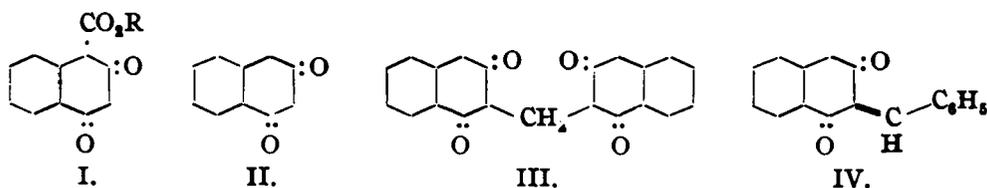


6. Chang-Kong Chuang und Yü-Lin Tien: *cis*- und *trans*-1.3-Diketo-dekalin.

[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China.]
(Eingegangen am 7. November 1935.)

Die erste Synthese des 1.3-Diketo-dekalin (II) wurde von Kon und Khuda¹⁾ beschrieben. Sie bestand in der Kondensation von 1-Acetyl-cyclohexen-(1) mit Natrium-malonester zu 1.3-Diketo-dekalin-carbonsäure-(4)-äthylester (I) vom Schmp. 114°, der dann durch längeres Kochen mit 20-proz. alkohol. Kali zu dem Diketon (II) hydrolysiert wurde. Kon und Khuda geben an, daß das Diketon (II) in guter Ausbeute als krystalline Substanz vom Schmp. 142° erhalten wurde. Bei der Wiederholung dieses Verfahrens kamen Ruzicka²⁾ und seine Mitarbeiter zu etwas anderen Resultaten. Der Diketon-ester (I) wurde sowohl in flüssiger als auch in krystalliner Form erhalten, wobei letztere mit dem von Kon und Khuda beschriebenen Ester identisch war. Beide Ester wurden zu einem Gemisch hydrolysiert, das beträchtliche Mengen von Spaltprodukten enthielt, aus denen keine krystalline Substanz isoliert werden konnte. Ferner wurde festgestellt, daß das Produkt der Hydrolyse des krystallinen Esters bei der Reduktion nach Clemmensen ein *trans*-Dekalin ergab, während das aus dem flüssigen Ester ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Dekalin lieferte. Es scheint demnach, daß der nach der obigen Kondensation erhaltene Diketon-ester (I) ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form ist.



Da das 1.3-Diketo-dekalin für einen anderen Teil der Untersuchung benötigt wurde, so haben wir die oben angegebene Methode nochmals geprüft; hierbei wurde das fragliche Diketon sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form isoliert.

Die Kondensation von 1-Acetyl-cyclohexen-(1) mit Natrium-malonester wurde in der von Kon und Khuda¹⁾ beschriebenen Weise ausgeführt, nur haben wir die Dauer des Erhitzens auf 1 Stde. vermindert, weil wir fanden, daß die Reaktion außerordentlich glatt verlief. Übereinstimmend mit Kons Ergebnissen wurde als Hauptprodukt der krystalline Diketon-ester (I) vom Schmp. 114° erhalten, da keine merklichen Mengen des flüssigen Esters entstanden. Bei der Hydrolyse des krystallinen Esters durch langes Kochen mit 20-proz. alkohol. Kali wurde in guter Ausbeute ein krystallines Diketon $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (II) erhalten, das indessen bei 152—153° und nicht bei 142°, wie Kon und Khuda¹⁾ angeben, schmilzt. Ein isomeres krystallines Diketon $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (II), das bei 124—125° schmolz, wurde gelegentlich bei einem Versuch, die freie Diketon-säure zu isolieren, durch Hydrolyse des Diketon-esters (I) mit kaltem verd. alkohol. Kali gewonnen. Bei dieser Gelegenheit wurde das Hydrolysen-Produkt zunächst als Öl er-

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3071.

²⁾ Helv. chim. Acta 14, 1151 [1931].

halten, das allmählich unter Kohlensäure-Entwicklung in das zweite kristalline Diketon vom Schmp. 125° überging. Beide Verbindungen waren einbasisch, gaben mit Ferrichlorid eine Färbung, lieferten jedoch zwei verschiedene Reihen von Diketon-Derivaten, wie Disemicarbazone und Dioxime. Ebenso wie Dihydro-resorcin lieferten beide Verbindungen glatt charakteristische Kondensations-Produkte mit Formaldehyd und Benzaldehyd, die durch die Formeln III und IV wiedergegeben werden können.

Die Konfiguration der beiden isomeren Diketone (II) wurde durch Oxydation³⁾ bestimmt. Das Diketon vom Schmp. 152—153° wurde durch Alkalihypobromit oxydiert unter Bildung von *trans*-*o*-Carboxycyclohexan-essigsäure⁴⁾ vom Schmp. 158°, während das isomere Diketon vom Schmp. 124—125° unter genau denselben Bedingungen die *cis*-Form derselben Säure⁴⁾ vom Schmp. 146° ergab. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat lieferte das Diketon vom Schmp. 152—153° *trans*-Cyclohexan-dicarbonensäure-(1.2), zeigte somit keine Änderung der im Verlauf der Oxydation erlangten Konfiguration. Alle diese so erhaltenen Säuren wurden durch Analysen und durch die Darstellung ihrer charakteristischen Anhydride⁴⁾ vollkommen identifiziert. Auf Grund dieser Resultate wurde dem Diketon vom Schmp. 152—153° die *trans*-Konfiguration, dem isomeren Diketon vom Schmp. 124—125° die *cis*-Konfiguration zugeschrieben.

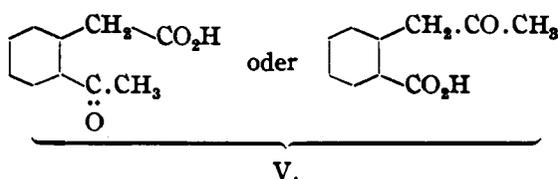
Die Tatsache, daß verschiedene Methoden der Hydrolyse des Diketonesters (I) zur Bildung von zwei stereoisomeren Diketonen (II) führten, kann einer Konfigurations-Änderung im Verlauf der Hydrolyse zugeschrieben werden. Eine solche Änderung ist in diesem Fall möglich wegen der Nachbarschaft einer der Carbonylgruppen zu einem zentralen Brückenatom. Vorausgesetzt ist, daß der Diketon-ester (I) vom Schmp. 114°, der bei der Michaelischen Reaktion erhalten wird, die *cis*-Konfiguration hat und daher bei vorsichtiger Hydrolyse mit kaltem verd. alkohol. Kali das *cis*-Diketon (II) liefert. Im Verlauf der Hydrolyse wird die *cis*-Form indessen, wahrscheinlich durch das längere Kochen mit konz. alkohol. Kali, in das *trans*-Diketon (II) umgewandelt. Eine solche Konfigurations-Änderung ist auch zu erwarten, da bekanntlich der *cis*-Dekalin-Ring unbeständig ist und unter der Einwirkung der Hitze oder gewisser Reagenzien das Bestreben hat, in die beständige *trans*-Anordnung überzugehen. Die Richtigkeit dieser Interpretation ließ sich dann durch die Beobachtung beweisen, daß das *cis*-Diketon (II) vom Schmp. 125° beim Kochen mit konz. alkohol. Kalilauge tatsächlich in das *trans*-Isomere vom Schmp. 153° umgewandelt wird.

Bei der Wiederholung der Hydrolyse des Diketon-esters (I) nach Ruzicka²⁾ durch Kochen mit konz. Salzsäure fanden wir seine Beobachtung bestätigt, daß das Produkt der Hydrolyse beträchtliche Mengen Spaltprodukte enthält, und es gelang uns, farblose Krystalle vom Schmp. 52—53° zu isolieren. Dies kristalline Produkt war eine einbasische Säure,

³⁾ Kon u. Khuda (l. c.) fanden, daß ihr Diketon vom Schmp. 142° durch Alkalihypobromit unter Bildung von *cis*-*o*-Carboxycyclohexan-essigsäure oxydiert wurde, während die Einwirkung von Permanganat *trans*-Cyclohexan-dicarbonensäure-(1.2) ergab. Bis jetzt konnten wir noch keine Erklärung für diese Unstimmigkeit zwischen ihren und unseren Resultaten finden.

⁴⁾ Windaus, Hückel u. Reverey, B. 56, 91 [1923].

gab keine Färbung mit Ferrichlorid mehr und lieferte ein Monosemicarbazon, das sowohl saure wie basische Eigenschaften besaß. Als sein Äthylester in kalter ätherischer Lösung mit Natriumäthylat behandelt wurde, fand glatt Ringschluß statt unter Bildung des *trans*-Diketons (II) vom Schmp. 152—153°. Ohne Zweifel war dieses krystalline Produkt (Schmp. 52—53°) eine Keto-säure der Formel V, durch Ring-Aufspaltung aus dem Diketon II hervorgegangen:



Beschreibung der Versuche.

trans-1.3-Diketo-dekalin.

1-Acetyl-cyclohexen-(1) wurde aus Acetylchlorid und Cyclohexen in Gegenwart von Zinntetrachlorid nach Darzens⁵⁾ mit einer Ausbeute von 40% dargestellt. Die Kondensation von Acetyl-cyclohexen mit Natriummalonester zum 1.3-Diketo-dekalin-carbonsäure-(4)-äthylester (I) wurde in der von Kon und Khuda¹⁾ angegebenen Weise ausgeführt mit nur einer geringfügigen Änderung: 75 g Acetyl-cyclohexen wurden zu dem Natriummalonester hinzugefügt, der aus 130 g (1.1 Mol) Malonester und 13.7 g (1 Atom) Natrium in 200 ccm absol. Alkohol hergestellt war; das Gemisch wurde dann 40 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nachdem der größte Teil des Alkohols unter vermindertem Druck abdestilliert war, wurde Wasser zugesetzt, die neutralen Verunreinigungen mit Äther entfernt, die alkalische Lösung stark angesäuert und der Diketon-ester (I), der zuerst als gelbes Öl ausfiel, aber allmählich zu einer krystallinen Masse erstarrte, auf einem Filter gesammelt. Ausbeute 125 g oder 87% d. Th. Nach dem Umlösen aus verd. Alkohol schmolz er bei 114°.

Semicarbazon: 0.3 g des Diketon-esters (I) wurden mittels einer Lösung von Semicarbazid-Acetat in das Semicarbazon übergeführt. Nach dem Aufbewahren über Nacht schied sich letzteres in Form farbloser Nadeln ab, die nach dem Reinigen durch Methanol bei 222° schmolzen.

3.678, 3.055 mg Stbst.: 7.625, 6.347 mg CO₂, 2.358, 2.001 mg H₂O. — 3.618, 3.525 mg Stbst.: 0.446, 0.436 ccm N (28°, 750.8 mm).

C₁₄H₂₁O₄N₃. Ber. C 56.91, H 7.22, N 14.24.
Gef. „ 56.54, 56.68, „ 7.17, 7.33, „ 13.83, 13.86.

Der Diketon-ester (I) wurde durch Kochen mit 20-proz. alkohol. Kali nach Kon und Khuda¹⁾ hydrolysiert. Das so erhaltene *trans*-Diketon (II) erstarrte allmählich zu einer krystallinen Masse vom Schmp. 135—148°; Ausbeute 82% d. Th. Nach dem Umlösen aus Benzol oder verd. Alkohol wurde das Diketon (II) in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 152—153° und nicht 142°, wie Kon und Khuda¹⁾ angeben, erhalten. Mit Ferrichlorid gab es eine braune Färbung.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 150, 707 [1910].

4.247, 4.376 mg Sbst.: 11.257, 11.614 mg CO₂, 3.272, 3.356 mg H₂O. — 7.924, 11.714 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 3.32, 4.92 ccm 0.0143-n. NaOH. — 10.9 mg Sbst. in 155.8 mg Campher: $\Delta = 16.71^\circ$.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.24, H 8.50, Äquiv. 166, Mol.-Gew. 166.
Gef. „ 72.29, 72.38, „ 8.62, 8.58, „ 167, 166, „ 168.

trans-1.3-Diketo-dekalin-Dioxim: Ein Gemisch von 0.5 g des *trans*-Diketons (II), 0.8 g (3 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0.5 g (3 Mol) Kaliumacetat, in der genügenden Menge verd. Alkohol gelöst, wurde über Nacht sich selbst überlassen. Das Dioxim schied sich beim Umlösen aus verd. Alkohol in Form von farblosen Krystallen ab, die bei 207° (unt. Zers.) schmolzen. Es war löslich in Salzsäure und Natronlauge, aber unlöslich in Natriumcarbonat.

3.667, 3.797 mg Sbst.: 0.452, 0.473 ccm N (23.5°, 759 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. N 14.28. Gef. N 14.18, 14.32.

trans-1.3-Diketo-dekalin-Disemicarbazon: Ein Gemisch des *trans*-Diketons (II) mit Semicarbazid (3 Mol) wurde in Eisessig aufgelöst und 2 Tage sich selbst überlassen; dann wurde das Disemicarbazon durch Zusatz verd. Natriumcarbonat-Lösung ausgefällt. Es schmolz bei 241° unt. Zers. und war sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.941, 3.036 mg Sbst.: 0.769, 0.795 ccm N (26.5°, 756.9 mm).

C₁₄H₂₀O₂N₄. Ber. N 29.99. Gef. N 29.70, 29.75.

2-Benzyliden-*trans*-1.3-diketo-dekalin (IV).

0.4 g des *trans*-Diketons (II) und 0.26 g Benzaldehyd wurden vermischt und in einem Ölbad 90 Min. auf 120° erhitzt. Das so erhaltene dicke, gelbe Öl wurde in verd. Alkohol gelöst und mehrere Stunden bei 0° sich selbst überlassen. Die Benzyliden-Verbindung schied sich als farblose Nadeln aus und schmolz nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 229°. Sie ist unlöslich in starken Alkalien.

3.015, 3.403 mg Sbst.: 8.886, 10.012 mg CO₂, 1.985, 2.273 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.27, H 7.14.
Gef. „ 80.38, 80.24, „ 7.37, 7.47.

Methylen-bis-*trans*-1.3-diketo-dekalin (III).

Eine Lösung von 0.2 g des *trans*-Diketons (II) in 7 ccm Alkohol wurde mit 2 ccm konz. Formaldehyd-Lösung behandelt. Nach 3—4 Min. schied sich das Kondensationsprodukt als farbloses Pulver ab. Es wurde durch Umlösen aus Alkohol gereinigt, aus dem es in Form farbloser Nadeln ausfiel, die bei 172—173° schmolzen; löslich in Natronlauge, unlöslich in Natriumcarbonat.

3.801, 3.675 mg Sbst.: 10.198, 9.850 mg CO₂, 2.865, 2.711 mg H₂O. — 13.5 mg Sbst. in 117.7 mg Campher: $\Delta = 13.38^\circ$.

C₂₁H₂₈O₄. Ber. C 73.21, H 8.18, Mol.-Gew. 344.
Gef. „ 73.17, 73.10, „ 8.43, 8.25, „ 343.

Oxydation von *trans*-1.3-Diketo-dekalin.

a) Mit Natriumhypobromit: 1 g des *trans*-Diketons (II) in 2.5 ccm 10-proz. Natronlauge wurde allmählich unter Eis-Kühlung mit 1.5 g Brom in 25 ccm 10-proz. NaOH behandelt. Nach 1 Stde. wurde das ausgefallene Bromoform mit Äther entfernt, der Brom-Überschuß mit Schwefeldioxyd zerstört, die alkalische Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit

Äther extrahiert. Die rohe Säure schmolz bei 144—152° und nach mehrfachem Umlösen aus Wasser bei 158°. Sie erwies sich als *trans*-*o*-Carboxy-cyclohexan-essigsäure⁴⁾; aus der Mutterlauge konnte keine *cis*-Säure isoliert werden.

3.524, 4.348 mg Sbst.: 7.512, 9.311 mg CO₂, 2.423, 3.019 mg H₂O. — 4.586, 4.886 mg Sbst. in Wasser verbraucht. 3.44, 3.63 ccm 0.01432-*n*. NaOH.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58, Äquiv. 93.
Gef. „ 58.14, 58.40, „ 7.69, 7.77, „ 93, 94.

Die *trans*-Säure bildete bei 30 Min. langem Kochen mit Acetanhydrid bei 130—135° glatt ein Anhydrid. Letzteres krystallisierte aus Äther und Petroläther in farblosen Nadeln, die bei 80—81° schmolzen und identisch mit dem von Windaus, Hückel und Reverey⁴⁾ dargestellten *trans*-Anhydrid der *o*-Carboxy-cyclohexan-essigsäure waren.

3.188 mg Sbst.: 7.510 mg CO₂, 2.124 mg H₂O.

C₈H₁₀O₃. Ber. C 64.25, H 7.20. Gef. C 64.24, H 7.45.

b) Mit Permanganat: 1 g *trans*-Diketon (Schmp. 152—153°) in 2.5 ccm 10-proz. NaOH wurde zu 65 ccm 5-proz. wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Nach 48 Stdn. wurde der Überschuß des Reagens mit Schwefeldioxyd zerstört, die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt lieferte nach dem Eindunsten *trans*-Cyclohexan-dicarbonensäure-(1.2), die nach dem Umlösen aus Wasser bei 222° schmolz.

3.714 mg Sbst.: 7.581 mg CO₂, 2.426 mg H₂O. — 5.424 mg Sbst. in Wasser verbraucht. 4.38 ccm 0.01425-*n*. NaOH.

C₈H₁₀O₄. Ber. C 55.78, H 7.03, Äquiv. 86.
Gef. „ 55.67, „ 7.31, „ 87.

Das durch Kochen der *trans*-Säure mit Acetanhydrid erhaltene Anhydrid krystallisierte aus Äther-Petroläther in Nadeln mit dem richtigen Schmp. 143° des *trans*-Hexahydro-phthalsäure-anhydrids.

cis-1.3-Diketo-dekalin (II).

5 g des Diketon-esters (I) und 2.34 g (2 Mol) Kaliumhydroxyd wurden in verd. Alkohol gelöst und die Lösung bei 15—20° sich selbst überlassen. Nach 3 Tagen wurde die Lösung, die nun nur noch schwach alkalisch reagierte, mit kalter verd. Salzsäure angesäuert, wobei keine Kohlensäure-Entwicklung zu bemerken war. Das frei gewordene Öl, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus der 1.3-Diketo-dekalin-carbonsäure-(4) bestand, wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung bei Zimmertemperatur zur Trockne gedampft. Der Rückstand entwickelte nun allmählich Kohlendioxyd und ging in das *cis*-Diketon (II) über, das aus Benzol, Aceton oder verd. Alkohol in Nadeln krystallisierte, die für sich bei 124—125°, im Gemisch mit dem *trans*-Diketon bei 104—110° schmolzen. Es war sowohl in Natronlauge als auch in Natriumcarbonat löslich und gab mit Ferrichlorid eine orangebraune Färbung.

3.903, 3.660 mg Sbst.: 10.304, 9.690 mg CO₂, 2.955, 2.765 mg H₂O. — 7.793, 6.345 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 3.24, 2.66 ccm 0.01432-*n*. NaOH. — 13.6 mg Sbst. in 175.7 mg Campher: Δ = 18.27°.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.24, H 8.50, Äquiv. 166, Mol.-Gew. 166.
Gef. „ 72.00, 72.20, „ 8.47, 8.45, „ 168, 167, „ 169.

cis-1.3-Diketo-dekalin-Dioxim.

0.5 g des reinen *cis*-Diketons (II) wurden mit einem Überschuß von Hydroxylamin-Hydrochlorid (3 Mol) und Natriumcarbonat (3 Mol) in verd. Alkohol gelöst. Das *cis*-Dioxim, das sich über Nacht ausschied, wurde aus verd. Alkohol in Form von dünnen Nadeln erhalten und schmolz bei 152—153°. Im Gemisch mit dem *trans*-Dioxim lag der Schmp. bei 134—136°.

3.223, 4.162 mg Subst.: 0.403 ccm N (29.5°, 761.1 mm), 0.521 ccm N (30°, 759 mm).
 $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.11, 14.10.

Methylen-bis-*cis*-1.3-diketo-dekalin (III).

0.3 g des *cis*-Diketons (II) wurden in 5 ccm Alkohol mit 2 ccm Formaldehyd-Lösung behandelt und das Gemisch 2 Tage sich selbst überlassen. Das Kondensations-Produkt krystallisierte aus Alkohol in dünnen Nadeln und schmolz für sich bei 147—148°, im Gemisch mit dem oben erhaltenen Kondensations-Produkt des *trans*-Diketons bei 134—137°. Es war in Natriumhydroxyd löslich, aber unlöslich in Natriumcarbonat.

3.402, 3.291 mg Subst.: 9.121, 8.828 mg CO_2 , 2.512, 2.428 mg H_2O . --- 12.1 mg Subst. in 178.2 mg Campher: $\Delta = 8.02^{\circ}$.

$C_{21}H_{30}O_4$. Ber. C 73.21, H 8.18, Mol.-Gew. 344.
 Gef. ,, 73.12, 73.16, ,, 8.26, 8.25, ,, 338.

Oxydation von *cis*-1.3-Diketo-dekalin (II).

0.5 g des *cis*-Diketons (II) wurden mit Brom (0.75 g) und 10-proz. Natronlauge (im ganzen 13.8 ccm) in genau derselben Weise oxydiert wie das *trans*-Diketon (II). Die so erhaltene Säure erwies sich indessen als *cis*-*o*-Carboxycyclohexan-essigsäure⁴). Sie schmolz für sich bei 146°, aber im Gemisch mit der *trans*-Säure bei 124—134°. Auch aus der Mutterlauge konnte keine *trans*-Säure isoliert werden.

3.591 mg Subst.: 7.638 mg CO_2 , 2.411 mg H_2O . — 5.172 mg Subst. in Wasser verbraucht. 3.81 ccm 0.01425-n. NaOH.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.03, H 7.58, Äquiv. (2-bas.) 93.
 Gef. ,, 58.01, ,, 7.51, ,, ,, 95.

Das durch Erhitzen der *cis*-Säure mit Acetanhydrid erhaltene *cis*-Anhydrid krystallisierte aus einem Gemisch von Äther und Petroläther in Form von Platten und zeigte den richtigen Schmp. von 57° des *cis*-Anhydrids der *o*-Carboxycyclohexan-essigsäure⁴). Bei der Hydrolyse mit siedendem Wasser wurde die reine *cis*-Säure regeneriert.

3.726 mg Subst.: 8.820 mg CO_2 , 2.515 mg H_2O .
 $C_9H_{12}O_3$. Ber. C 64.25, H 7.20. Gef. C 64.56, H 7.55.

Umwandlung von *cis*-1.3-Diketo-dekalin in *trans*-1.3-Diketo-dekalin.

0.5 g des *cis*-Diketons (II) vom Schmp. 124—125° wurden mit 5 ccm 20-proz. alkohol. Kali 2 Stdn. gekocht. Nach Entfernung der Hauptmenge des Alkohols durch Destillation wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Äther gewaschen und dann mit verd. Salzsäure angesäuert. Das frei gewordene Öl wurde mit Äther aufgenommen, aus dem reines *trans*-Diketon (II) vom Schmp. 152—153° erhalten wurde.

1-Acetyl-cyclohexan-essigsäure-(2) oder 1-Acetyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) (V).

20 g des 1.3-Diketo-carbonsäure-esters-(4) (I) wurden 6 Stdn. mit 200 ccm 15-proz. Salzsäure gekocht. Das Gemisch wurde dann erschöpfend mit Äther extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels und Vakuum-Destillation des Rückstandes lieferte 11 g eines farblosen Öls, das bei 140—141° und 1.2 mm siedete. Nachdem das Öl 2 Wochen bei Eis-Temperatur gestanden hatte, erstarrte es zu einer krystallinen Masse, die aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umgelöst und so in Form von langen, farblosen Nadeln, Schmp. 52—53°, erhalten wurde. Die reine Substanz gab mit Ferri-chlorid keine Farbreaktion und erwies sich als eine Keto-säure (V), die durch Ringöffnung aus dem Diketon (II) entstanden war.

3.250, 3.698 mg Sbst.: 7.764, 8.858 mg CO₂, 2.632, 3.009 mg H₂O. — 5.914, 4.872 mg Sbst. in Wasser verbraucht. 2.25, 1.85 ccm 0.01432-n. NaOH.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.17, H 8.76, Äquiv. 184.

Gef. „ 65.15, 65.32, „ 9.06, 9.10, „ 184, 184.

Silbersalz: Das über das Ammoniumsalz dargestellte Silbersalz war ein farbloses Pulver, unlöslich in Wasser.

4.524, 4.847 mg Sbst.: 1.674, 1.798 mg Ag.

C₁₀H₁₆O₃Ag. Ber. Ag 37.20. Gef. Ag 37.00, 37.10.

Semicarbazon: 0.1 g der reinen Keton-säure (V) wurde mit 0.06 g Semicarbazid in wenig Eisessig behandelt und das Gemisch über Nacht sich selbst überlassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Semicarbazon als farblose Krystalle aus, Schmp. 158—160°. Es war löslich in Alkalien und Mineralsäuren, unlöslich in Wasser.

3.051, 2.935 mg Sbst.: 0.459 ccm N (23°, 753.3 mm), 0.448 ccm N (27.8°, 752 mm).

C₁₁H₁₈O₃N₂. Ber. N 17.43. Gef. N 17.25, 17.15.

Ringschluß der Keton-säure V.

2 g der Keton-säure (V) vom Schmp. 53° wurden zunächst mittels Äthylalkohols und konz. Schwefelsäure wie üblich in den Äthylester übergeführt. Die Ausbeute war etwa 2 g. Der rohe Keton-ester wurde in 10 ccm absol. Äther gelöst und zu einer Suspension von 1.5 g (2 Mol) fein gepulvertem und frisch bereitetem Natriumäthylat in 20 ccm absol. Äther hinzugefügt. Nachdem das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen war, wurde es mit Wasser behandelt, die wäßrige Schicht vom Äther abgetrennt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Das frei gewordene Öl erstarrte sofort zu einer krystallinen Masse, Schmp. 125—146°, die nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 152—153° schmolz und den Schmp. des *trans*-1.3-Diketo-dekalins nicht herunterdrückte. Ausbeute 1.5 g.

Alle Mikroanalysen wurden von Hrn. Yao-Tseng Huang im hiesigen Institut ausgeführt.

Shanghai, 10. Oktober 1935.