

infiziert. Das Reaktionsgemisch wurde dann 48 Stdn. bei 32° unter Sauerstoff geschüttelt. Danach wurde der Versuch unterbrochen und die Suspension filtriert. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde in Alkohol gelöst und durch Filtration von Bakterien befreit. Die alkoholische Lösung wurde auf 20 ccm aufgefüllt und allmählich unter Schütteln zu einer in voller Gärung befindlichen Bäckerhefe (Ansatz: 20 g Bäckerhefe, 40 g Rohrzucker und 300 ccm Leitungswasser) hinzugefügt. Nach 2 Tagen wurde der Ansatz mit weiteren 20 g Rohrzucker versetzt und nach einer Gesamt-Gärungsdauer von 4 Tagen erschöpfend mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit $n/1$ -Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand ergab nach dem Umlösen aus verd. Aceton 162 mg an reinem Testosteron (Mischschmelzpunkt).

377. Percy Brigl und Roland Herrmann: Über die Oktalin- und Dekalin-dicarbonensäure-(9.10) (vorläufige Mitteil.).

[Aus d. Institut für Veterinärchemie d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 11. Oktober 1938.)

In einer Arbeit¹⁾, betitelt: „Über partiell hydrierte Phthal- und Benzoesäuren. Der Aufbau von 9.10-Dicarbonensäuren des partiell und total hydrierten Naphthalins. Zur Kenntnis der Diensynthese (VII. Mitteil.)“, beschreiben Alder und Backendorf unter anderem die Oktalin- und Dekalin-dicarbonensäure-(9.10). Diese waren nun auch in unserem Laboratorium, in dem ja früher unter G. Schroeters Leitung viele Arbeiten über hydrierte Naphthaline durchgeführt worden sind, für bestimmte Fragestellungen von erheblichem Interesse und wurden deswegen von uns synthetisiert. Wir waren, ein Weg, den in kleinem Umfang auch Alder und Backendorf gehen, ausgegangen von der Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure von Baeyer²⁾, die sich zwar schlecht nach der ursprünglichen Arbeitsvorschrift von Baeyer, wohl aber bei entsprechender Auswertung der Angaben von Baeyer über die Umlagerungsfähigkeit der verschiedenen Tetrahydro-phthalsäuren in 60—70-proz. Ausbeute aus Phthalsäure gewinnen ließ. An ihr Anhydrid, dem der Maleinsäure vergleichbar, wurde Butadien angelagert und so die Oktalin-dicarbonensäure und ihr Anhydrid gewonnen. Von noch nicht beschriebenen Derivaten sei das cyclische Imid und Hydrazid erwähnt. Reduktion mit Platin-oxyd-Wasserstoff gab auch uns die Dekalin-dicarbonensäure-(9.10) und ihr Anhydrid; weiter stellten wir das Imid, Hydrazid und den sauren und neutralen Methyl- und Äthylester dar.

Was uns an der Dekalin-dicarbonensäure zunächst interessierte, war die Frage, ob sie sich in ihren Reaktionen mehr wie eine Phthalsäure oder eine aliphatische, ditertiäre Dicarbonensäure verhielt, etwa vergleichbar der Tetramethylbernsteinsäure. Das letztere ist offenbar der Fall. Für die dem Phthalsäureanhydrid eigene Neigung, bei Reduktionen und Kondensationen asymmetrisch an der einen CO-Gruppe zu reagieren, ist keine Andeutung beobachtet worden. Beispielsweise wird Phthalsäureanhydrid bei der katalytischen Reduktion nach Willstätter und Jaquet³⁾ zunächst in Phthalid verwandelt, das Anhydrid der Oktalin-dicarbonensäure dagegen auch mit dem

¹⁾ B. 71, 2199 [1938].

²⁾ A. 258, 198 [1890].

³⁾ B. 51, 767 [1918].

hoch wirksamen Platinoxid nur in das Anhydrid der Dekalin-dicarbonensäure. Benutzt man bei der Phthalsäure erprobte Veresterungsverfahren, so kommt man nur zum Halbester, den neutralen Ester gewinnt man am besten über das Silbersalz mit Jodalkyl. Der neutrale Äthylester ist nun außerordentlich schwer alkalisch verseifbar, wasserfreies Natriumäthylat wirkt kaum ein, bei Gegenwart von etwas Wasser entsteht nur teilweise der Halbester. Die sterische Hinderung ist also ähnlich stark wie bei der Tetramethyl-bernsteinsäure⁴⁾. Über weitere Umsetzungen, die zu analogem Schluß führen, soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Oktalin-dicarbonensäure-(9.10) und ihre Derivate.

Die Anlagerung des Butadiens an das Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäureanhydrid nahmen wir ohne Verdünnungsmittel im Stahlautoklaven vor. Ein Ansatz von 28 g Anhydrid mit 170 ccm Butadien⁵⁾ wurde 20 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Der Anfangsdruck von 40 Atm. war bald auf 15 Atm. gesunken. Nach Abdestillieren des überschüssigen Butadiens wurde in Eisessig heiß gelöst, vorhandene Polymerisate des Butadiens ballten sich dabei gummiartig zusammen. Der Rückstand des Eisessigs wurde mit heißer Kalilauge aufgenommen, filtriert und mit Schwefelsäure wieder ausgefällt. Es fielen 22 g schon recht reine Oktalin-dicarbonensäure aus. Zur Reinigung wurde entweder aus viel Wasser oder Essigester umkrystallisiert bzw. der Umweg über das Anhydrid gewählt, das sich schon beim Stehenlassen in der Kälte mit Acetylchlorid leicht bildete.

Säure: 4.988 mg Sbst.: 11.750 mg CO₂, 3.180 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄ (224). Ber. C 64.27, H 7.19. Gef. C 64.26, H 7.13.

Die Säure ist gegen Permanganat empfindlich, den Schmp. fanden wir bei 190°, also tiefer als Alder und Mitarbeiter. Da es sich aber tatsächlich um einen Zersetzungspunkt handelt, ist die Bestimmung von der Art des Erhitzens stark abhängig. Identisch ist dagegen der Schmp. des Anhydrids mit 68°, das zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Das cyclische Imid wurde gewonnen durch Auflösen des Anhydrids in konz. wäßrigem Ammoniak und Erhitzen zuletzt auf 150—170° während 20 Minuten. Der Rückstand lieferte aus Alkohol gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 176°.

5.475 mg Sbst.: 0.3342 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₀H₁₄ < $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ > NH (205). Ber. N 6.83. Gef. N 6.98.

Ebenso leicht ließ sich das cyclische Hydrazid herstellen. Das in Alkohol gelöste Anhydrid wurde mit Hydrazinhydrat $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt und das beim Erkalten auskrystallisierte Material nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98°.

Für das Hydrazid kommen zwei Formeln in Frage, je nachdem, ob sich ein 5-Ring mit einem Stickstoff im Ring gebildet hat, also ein *N*-Aminophthalimid, oder ein 6-Ring mit den beiden Stickstoffatomen im Ring. Da

⁴⁾ Auwers, A. 292, 180 [1896].

⁵⁾ Das Butadien verdanken wir dem Entgegenkommen der I.-G. Farbenindustrie A.-G.

die Substanz noch basische Eigenschaften hat — sie gibt leicht ein Acetyl-derivat —, ist wohl die Formel $C_{10}H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} N.NH_2$ mit 5-Ring die richtige.

Das Acetylderivat des Hydrazids gewinnt man durch Auflösen des Hydrazids in Essigsäure-anhydrid und Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vak. bei 50°. Schmp. 225°.

5.941 mg Sbst.: 0.537 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{14}H_{18}O_3N_2$ (262). Ber. N 10.69. Gef. N 10.64.

Dekalin-dicarbonensäure-(9.10) und Derivate.

Die Hydrierung der Oktalin-dicarbonensäure zum Dekalinderivat haben wir gleichfalls in Eisessiglösung mit Platinoxid als Katalysator vorgenommen. Man kann dabei die Dicarbonensäure selbst nehmen oder vom Anhydrid ausgehen. Bei der freien Säure fanden wir beim langsamen Erhitzen im Metallblock einen bei 192° liegenden Zersetzungspunkt. Der Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Anhydrids ist 96°, identisch mit dem von Alder und Backendorf. Analog, wie bei der Oktalin-dicarbonensäure beschrieben, lassen sich auch hier das cyclische Imid und Hydrazid erhalten. Imid, Schmp. 188° bis 189°; Hydrazid, Schmp. 137—138°.

Hydrazid: 3.971 mg Sbst.: 9.443 mg CO₂, 2.865 mg H₂O. — 5.920 mg Sbst.: 0.637 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ (222). Ber. C 64.84, H 8.16, N 12.60. Gef. C 64.85, H 8.07, N 12.50.

Auch bei diesem Hydrazid liegt wohl der 5-Ring vor, denn es gibt leicht ein Monoacetylderivat vom Schmp. 170°.

6.204 mg Sbst.: 0.5606 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_{20}O_3N_2$ (264). Ber. N 10.60. Gef. N 10.44.

Der neutrale Diäthylester wird zweckmäßig über das Silbersalz gewonnen. Dazu wurde die Dicarbonensäure in verd. Ammoniak bei schwach alkalischer Reaktion gelöst, mit einem geringen Überschuß an Silbernitratlösung versetzt und einige Stunden im Dunkeln stehengelassen. In der Lösung ist das Silbersalz etwas lichtempfindlich; nach dem Absaugen und Trocknen verliert sich diese Eigenschaft ziemlich. Das scharf getrocknete Silbersalz wurde dann mit überschüss. Jodäthyl zunächst in der Kälte umgesetzt und nach dem Abklingen der ersten heftigen Reaktion mehrere Stunden im Wasserbad im Bombenrohr erhitzt. Nach Abfiltrieren vom Silberjodid und Abdestillieren des überschüss. Jodäthyls krystallisierte der Rückstand nach einigem Stehenlassen. Aus Alkohol-Wasser-Gemisch umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 48°. Auf seine große Widerstandsfähigkeit gegen Verseifung wurde schon hingewiesen.

4.990 mg Sbst.: 12.435 mg CO₂, 4.120 mg H₂O.

$C_{16}H_{26}O_4$ (282). Ber. C 68.03, H 9.29. Gef. C 67.98, H 9.24.

Der Halbester ist auf verschiedenen Wegen zugänglich, sowohl durch direkte Veresterung des Säureanhydrids als auch durch Umsetzung des Mono-silbersalzes mit Jodäthyl, andererseits durch sehr energische Verseifung des Diäthylesters. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 120—121°. Er ist noch löslich in Natriumcarbonat und anderen Basen und verträgt stundenlanges Kochen in 2-n. Natronlauge.

4.994 mg Sbst.: 12.085 mg CO₂, 3.870 mg H₂O.

$C_{14}H_{22}O_4$ (254). Ber. C 66.09, H 8.73. Gef. C 66.02, H 8.67.

Analog ist auch der Dimethylester zugänglich, er schmilzt bei 63°.