

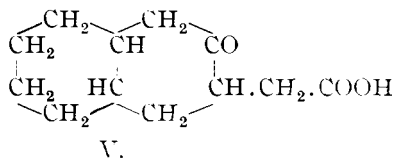
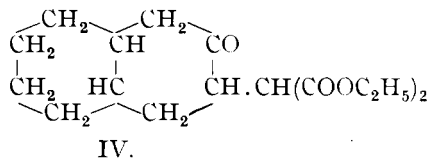
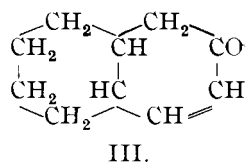
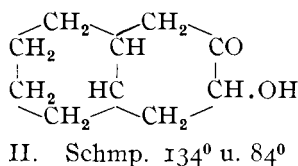
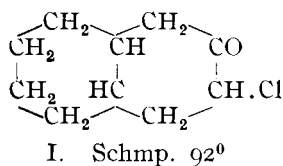
**367. Erich Lehmann und Brigitta Krättschell:
Umsetzungen am *trans*- β -Dekalon (I. Mittel.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1934.)

Im Hinblick auf die Struktur wichtiger Naturstoffe mit hydrierten Ringsystemen ist es von Interesse zu untersuchen, ob sich solche Ringsysteme von dem leicht zugänglichen *trans*- β -Dekalon aufbauen lassen. Die folgenden Untersuchungen bedeuten vielleicht einen Schritt in dieser Richtung.

Das *trans*- β -Dekalon liefert, wie wir fanden, bei der Chlorierung, neben großen Mengen öli-ger Produkte, drei feste Stoffe, das 3-Chlor-*trans*- β -dekalon (I) (Schmp. 92°), ein Dichlor-*trans*- β -dekalon (Schmp. 137°) und den Kohlenwasserstoff C₂₀H₂₆ (Schmp. 59°). Aus 3-Chlor-*trans*- β -dekalon entstehen bei der Verseifung mit verd. Alkali zwei stereo-isomere 3-Oxy-*trans*- β -dekalone (II) (Schmp. 134° bzw. 84°), von denen die hochschmelzende Form durch Reduktion in das von Leroux¹⁾ beschriebene 2,3-Dioxy-dekalin (Schmp. 141°), die niedrigschmelzende durch Oxydation in die Cyclohexan-*trans*-1,2-diessigsäure übergeführt wurde. Diese Zusammenhänge beweisen die Richtigkeit der Annahme, daß in dem erhaltenen Chlor-dekalon und in den zugehörigen Oxy-dekalonen die hinzugetretenen Substituenten in 3-Stellung gegangen sind. Bei dem Versuch, die bei 134° schmelzende Form mit *p*-Toluol-sulfochlorid in Pyridin zu verestern, tritt Umwandlung in die bei 84° schmelzende Form ein; Acylierung findet nicht statt. Auch die bei 84° schmelzende Form widersteht dieser Acylierung, sie lagert sich jedoch nicht um.



Das 3-Oxy-*trans*- β -dekalon (Schmp. 84°) gibt bei der Wasser-Entziehung das Δ^3 -*trans*-Oktalon (III) (Sdp.₁₂ 127–130°). Durch Um-setzung von 3-Chlor-*trans*- β -dekalon mit Malonester entsteht der *trans*- β -Dekalonyl-3-malonester (IV) (Sdp._{0,2} 159–160°), der nach Verseifung zur *trans*- β -Dekalonyl-3-malonsäure (Schmp. 149–150°) und Kohlendioxyd-Abspaltung die *trans*- β -Dekalonyl-3-essigsäure (V) (Schmp. 93°) ergibt.

¹⁾ Leroux, C. 1911, I 319.

Beschreibung der Versuche.

Chlorierung von *trans*- β -Dekalon.

In eine Lösung von 25 g *trans*- β -Dekalon, der einige Kryställchen Jod zugesetzt werden, leitet man unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln 4 l Chlor ein. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt man mehrmals mit verd. Sodalösung durch, trocknet und destilliert nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Die unter 12 mm Druck bei 158–165° übergehende Fraktion enthält die Hauptmenge des 3-Chlor-*trans*- β -dekalons. Die farblose Flüssigkeit krystallisiert nach kurzer Zeit; man saugt ab, wäscht mit Petroläther und löst 2–3-mal daraus um. Farblose Nadeln, Schmp. 92°. Leicht löslich in Petroläther, Äther, Aceton, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ausbeute 5.3 g.

3.817 mg Sbst.: 9.050 mg CO₂, 2.766 mg H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.1076 g AgCl.
C₁₀H₁₈OCl. Ber. C 64.31, H 8.10, Cl 19.15.
Gef. „ 64.66, „ 8.11, „ 19.00.

Der im Fraktionierkolben verbliebene Anteil wird unter 0.4 mm Druck weiterdestilliert. Bei 155–163° geht ein farbloses Öl über, das überwiegend aus Dichlor-*trans*- β -dekalon besteht und nach längerem Stehen krystallisiert. Die abgesaugten, mit Petroläther gewaschenen Krystalle werden aus Petroläther oder wenig Äther umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 137°. Leicht löslich in Petroläther, Äther, Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser. Ausbeute 2.1 g.

0.1097 g Sbst.: 0.2183 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 5.438 mg Sbst.: 7.130 mg AgCl.
C₁₀H₁₄OCl₂. Ber. C 54.29, H 6.38, Cl 32.12.
Gef. „ 54.27, „ 6.41, „ 32.17.

Unter 0.4 mm Druck geht beim Weiterdestillieren zwischen 182–184° ein dickflüssiges, gelbliches Öl über, das nur wenig Chlor enthält. Es wird zusammen mit dem im Kolben verbleibenden, nicht destillierbaren Rückstand mit Methanol 5-mal ausgekocht. Beim Erkalten fällt aus der Lösung ein rötlichgelbes Öl aus, das nach dem Abgießen der überstehenden Lösung und Absaugen des anhaftenden Methanols im Exsiccator nach Wochen krystallisiert. Die Krystalle werden durch Absaugen vom Öl getrennt und mehrmals aus Methanol umgelöst. Weiße, glänzende Schüppchen eines Kohlenwasserstoffs C₂₀H₂₆. Schmp. 59°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Aceton, schwer löslich in kaltem Methanol und Äthanol, unlöslich in Wasser. Ausbeute 1.5 g.

3.538 mg Sbst.: 11.660 mg CO₂, 3.096 mg H₂O.
C₂₀H₂₆. Ber. C 90.15, H 9.85. Gef. C 89.93, H 9.79.

3-Oxy-*trans*- β -dekalon.

5 g 3-Chlor-*trans*- β -dekalon werden mit 1 g Ätznatron in 100 ccm Wasser 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen backt das in der Hitze nur wenig lösliche Öl zu einer weißen Krystallmasse zusammen. Ausbeute 4 g. Daraus lassen sich nach dem Trocknen die beiden Formen des 3-Oxy-*trans*- β -dekalons durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol abscheiden. Die erste Fraktion besteht aus der bei 134° schmelzenden Form; sie ist nach 2-maligem Umlösen aus Methanol rein. Die bei 84° schmelzende Form erhält man aus der dritten Fraktion durch 5-maliges Umlösen aus Petroläther, wobei man jeweils die ungelöst bleibenden Anteile

der höher schmelzenden Form durch Filtration abtrennt. Die Mischung beider Formen beginnt bei 84° zu schmelzen; bei 131° ist die Verflüssigung vollständig. Beide Formen reduzieren ammoniakalische Silberlösung.

2.420, 3.427 mg Sbst.: 7.955, 8.936 mg CO₂, 2.607, 2.763 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.59.

Gef. „, 71.51, 71.11, „, 9.61, 9.90.

Oxime, aus Äther umkrystallisiert: Schmp. 192° bzw. 183°.

Cyclohexan-*trans*-1.2-diessigsäure.

3 g Oxy-dekalon (Schmp. 84°) werden mit 3 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser bis zur Braunstein-Abscheidung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Braunstein-Schlamm wird abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten weiße Krystalle, die aus wenig Äther umgelöst werden. Schmp. 167°. Ausbeute 1 g.

3.220 mg Sbst.: 7.063 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.97, H 8.06. Gef. C 59.82, H 8.21.

0.0707 g Sbst.: 7.0 ccm n₁₀-NaOH. Ber. 28.3 mg, gef. 28.0 mg NaOH.

2.3-Dioxy-dekalin.

Zu einer Lösung von 1 g Oxy-dekalon (Schmp. 134°) in 200 ccm Methanol werden 10 g 3-proz. Natrium-Amalgam und etwas Wasser gegeben. Nach Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung wird filtriert, mit verd. Salzsäure neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Äther-Auszug hinterläßt nach dem Abdunsten eine weiße Krystallmasse, die mehrmals aus Äther umgelöst wird. Schmp. 141°. Ausbeute 0.4 g.

5.103 mg Sbst.: 13.185 mg CO₂, 4.830 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.55, H 10.66. Gef. C 70.47, H 10.59.

Δ^3 -*trans*-Oktalon.

30 g 3-Oxy-*trans*- β -dekalon werden in 80-proz. Schwefelsäure gelöst und 1/2 Stde. auf 60° erwärmt. Man gießt dann auf Eis, äthert aus und destilliert den Verdunstungs-Rückstand des Äthers bei 12 mm Druck: Sdp.₁₂ 126—127°. Farblose, dekalon-artig riechende Flüssigkeit, die in Chloroform Brom addiert, nach Entfernung des Lösungsmittels aber unter Braunfärbung Bromwasserstoff abspaltet. Ausbeute 17 g.

3.222 mg Sbst.: 9.433 mg CO₂, 2.714 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 79.94, H 9.41. Gef. C 79.85, H 9.42.

Oxim: Farblose Nadeln aus Äther, Schmp. 145°.

trans- β -Dekalonyl-3-malonester.

Aus 0.72 g Natrium und 5.1 g Malonester in 100 ccm absol. Äther wird Natrium-malonester hergestellt. Dazu fügt man 5 g 3-Chlor-*trans*- β -dekalon und hält 3 Stdn. auf dem Wasserbade im Sieden. Danach wird mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt, der Äther abgetrennt und noch 2-mal ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Abdampfen ein gelbes Öl, das zur Entfernung der nicht-umgesetzten Ausgangsstoffe zuerst unter 12 mm,

dann unter 0.5 mm Druck destilliert wird. Sdp._{0.5} 162°. Dünflüssiges, farbloses Öl. Ausbeute 3.5 g.

0.1582 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₅. Ber. C 65.76, H 8.45. Gef. C 65.96, H 8.68.

trans-β-Dekalonyl-3-malonsäure: 3.5 g *trans*-β-Dekalonyl-3-malonester werden mit einer Lösung von 1.5 g Ätzkali in 50 ccm Alkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das alsbald krystallisiert und mehrmals aus Äther umgelöst wird. Farblose Krystalle. Schmp. 149–150°. Ausbeute 2.5 g.

3.015 mg Sbst.: 6.787 mg CO₂, 1.965 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₅. Ber. C 61.39, H 7.14. Gef. C 61.39, H 7.29.

trans-β-Dekalonyl-3-essigsäure.

1 g *trans*-β-Dekalonyl-3-malonsäure wird 1/2 Stde. im Metallbade auf 155° erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze wird die erstarrte Masse gepulvert und aus Petroläther umgelöst. Weiße Kryställchen. Schmp. 93°. Ausbeute 0.8 g.

3.519 mg Sbst.: 8.839 mg CO₂, 2.751 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.57, H 8.63. Gef. C 68.51, H 8.75.

99.1 mg Sbst.: Ber. 4.7 ccm *n*₁₀-NaOH, gef. 4.7 ccm.

368. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse und die Substitutions-Regelmäßigkeiten bei aromatischen, carbocyclischen Substanzen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1934.)

Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen, carbocyclischen Substanzen äußern sich vor allem im aromatischen Charakter selbst, demzufolge diese der Formel nach stark ungesättigten, reaktionsfähigen Verbindungen in vieler Hinsicht reaktionsträge sind; auch die Substitutions-Regelmäßigkeiten stehen mit diesen Energie-Verhältnissen in engstem Zusammenhang.

Die Deutung des Wesens des aromatischen Charakters wurde schon frühe versucht; die Versuche führten zur Aufstellung der Benzol-Formeln durch Kekulé, Ladenburg, Claus, Armstrong, v. Baeyer, Thiele u. a. Den meisten Formulierungen liegt das Bestreben zugrunde, den Unterschied zwischen olefinischer und aromatischer Doppelbindung in der verschiedensten Weise durch Annahme von Oscillationen, Verschwinden der Doppelbindungen durch Bildung von lauter einfachen Bindungen (zentrale, Prismen-Formel), von innerer Absättigung zum Ausdruck zu bringen.

Das grundlegende Problem ist die Doppelbindung selbst; es wurde insbesondere von Thiele sehr eingehend behandelt. Nach Aufstellung der modernen Valenz-Theorien, insbesondere von Heitler und London (1)*), wurde das Problem der Doppelbindung (2) und des aromatischen Charakters (3) auf quanten-theoretischem Wege von E. Hückel behandelt, der den aromatischen Charakter auf die Zahl von sechs, nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden, eine abgeschlossene Gruppe bildenden Elektronen zurückführt (3, 28).

*) s. Literatur-Nachweis auf S. 1887/8.