 8,44 „ 14,00%

3,6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphten (II).

Das Keton XI wurde mit Natrium und Alkohol reduziert. Das erhaltene Carbinol siedete bei 134° (0,5 mm). Es wurde anschliessend

mit der doppelten Menge Selen bei 350° dehydriert. Der gewonnene Kohlenwasserstoff war eine Flüssigkeit vom Sdp. 125° (0,05 mm).

3,866 mg Subst. gaben 12,89 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O

C₁₇H₂₀ Ber. C 91,01 H 8,99%
 Gef. „ 90,99 „ 9,09%

Pikrat. Rote Nadeln vom Smp. 109—110°.

4,164 mg Subst. gaben 9,28 mg CO₂ und 1,89 mg H₂O

4,311 mg Subst. gaben 0,353 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C₂₃H₂₃O₇N₃ Ber. C 60,92 H 5,11 N 9,27%
 Gef. „ 60,82 „ 5,08 „ 9,10%

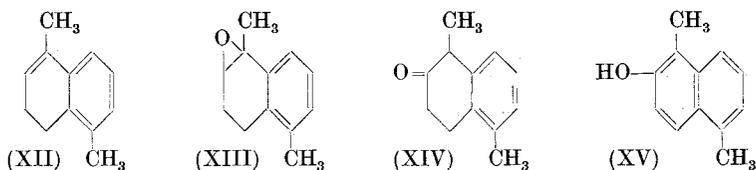
Styphnat. Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat regeneriert und dann daraus das Styphnat hergestellt, welches rote Nadeln bildete und bei 120—121° schmolz.

Trinitrobenzolat. Das aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff hergestellte Trinitrobenzolat bildete gelbe Nadeln, welche bei 93,5—94,5° schmolzen.

B. 1,5-Dimethyl-2-oxy-naphthalin (XV).

Ruzicka und *Sternbach*¹⁾ isolierten aus dem Dehydrierungsgemisch der Keto-trioxy-*abietinsäure* in geringer Menge ein Dimethylnaphthol, das sich bei näherer Untersuchung mit dem synthetisch bereiteten 1,5-Dimethyl-2-oxy-naphthalin²⁾ (XV) als identisch erwiesen hatte⁴⁾. Wir bringen im folgenden die Beschreibung der Synthese dieses Dehydrierungs-naphthols bzw. seines Methyläthers, welche nach zwei verschiedenen Methoden a²⁾ und b³⁾ dargestellt wurden⁵⁾.

Methodo a.



1,5-Dimethyl-2-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XIV).

19,6 g 1,5-Dimethyl-3,4-dihydro-naphthalin (XII), welche aus 1-Methyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und nachherige Wasserabspaltung gewonnen worden waren, wurden in 600 cm³ Äther mit 0,52-n. Phthalmonopersäure-Lösung über Nacht stehen gelassen. Von der ausgefallenen Phthalensäure wurde abfiltriert und das Filtrat nacheinander mit einer Lösung von Kaliumjodid, Natriumthiosulfat und Natriumcarbonat gewaschen. Das ölige Reaktionsprodukt (wohl das Oxyd XIII) wurde destilliert und die Mittelfraktion vom Sdp. 160—163° (13 mm) (wohl das Keton XIV) bei der folgenden Reaktionsstufe verwendet.

1) *Helv.* **23**, 355 (1940).

2) *J. W. Smith*, Diss. E.T.H. Zürich 1939.

3) Diplomarbeit von *Fr. L. Corten*.

4) Schon erwähnt in *Helv.* **23**, 355 (1940).

5) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

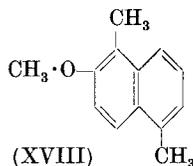
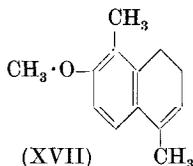
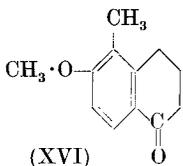
1,5-Dimethyl-2-oxy-naphthalin (XV).

1,7 g Keton XIV wurden mit 0,3 g 10-proz. Palladiumkohle 4 Stunden auf 300—325° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die erhaltenen Blättchen abwechslungsweise aus Petroläther umkrystallisiert und sublimiert bis zum konstanten Smp. von 158 bis 159°.

3,713 mg Subst. gaben 11,381 mg CO₂ und 2,332 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₂ O	Ber. C 83,69	H 7,02%
	Gef. „ 83,65	„ 7,03%

Methode b.



1,5-Dimethyl-2-methoxy-7,8-dihydro-naphthalin (XVIII).

1,9 g 1-Methyl- α -methoxy-tetralon-(5) (XVI)¹⁾ wurden mit Methylmagnesiumjodid in üblicher Weise umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Wasserabspaltung mit einem Körnchen Jod 1 Stunde auf 150° erwärmt. Man erhielt so 1,7 g der Verbindung XVII.

1,5-Dimethyl-2-methoxy-naphthalin (XVIII).

1,7 g Verbindung XVII wurden mit 2,5 g Selen 1 Stunde auf 330° erhitzt. Das Dehydrierungsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Lauge gewaschen. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte aus Methanol in Blättchen vom Smp. 92—93°.

4,064 mg Subst. gaben 12,508 mg CO₂ und 2,711 mg H₂O

C ₁₃ H ₁₄ O	Ber. C 83,83	H 7,58%
	Gef. „ 83,99	„ 7,46%

Pikrat. Aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 91—92°.

Die Analysen sind von den Herren *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

¹⁾ Helv. **20**, 1155 (1937).