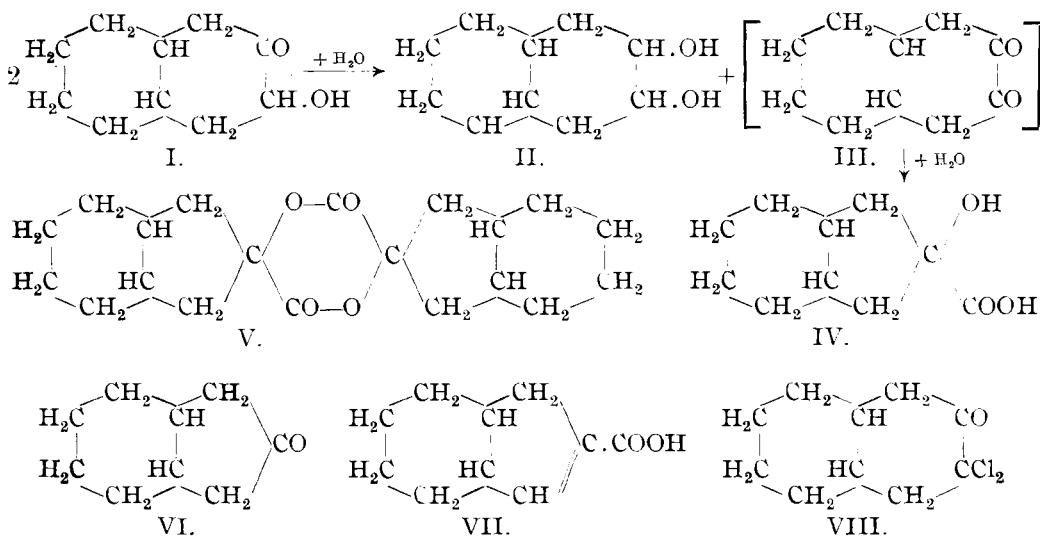


## 74. Erich Lehmann und Brigitta Krätschell: Umsetzungen am *trans*- $\beta$ -Dekalon (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Januar 1935.)

Das in der ersten Mittel.<sup>1)</sup> beschriebene Verfahren zur Darstellung von 3-Chlor-dekalon konnte vereinfacht und verbessert werden. 3-Chlor-dekalon gibt bei der Behandlung mit konz. Alkali zunächst 3-Oxy-dekalon (I); bei längerer Einwirkung jedoch erfährt dieses Oxy-keton unter Dismutation des Wassers zwischen 2 Mol. Umwandlung in den zwei-wertigen Alkohol  $C_{10}H_{18}O_2$  (II) (Schmp. 168°) und das Diketon  $C_{10}H_{14}O_2$  (III), das aber nicht faßbar ist, sondern sofort unter Wasser-Aufnahme zu der Säure  $C_{10}H_{16}O_3$  (IV) (Schmp. 134°) umgelagert wird. Die Struktur des Alkohols II folgt aus seiner Oxydierbarkeit zu Cyclohexan-1.2-*trans*-di-essigsäure; es ist mit dem 2.3-Dioxy-dekalin (Schmp. 141°) von Leroux<sup>2)</sup>, das wir auch durch Reduktion des 3-Oxy-dekalons erhielten, stereoisomer.



Die Säure IV ist eine  $\alpha$ -Oxy-säure, denn sie läßt sich durch Erhitzen in das *spiro*-Lactid (V) überführen, das mit Wasser oder hydrolysierenden Agenzien wieder in die Säure zurückverwandelt wird. Starke Schwefelsäure spaltet aus der Säure IV teils Kohlenoxyd, teils Wasser ab, so daß nebeneinander das *Bz*-Hexahydro-hydrindon-(2) (VI) und die  $\Delta^1$ -*Bz*-Hexahydro-inden-2-carbonsäure (VII) entstehen. Diese Zusammenhänge kennzeichnen die Säure (IV) als *Bz*-Hexahydro-hydrindenol-(2)-2-carbonsäure und zeigen, daß das Ringsystem des Dekalons das Bestreben hat, den sauerstoff-haltigen Ring zum Fünfring zu verengen. Dieses Verhalten dürfte im Hinblick auf die Struktur der Sterine und Gallensäuren von Interesse sein.

<sup>1)</sup> B. 67, 1867 [1934].

<sup>2)</sup> Leroux, C. 1911, I 319.

Das bei der Chlorierung des *trans*- $\beta$ -Dekalons als Nebenprodukt entstehende Dichlor-dekalon (VIII), das schon in der vorigen Mitteilung erwähnt worden ist, liefert bei der Verseifung ebenfalls die *Bz*-Hexahydro-hydrindenol-(2)-2-carbonsäure (IV). Daraus geht hervor, daß beide Chloratome in 3-Stellung sitzen, und daß dieses Chlorderivat das 3.3-Dichlor-*trans*- $\beta$ -dekalon ist. Das aus ihm bei der Verseifung zu erwartende Diketon (III) läßt sich auch in diesem Falle nicht isolieren, weil sofort Ringverengung eintritt. Dabei muß der Sechsring sich vorübergehend öffnen, und es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob damit eine Verlagerung der *trans*-Konfiguration in die *cis*-Konfiguration einhergeht oder ob dies nicht der Fall ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Chlor-*trans*- $\beta$ -dekalon.

Die in der vorigen Mitteilung beschriebene Chlorierung des *trans*- $\beta$ -Dekalons verläuft etwas einheitlicher, wenn man die berechnete Menge Chlor unter Kühlung und Jod-Zusatz unmittelbar einleitet, das Chlorierungsprodukt durch Evakuieren oder Durchschütteln mit verd. Natronlauge vom gelösten Chlorwasserstoff befreit und über Nacht unter Kühlung stehen läßt. Das 3-Chlor-dekalon krystallisiert dann zum größten Teil aus. Man saugt es ab und destilliert die Mutterlauge im Vakuum. Fraktion 158—165° (12 mm) enthält die Hauptmenge des Restes. Bei nochmaliger Destillation der darüber und darunter liegenden Fraktionen erhält man wiederum eine beachtenswerte Menge. Gesamtausbeute aus 100 g Dekalon: 32—35 g.

#### 2.3-Dioxy-dekalin (II) und *Bz*-Hexahydro-hydrindenol-(2)-2-carbonsäure (IV).

20 g Chlor-dekalon werden mit 150 ccm 40-proz. Natronlauge am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon vor dem Kochen tritt Blaufärbung ein; nach 10 Min. währendem Sieden scheidet sich auf der Lauge eine fast schwarze, voluminöse Masse ab, die im Laufe der Zeit heller wird. Unterbricht man die Verseifung kurz nach dem Aufsieden, so findet man nur 3-Oxy-dekalon. Nach 4-stdg. Kochen wird abgekühlt, auf das 5-fache Volumen mit Wasser verdünnt, wobei sich alles löst, und ausgeäthert. Der Äther-Auszug hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren stark glänzende, farblose Blättchen, die aus Äther oder Wasser umgelöst werden. Schmp. 168°. Misch-Schmp. mit der stereoisomeren Form vom Schmp. 141°:131°. Ausbeute 3.5 g.

3.192 mg Sbst.: 8.256 mg CO<sub>2</sub>, 3.024 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.55, H 10.66. Gef. C 70.54, H 10.60.

Bei Anwendung von 6.3 g Chlor-dekalon und 100 ccm 40-proz. Natronlauge erhält man nach 4-stdg. Erhitzen nur die bei 141° schmelzende Form des 2.3-Dioxy-dekalins.

Die alkalische, ausgeätherte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert. Die Hexahydro-hydrindenol-carbonsäure fällt dabei sogleich in krystalliner Form aus. Man schüttelt mehrmals mit Äther aus und löst den Verdunstungsrückstand des Auszuges wiederholt aus Äther, Wasser oder Chloroform um. Die Säure krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser. Schmp. 134°. Ausbeute 7.5 g.

22.52 mg Sbst.: 1.10 mg H<sub>2</sub>O. — 3.347 mg Sbst.: 7.620 mg CO<sub>2</sub>, 2.625 mg H<sub>2</sub>O. — 6.1 mg Sbst. in 64.1 mg Campher: Δ = 20.5°.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> + ½ H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.66, C 62.14, H 8.87, Mol.-Gew. 193.  
Gef. „ 4.44, „ 62.09, „ 8.77, „ 186.

0.2030 g Sbst.: 10.6 ccm n<sub>D</sub><sup>10</sup>-NaOH.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> + ½ H<sub>2</sub>O. Ber. 42.1 mg NaOH. Gef. 42.4 mg NaOH.

Methylester: Farblose, feine Nadeln aus Petroläther. Schmp. 49°.

3.326 mg Sbst.: 8.128 mg CO<sub>2</sub>, 2.677 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.63, H 9.16. Gef. C 66.65, H 9.00.

*spiro*-Lactid (V): 3 g der Hexahydro-hydrindenol-carbonsäure werden ½ Stde. im Metallbade auf 230—240° erhitzt. Die beim Abkühlen erstarrende Masse wird gepulvert und aus Äther oder Petroläther umgelöst. Farblose, glänzende Schüppchen. Schmp. 201°. Ausbeute 2.2 g. Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Natriumacetat oder Alkalien, bildet sich die Ausgangs-Säure zurück.

3.489 mg Sbst.: 9.253 mg CO<sub>2</sub>, 2.668 mg H<sub>2</sub>O. — 5.4 mg Sbst. in 50.6 mg Campher: Δ = 13.2°.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.24, H 8.49, Mol.-Gew. 332. Gef. C 72.33, H 8.55, Mol.-Gew. 324.

#### Cyclohexan-1.2-*trans*-di-essigsäure.

2.7 g des vorstehend erhaltenen 2.3-Dioxy-dekalins (Schmp. 168°) werden mit 3.3 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Aceton bis zur Entfärbung gekocht. Das Aceton wird abdestilliert, der Rückstand 3-mal mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat der Kochungen, das neutral reagiert, krystallisiert etwas unverändertes Ausgangsmaterial aus. Es wird durch mehrmaliges Ausäthern entfernt, die wäßrige Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Der Extrakt hinterläßt farblose Krystalle vom Schmp. 167°, die mit Cyclohexan-1.2-di-essigsäure übereinstimmen.

#### Bz-Hexahydro-hydrindon-(2) (VI) und Δ<sup>1</sup>-Bz-Hexahydro-inden-2-carbonsäure (VII).

5.6 g Hexahydro-hydrindenol-carbonsäure werden in 2 Anteilen zu 2.8 g mit je 50 ccm 80-proz. Schwefelsäure 1 Stde. auf 75—80° gehalten. Dabei wird Kohlenoxyd abgespalten, das sich durch Brennbarkeit zu erkennen gibt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird auf Eis gegossen, mit Natronlauge unter Kühlung schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Auszug läßt nach dem Trocknen und Abdestillieren ein hellgelbes Öl zurück, das 2-mal bei 12 mm Druck destilliert wird. Farblose, dekalon-ähnlich riechende, bewegliche Flüssigkeit. Sdp.<sub>12</sub> 93°. Ausbeute 1.3 g.

4.805 mg Sbst.: 13.760 mg CO<sub>2</sub>, 4.300 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 78.20, H 10.15. Gef. C 78.10, H 10.01.

Oxim: Farblose, lange Nadeln aus Petroläther. Schmp. 164°.

3.067 mg Sbst.: 0.245 ccm N (25°, 761 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. N 9.14. Gef. N 9.16.

Die ausgeätherte, alkalische Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der getrocknete Äther-Extrakt enthält ein braunschwarzes Öl, das alsbald krystallisiert. Zur Reinigung löst man in Äther und fällt mit Petroläther die Verharzungen aus. Nach Verdampfen der abgegossenen

Lösung im Vakuum hinterbleibt ein gelber, krystallisierender Rückstand, der mehrmals aus Petroläther umgelöst wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 161°. Ausbeute 1.5 g.

4.701 mg Sbst.: 12.445 mg CO<sub>2</sub>, 3.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.24, H 8.49. Gef. C 72.20, H 8.45.

Verseifung des 3,3-Dichlor-*trans*-β-dekalons (VIII).

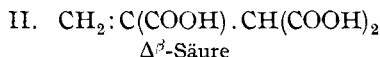
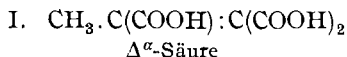
2 g Dichlor-dekalon werden mit 50 ccm 5-proz. Sodalösung 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die ausfallende Säure ausgeäthert. Der getrocknete Äther-Auszug liefert nach dem Abdampfen farblose Krystalle, die nach dem Umlösen aus Äther bei 134° schmelzen und mit *Bz*-Hexahydro-hydrindenol-(2)-2-carbonsäure identisch sind. Ausbeute 1.5 g.

## 75. R. Malachowski und W. Czornodola: Über Propen- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

(Eingegangen am 14. Januar 1935.)

In Fortführung der Arbeit über Derivate der Äthylen-tricarbonsäure<sup>1)</sup> waren wir seit längerer Zeit bestrebt, die beiden Propen- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuren I und II, sowie ihre Ester kennen zu lernen. Zur Darstellung des



$\Delta^\alpha$ -Äthylesters wählten wir anfänglich dasselbe Verfahren, das uns bereits in der Äthylen-Reihe gute Dienste geleistet hatte, und in der letzten Zeit von J. W. Baker<sup>2)</sup> zur Gewinnung des  $\Delta^\alpha$ -Methylesters angewandt wurde, d. h. der Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester wurde bromiert und der gebromte Ester mit Pyridin behandelt. Bald erkannten wir aber, daß auf diesem Wege der  $\Delta^\alpha$ -Ester nicht zu gewinnen ist, da erstens vom Pyridin eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt wird, was auch Baker<sup>3)</sup> in einer kürzlich erschienenen Notiz hervorhebt, zweitens aber, weil das so gewonnene Produkt stets nicht unbeträchtliche Mengen gesättigten Esters enthält, wie dies schon oft in ähnlichen Fällen konstatiert wurde.

Dagegen gelang es, durch Kondensation von Brenztraubensäure-äthylester mit Malonester bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Zinkchlorid den  $\Delta^\alpha$ -Ester in vorzüglicher Ausbeute rein zu gewinnen. Erfolglos aber waren alle Versuche, aus dem Ester unter Anwendung verschiedenster Verseifungsmittel die  $\Delta^\alpha$ -Säure I selbst zu erhalten<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> T. Gradowska, A. Krynicki u. R. Malachowski, Bull. Internat. Acad. polon. Sciences 1933, 852 (C. 1934, I 3579). <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1933, 811.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 1467.

<sup>4)</sup> Bischoff (B. 23, 1934 [1890]) isolierte als Nebenprodukt der sauren Verseifung von  $\alpha$ -Chlor-propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-ester in äußerst umständlicher Weise geringe Menge einer Säure, die er trotz abweichender Analysen-Werte für die  $\Delta^\alpha$ -Säure hielt, da sie beim Erhitzen unter CO<sub>2</sub>-Verlust Mesaconsäure bildete. Wir haben diese Angabe nicht näher geprüft.