

225. P. C. Guha: Para-Brückenbildung beim Succinylo-bernsteinsäure-äthylester, I. Mittel.: Bildung von Bicyclo-[1.2.2]-heptan-, Bicyclo-[2.2.2]-octan- und Bicyclo-[3.2.2]-nonan-Systemen*).

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]

(Eingegangen am 22. Mai 1939.)

Baeyer¹⁾ versuchte zum ersten Male „Äthylenbromid und Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Succinylo-bernsteinsäureäthers einwirken zu lassen. Gelingt es hierdurch, eine Brücke von einem oder zwei Kohlenstoffatomen zwischen zwei Parakohlenstoffatomen des Succinylo-bernsteinsäureäthers zu schlagen, so wird man zu Substanzen von ganz besonderem Interesse gelangen“. Den Mißerfolg bei dem Versuch, ein spannungsfreies, tricyclisches System aus Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester herzustellen, ebenso wie den Baeyers, schrieb Meerwein²⁾ der Aufspaltung der Brückenverbindungen durch Alkali zu. Guha und Patel³⁾ weisen gelegentlich ihrer Bemerkung zur Synthese von Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Systemen darauf hin, daß es bei der Synthese von bicyclischen Terpen-Derivaten darauf ankommt, nach bekannten Methoden geeignete Cyclopentanderivate darzustellen und den Cyclohexanringschluß herbeizuführen⁴⁾, ferner, daß keine Erfahrungen darüber vorliegen, ob derartige bicyclische Verbindungen aus geeigneten Cyclohexanderivaten durch Brückenbildung dargestellt werden können. In neuerer Zeit jedoch gewann Kompapa⁵⁾ Bicyclo-[2.2.2]-octanon aus Hexahydrohomoterephthalsäure, und durch die bekannten Dielschen Synthesen ist es möglich geworden, Bicyclo-[1.2.2]-heptan- und Bicyclo-[2.2.2]-octan-Derivate aus konjugierten Cyclopentan- bzw. konjugierten Cyclohexan-Derivaten aufzubauen. Die Dielsche Methode hat aber ihre Grenzen; so erlaubt es die Methode nicht, von einem konjugierten Cyclohexanring aus zu einem Bicyclo-[1.2.2]-heptan-System oder zu irgend einem anderen System zu gelangen, das mehr als zwei Glieder in der neueingeführten Kohlenstoffkette enthält.

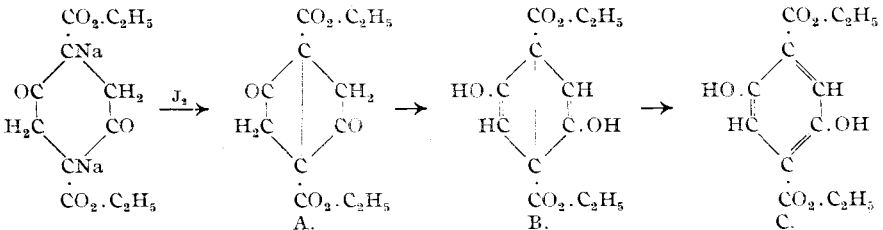
Succinylo-bernsteinsäure-äthylester, der zwei aktive Wasserstoffatome an den beiden *p*-Kohlenstoffatomen enthält, stellt ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial dar zur Bildung von Bicyclo-[1.2.2]-heptan-, Bicyclo-[2.2.2]-octan-, Bicyclo-[3.2.2]-nonan-Systemen und anderen, wenn man seine Dinatriumverbindung auf Methylenjodid, Äthylenbromid, Trimethylenbromid usw. einwirken läßt.

Im Hinblick auf die älteren Befunde, daß Brom auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester in Schwefelkohlenstoff-Lösung unter Bildung von 2.5-Dioxyterephthalsäure-äthylester einwirkt⁶⁾, daß nach Zelinsky und Kasansky⁷⁾ Bicyclo-[0.2.2]-hexan durch Einwirkung von Natrium auf *cis-p*-Dibromcyclohexan entstehen soll und daß Meerwein⁸⁾ Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester durch Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäure-esters erhielt, erschien es der Mühe wert, Jod und Brom auf das Natriumderivat des Succinylo-bernsteinsäure-

*) Eine vorläufige Veröffentlichung erschien *Current Science* **5**, 19 [1936].1) *B.* **25**, 2123 [1892]. 2) *Journ. prakt. Chem.* [2] **104**, 180 [1922].3) *Journ. Indian Inst. Science* **15A**, 125 [1932].4) *Kompapa*, *B.* **36**, 4332 [1903]; *A.* **368**, 126 [1909]; *A.* **370**, 209 [1909]; Perkin u. Thorpe, *Journ. chem. Soc. London* **89**, 795 [1906]; Ruzicka, *B.* **59**, 1362 [1917].5) *B.* **68**, 1270 [1935]. 6) Herrmann, *A.* **211**, 327 [1882].7) *B.* **40**, 1101 [1927]. 8) *Journ. prakt. Chem.* [2] **104**, 195 [1922].

äthylesters einwirken zu lassen, in der Hoffnung, daß die *p*-Kohlenstoffatome durch diese Methode direkt unter Bildung von Bicyclo-[0.2.2]-hexandion-dicarbonsäureester verbunden werden könnten.

Die Dinatriumverbindung des Succinylo-bernsteinsäure-äthylesters gibt mit Methylenjodid Dioxy-terephthalsäure-ester (C). Dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß Methylenjodid Jod in Freiheit setzt, das mit Succinylo-bernsteinsäure-äthylester das unbeständige Bicyclo-[0.2.2]-hexanderivat A liefert, welches sich zu B entsprechend dem Dewarschen Benzolmodell enolisiert, das sich schließlich in die stabile Kekulé-Form C umwandelt. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen durch den Befund, daß Succinylo-bernsteinsäure-äthylester mit Brom und Jod den gleichen 2,5-Dioxy-terephthalsäure-ester vom Schmp. 133⁹ liefert.

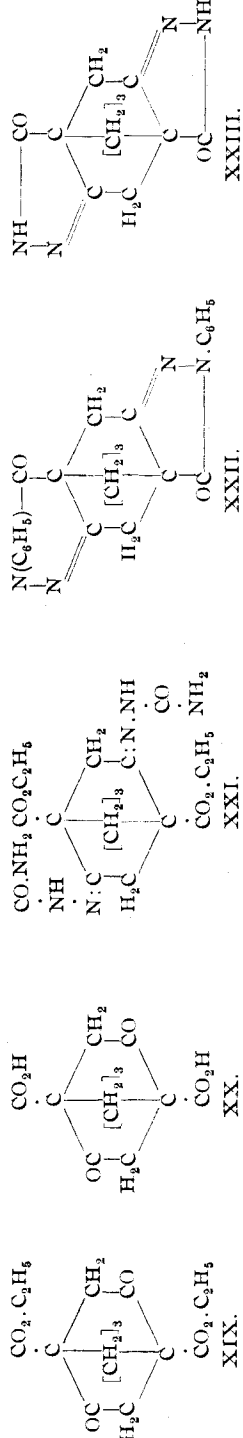
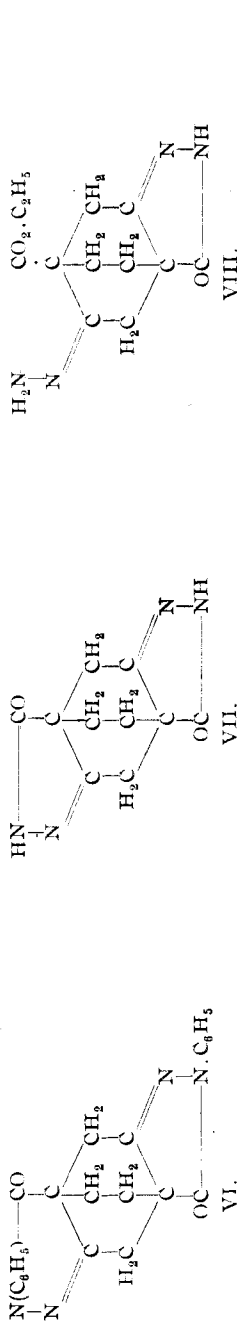
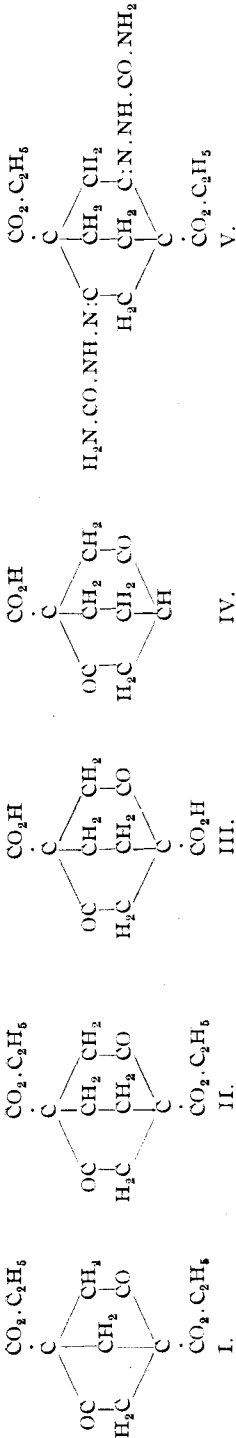


Nach zahlreichen Versuchen unter verschiedenen Bedingungen ist die gewünschte Parabrückenbildung gelungen. Durch längeres Kochen der trocknen Natriumverbindung des Succinylo-bernsteinsäure-esters mit Methyl-, Äthyl- und Trimethyl-bromid sind Bicyclo-[1.2.2]-heptandion-dicarbonsäure-ester (I), Bicyclo-[2.2.2]-octandion-dicarbonsäure-ester (II) und Bicyclo-[3.2.2]-nonandion-dicarbonsäure-ester (XIX) erhalten worden, ersterer in sehr geringer Ausbeute. Die Brückenester II und XIX werden beim Kochen mit Salzsäure leicht zu den entsprechenden Säuren III und XX hydrolysiert, die scharf schmelzende Disemicarbazone liefern. Bemerkenswerterweise können diese Brückenester unter den Bedingungen, unter welchen Succinylo-bernsteinsäure-äthylester leicht 1,4-Diketo-hexamethylen liefert, nicht decarboxyliert werden. Dieses Verhalten ist eine interessante Stütze der Bredtschen Theorie⁹). Daß die Reaktionen nicht in der enolischen Phase stattgefunden haben, wird dadurch bewiesen, daß die Brückenverbindungen scharfschmelzende Disemicarbazone (V und XXI), Oxime und mit Phenylhydrazin und Hydrazin die entsprechenden Pyrazolinderivate (VI, VII, VIII stammen von II und XXII, XXIII von XIX) liefern. Diese Ergebnisse, nämlich Bildung eines Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Ringes in sehr geringer Ausbeute und die Bildung von Bicyclo-[2.2.2]-octan- und Bicyclo-[3.2.2]-nonan-Ringen aus Succinylo-bernsteinsäure-äthylester, stehen im Einklang mit den Beobachtungen von Hückel¹⁰), der auf Grund theoretischer Überlegungen fand, daß Bicyclo-[1.2.2]-heptan sehr gespannt, Bicyclo-[2.2.2]-octan spannungsfrei ist und Bicyclo-[3.2.2]-nonan nur wenig Spannung aufweist.

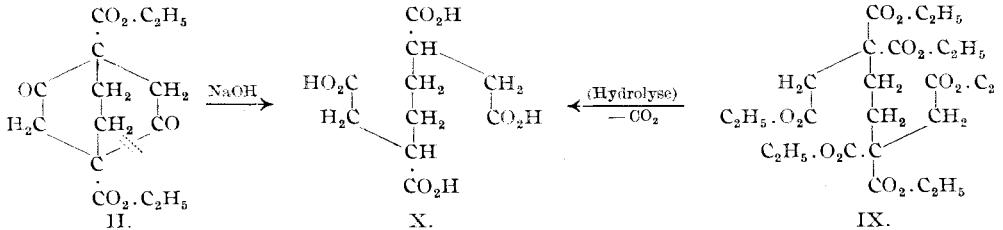
Die Verbindung II erleidet beim Behandeln mit alkohol. Kalilauge Ring-spaltung unter Bildung von β . β' -Dicarboxy-suberinsäure (freie Säure X,

⁹) Journ. prakt. Chem. [2] 148, 221 [1937]; vergl. auch Böttger, B. 70, 316 [1937].

¹⁰) A. 455, 123 [1927].



Ester XI), die bis jetzt unbekannt war; ähnliche Spaltungen sind bekannt¹¹⁾. Um die Identität der β, β' -Dicarboxy-suberinsäure, die durch Einwirkung von Alkalilauge auf Verbindung II erhalten wurde, zu beweisen, wurde sie synthetisiert, 1) durch Einwirkung von Äthylenbromid auf die Natriumverbindung des Carbäthoxy-bernsteinsäure-äthylesters, 2) durch Einwirkung von Bromessigsäure-äthylester auf die Dinatriumverbindung des Butan-tetracarbonsäure-äthylesters, wodurch in beiden Fällen $\beta, \beta', \beta', \beta'$ -Tetracarbäthoxy-suberinsäure-äthylester (IX) erhalten wurde, der durch Hydrolyse und Decarboxylierung β, β' -Dicarboxy-suberinsäure (X) liefert¹²⁾.



Die Verbindung II gibt beim Behandeln mit 1.5-proz. neutraler Permanganatlösung ein Säuregemisch, aus welchem Oxalsäure, Bernsteinsäure und eine Säure vom Schmp. 150⁰ (verschieden von Adipinsäure) isoliert wurden. Die Oxydation der Verbindung II mit rauchender Salpetersäure gab ein halbfestes, viscoses Säuregemisch, aus dem Oxalsäure und Bernsteinsäure gewonnen wurden.

Nachdem nun die Strukturen der Brückenverbindungen II und XIX festgestellt waren, blieb immer noch die alte Frage offen, wie die bicyclische Verbindung II in den Mutterkohlenwasserstoff Bicyclo-[2.2.2]-octan¹³⁾ umgewandelt werden konnte. Zu diesem Ziel gibt es zwei Wege, nämlich 1) die $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen durch Wasserstoff zu ersetzen und dann die Ketogruppen des decarboxylierten Produktes zu CH_2 -Gruppen zu reduzieren und 2) die Reduktion der Ketogruppen zu CH_2 -Gruppen auf direktem Wege oder über die Alkohole vorzunehmen und die erhaltene reduzierte Dicarbonsäure zu decarboxylieren. Auf dem ersten Wege erfolgte zwar leicht eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung der freien Säure, es war aber nicht möglich, durch längeres Kochen mit Salzsäure oder 65-proz. Schwefelsäure aus der Dicarbonsäure III 2 Mol. Kohlendioxyd abzuspalten, auch nicht beim Erhitzen im Autoklaven unter höherem Druck bei höherer Temperatur. Lediglich 1 Mol. CO_2 konnte durch Erhitzen der freien Dicarbonsäure III auf 270—280⁰ unter Bildung der entsprechenden Monocarbonsäure IV abgespalten werden. Die Anwendung alkalischer Reagenzien war augenscheinlich zu diesem Zweck ungeeignet, da der Ring gespalten wurde. Auf dem zweiten Wege wurde die Keto-Gruppe des Brückenesters II durch Einwirkung von Natriumamalgam⁴⁾ und ebenso durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxid als Katalysator zu

¹¹⁾ A. 410, 240 [1915]; Ann. Acad. Sci. fenn. IIIA 9, 1 [1913]; Compt. rend. Acad. Sciences 109, 68, 112 [1889]; 122, 446 [1896].

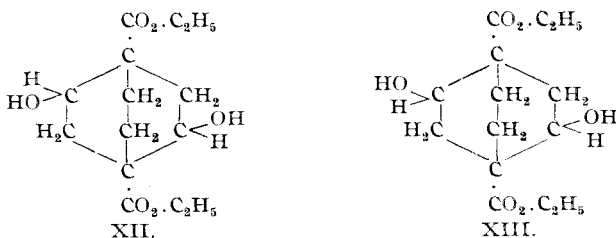
¹²⁾ Die genaue Darstellungsmethode der Verbindung IX findet sich in der Versuchsbeschreibung der II. Mitteil.

¹³⁾ Alder u. Stein, A. 514, 13 [1934]; Komppa, l. c.

den entsprechenden Dioxy-Verbindungen reduziert. Obgleich die analytischen Daten der beiden nach diesen Methoden erhaltenen Verbindungen mit denen für die zu erwartende Dioxy-Verbindung übereinstimmen, sind ihre Siedepunkte nicht identisch, und sie unterscheiden sich auch in Dichte und Brechungsindex:

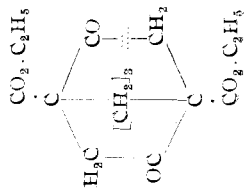
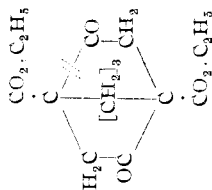
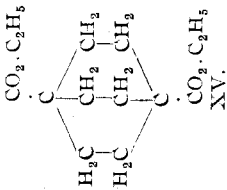
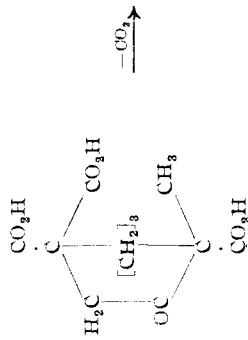
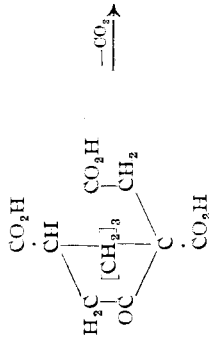
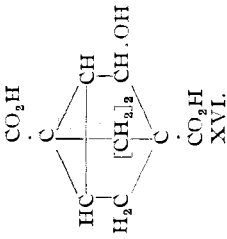
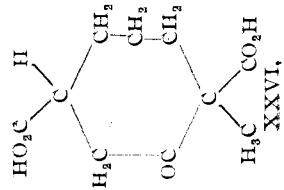
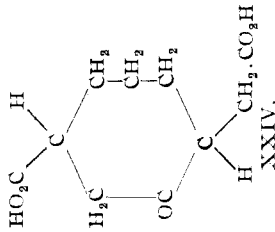
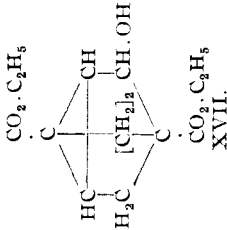
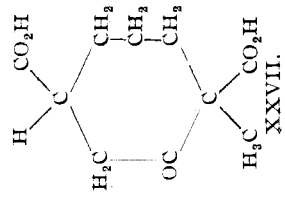
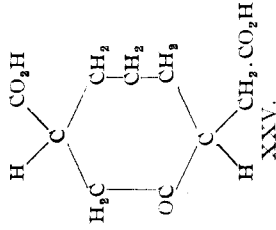
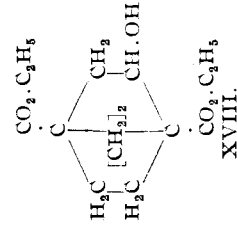
| | Sdp. ₃ | d_4^{20} | n_D^{20} |
|--|-------------------|------------|------------|
| Durch Natriumamalgam erhaltenes Produkt | 200—204° | 1.1725 | 1.4760 |
| Durch katalytische Reduktion erhaltenes Produkt .. | 195—196° | 1.1810 | 1.4800 |

Bekanntlich zeigen *trans*-Verbindungen niedrigere Dichten und Brechungsindices als die entsprechenden *cis*-Formen, weshalb der durch Reduktion mit Natriumamalgam *trans*-Struktur (XII) und der durch katalytische Reduktion erhaltenen Verbindung *cis*-Struktur (XIII) zugeschrieben sei:

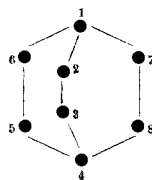
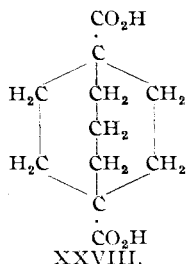


Reduktion nach Clemmensen: Die Reduktion des Brückenesters II nach Clemmensen lieferte Bicyclo-[2.2.2]-octan-dicarbon säure (XIV) vom Schmp. 385° (der entspr. Äthylester XV zeigt: Sdp.₃ 140—145°, d_{30}^{20} 1.0728, n_D^{30} 1.4734) zusammen mit einer Monooxy-säure XVI vom Schmp. 315° (der entsprechende Äthylester XVII zeigt: Sdp.₄ 180—190°, d_{30}^{20} 1.1542, n_D^{30} 1.4808). Die erste Verbindung (Schmp. 385°) ist augenscheinlich die vollkommen reduzierte Säure XIV. Die zweite Säure (Schmp. 315°) sollte nach ihren Verbrennungswerten die Struktur XVIII besitzen, aber der gefundene $(R_L)_D$ -Wert ihres Esters von 65.92 stimmt nicht mit dem für Verbindung XVIII (67.5), sondern mit dem für Verbindung XVII zu erwartenden (65.4) überein, mit einer Differenz von 0.5 Einheiten, die wohl von der durch die Gegenwart des Cyclopropanrings verursachten Exaltation herrührt. Die Bildung eines dem Tricyclen analogen Ringes im vorliegenden Beispiel liegt nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit im Hinblick auf bekannte parallele Reaktionen in der Campher-Reihe.

Die bicyclische Verbindung XIX reagiert mit alkoholischer Kalilauge unter Bildung eines Reaktionsgemisches, aus dem 3 Säuren mit den Schmelzpunkten 163°, 181° und 200° isoliert werden konnten. Aus den Analysen und Äquivalentgewichtsbestimmungen konnte für die beiden ersten Verbindungen (Schmp. 163° und 181°) wahrscheinlich gemacht werden, daß sie Isomere von zwei der Säuren XXIV bis XXVII sind, und zwar die *cis*- und *trans*-Form von Säuren darstellen, welche aus der bicyclischen Verbindung XIX durch Ring-spaltung auf einer Seite der Trimethylenbrücke und darauffolgenden Verlust von Kohlendioxyd entstanden sind. Die Säure vom Schmp. 181° enthält eine Ketogruppe, da sie ein bei 220° scharfschmelzendes Semicarbazon liefert.



Die Reduktion der Verbindung XIX nach Clemmensen ergab ein Gemisch, aus dem Bicyclo-[3.2.2]-nonan-dicarbonsäure (XXVIII) isoliert wurde.



Das Raummodell des Stammkohlenwasserstoffs Bicyclo-[2.2.2]-octan, von dem sich die Verbindung II ableitet, ist vollkommen symmetrisch in bezug auf die Achse, die die Kohlenstoffatome 1 und 4 verbindet. Ferner sind als Resultat dieser Brückenbildung die Keto-Gruppen in den Stellungen 2 und 5 näher an die Methylengruppen in den Stellungen 6 und 3 (vergl. XXIX) herangerückt, so daß die Brückenbildung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 6 bzw. 3 und 5 direkt oder durch Vermittlung anderer Kohlenstoffatome erleichtert wird. Die Bildung der Verbindung XVI im Verlaufe der Reduktion der Verbindung II nach Clemmensen stimmt überein mit der räumlichen Anordnung der Kohlenstoffatome, wie sie das Modell XXIX zeigt. Weitere Arbeiten, 1) eine direkte Verbindung und Brückenbildung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 6 bzw. 3 und 5 zu bewirken, 2) die Synthese polycyclischer Kohlenwasserstoffe aus Kondensationsprodukten des Succinylo-bernsteinsäure-äthylesters mit Bromessigester und Phenyl-bromessigester usw. durchzuführen sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Methylenjodid auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester: Bildung von 2,5-Dioxy-terephthalsäure-äthylester: 10 g Succinylo-bernsteinsäure-äthylester werden zu Natrium-äthylat (aus 1.8 g Natrium und 100 ccm Alkohol) gegeben, die Mischung ungefähr 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein mattroter Niederschlag erhalten wurde. Dieser wurde nach Versetzen mit 15 g Methylenjodid über 100 Stdn. rückfließend erhitzt, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob das Reaktionsprodukt schwach alkalisch geworden war. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und der Filtrerrückstand wiederholt mit absol. Alkohol extrahiert. Der gelbe Rückstand, der aus der alkoholischen Lösung durch Abdampfen erhalten worden war, wurde nach mehrmaliger Behandlung mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert; dunkelgelbe, lange, rechtwinklige Platten vom Schmp. 133°. Das Gemisch dieser Probe mit Succinylo-bernsteinsäure-äthylester schmolz undeutlich zwischen 120—125°. Die Verbindung liefert mit alkohol. Ferrichloridlösung eine grünlichblaue Färbung und gibt erwartungsgemäß kein Semicarbazon, da sie aus einer Verbindung entstanden ist, in der die 1- und 4-Kohlenstoffatome durch eine Methylengruppe verbunden sind.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.7, H 5.51. Gef. C 56.5, H 5.9.

Die Identität dieser Verbindung mit Dioxy-terephthalsäure-äthylester wurde bestätigt durch die Darstellung ihres Acetylderivats vom Schmp.

154° und durch Umwandlung in Hydrochinon beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Autoklaven bei ungefähr 180° (Schmp. 172°; der Mischschmelzpunkt mit Hydrochinon anderen Ursprungs war ebenfalls 172°).

Einwirkung von Methylenbromid: Bildung von Bicyclo-[1.2.2]-heptandion-dicarbonensäure-ester (I). 10 g Dinatrium-succinylo-bernsteinsäure-äthylester wurden wie im vorhergehenden Versuch dargestellt und bei 140—150° unter vermindertem Druck getrocknet. Das trockne Produkt wurde unter Rückfluß mit etwa 60 ccm Methylenbromid ungefähr 60 Stdn. erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt fast neutral wurde. Nach Entfernung von überschüss. Methylenbromid mit Wasserdampf wurde das zurückgebliebene braune, dicke, viscose Öl wiederholt mit verd. Natronlauge behandelt und der alkaliumlösliche Teil durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Die Fraktion, die bei 110°/1 mm übergang, wurde gesammelt. Ausb. 0.5 g.

$C_{13}H_{16}O_6$. Ber. C 58.2, H 6.0. Gef. C 57.58, H 6.51.

Einwirkung von Brom und Jod auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester: 2.5-Dioxy-terephthalsäure-äthylester vom Schmp. 133° wurde bei diesen beiden Reaktionen in guter Ausbeute erhalten und die Identität des so erhaltenen Produktes durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Farbreaktion mit Ferrichloridlösung (grünlich-blaue Färbung) usw. mit dem im vorhergehenden Versuch erhaltenen sichergestellt.

Einwirkung von Carbonylbromid auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester: Zu 1.8 g in trockenem Äther suspendiertem Natriumdraht wurden 10 g Ester und nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung unter Eiskühlung 7.3 g Carbonylbromid in Benzol-Lösung zugefügt. Die Reaktion setzte fast sofort ein; zur Beendigung wurde das Gemisch in geschlossenem Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht aufbewahrt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert, das Natriumbromid mehrmals mit Benzol extrahiert. Der Rückstand beim Abdampfen der vereinigten Lösungen krystallisierte aus Alkohol in dicken gelben Tafeln vom Schmp. 132°. Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit Succinylo-bernsteinsäure-äthylester war 122—128°, der mit Dioxy-terephthalsäure-äthylester (Schmp. 133°) lag innerhalb 123—127°, so daß, obgleich ihr Schmelzpunkt fast identisch ist mit dem von Dioxy-terephthalsäure-ester und ganz nahe bei dem von Succinylo-bernsteinsäure-ester liegt, bewiesen war, daß sie von jedem von ihnen verschieden ist. Sie gab mit alkoholischer Ferrichloridlösung eine blaßrote Färbung.

Succinylo-bernsteinsäure-äthylester erfordert C 56.26, H 6.25.

2.5-Dioxy-terephthalsäure-äthylester erfordert „ 56.7, „ 5.51.

Gef. „ 55.93, „ 6.17.

Aus der Färbung mit Ferrichlorid und den Verbrennungswerten zu schließen, scheint ein Isomeres des Succinylo-bernsteinsäure-äthylesters vorzuliegen.

Einwirkung von Brom-malonsäure-äthylester auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester: Ein Gemisch von 26 g Succinylo-bernsteinsäure-äthylester und Natriumäthylat, das aus 4.6 g Natrium und 250 ccm absol. Alkohol hergestellt worden war, wurde auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. 4.9 g Brom-malonsäure-äthylester wurden zugegeben und weitere $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen fielen hellgelbe Krystalle, die durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von

Natriumbromid befreit und aus Alkohol umgelöst wurden; Schmp. 127—128°. Sie gaben mit Ferrichloridlösung eine bläulichgrüne Färbung, und ihre Verschiedenheit von Succinylo-bernsteinsäure-äthylester und von 2.5-Dioxyterephthalsäure-äthylester wurde durch die Depressionen der Mischschmelzpunkte sichergestellt. Gef. C 56.96, H 6.12.

Einwirkung von Äthylenbromid auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester: Bildung von Bicyclo-[2.2.2]-octandion-dicarbonsäureester (II): 20 g Succinylo-bernsteinsäure-äthylester wurden zu einer absol. alkoholischen Natriumäthylat-Lösung, die aus 3.6 g Natrium hergestellt worden war, zugefügt und das Gemisch unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt. Der größte Teil des Alkohols wurde dann durch Destillieren entfernt, zur Entfernung der letzten Spuren wurde etwa 1 Stde. im Ölbad unter vermindertem Druck auf etwa 160° erhitzt. Die trockne, feste Natriumverbindung wurde dann mit etwa 100 ccm trockenem Äthylenbromid im Ölbad auf 140—150° erhitzt, wobei der Rückflußkühler mit einem Chlorcalciumrohr versehen war; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wurde die Natriumverbindung weiß, nach 72 Stdn., als die wäßrige Lösung einer Probe nicht mehr alkalisch reagierte, wurde mit Wasserdampf destilliert und das überschüss. Äthylenbromid zurückgewonnen. Der hellbraungelbe Rückstand, der beim Abkühlen zum größten Teil erstarrte, wurde vom wäßrigen Teil abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann sorgfältig mit kaltem Alkohol behandelt, der die öligen Teile löste. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde der weiße, feste Körper von der alkoholischen Lösung abfiltriert und zweimal mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Die so erhaltene weiße Masse wurde wiederholt mit 1-proz. Natronlauge behandelt, bis der alkaliumlösliche Teil mit Ferrichlorid keine Färbung mehr gab, mit Wasser gewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 112° (Ausb. 10—13 g). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.57, H 6.38, Mol.-Gew. 282.
Gef. „ 59.35, „ 6.62, „ 280.

Der Extrakt, der aus dem rohen Produkt mit verd. Natronlauge erhalten wurde, gab nach dem Ansäuern einen mattgelben amorphen Niederschlag, aus welchem nach Umkrystallisieren aus Alkohol Succinylo-bernsteinsäure-äthylester erhalten wurde. Erwärmte man das rohe Produkt mit Essigsäure, so hinterblieb wenig eines gelben unlöslichen Körpers, der beim Umkrystallisieren aus viel Essigsäure tiefgelbe krystalline Platten vom Schmp. 345° lieferte (gef. C 50.16). Die Essigsäurelösung lieferte Succinylo-bernsteinsäure-äthylester.

Der alkoholische Extrakt des nach der Wasserdampfdestillation erhaltenen Rückstandes lieferte beim Entfernen des Lösungsmittels ein braunes, dickes Öl. Dessen ätherische Lösung wurde mehrere Male mit verd. Natronlauge geschüttelt, um unveränderten Succinylo-bernsteinsäure-äthylester zu entfernen. Der Rückstand der ätherischen Lösung lieferte bei der Vakuumdestillation ein hellgelbes, viscoses Öl, Sdp.₅ 215—235°, das nach langem Stehenlassen im Vakuumexsiccator geringe Mengen einer weißen, krystallinen Verbindung vom Schmp. 112° lieferte, die identisch war mit Verbindung II. Das zurückgebliebene dicke Öl wurde nicht fest und gab mit Ferrichlorid keine Färbung, noch lieferte es ein Semicarbazon, obgleich seine analytischen Werte (C 58.95, H 6.71) ziemlich nahe an die der Verbindung II herankommen.

Das Disemicarbazon (V), das in der gewöhnlichen Weise hergestellt wurde, schmolz bei 263—264°.

$C_{16}H_{24}O_6N_6$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.03.

Die Hydrolyse und Decarboxylierung der Brückenverbindung vom Schmp. 112° wurde a) durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Autoklaven mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf 200°, b) durch Erhitzen mit 50-proz. Schwefelsäure, c) durch Erhitzen mit 18-proz. Salzsäure versucht, in den letzten beiden Fällen wurde erhitzt, bis klare Lösungen entstanden waren. Obgleich zu erwarten war, daß das Produkt als β -Ketonester leicht hydrolysiert und decarboxyliert werden sollte, wurde tatsächlich bei jeder der 3 obigen Operationen die gleiche Dicarbonsäure III erhalten, die aus viel Wasser umkrystallisiert wurde; Schmp. 286°.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.09, H 4.42, Äquiv.-Gew. 113.
Gef. „ 53.09, „ 5.03, „ 114.2.

Die Säure wurde durch fraktionierte Krystallisation ihrer Brucinsalze in die rechts- und linksdrehende Form zerlegt (s. III. Mitteil.).

Das Semicarbazon der Säure III wurde als weißes, krystallines Pulver vom Schmp. 257° erhalten.

$C_{12}H_{16}O_6N_6$. Ber. N 24.78. Gef. N 23.73.

Die Monocarbonsäure IV: 4 g der Brückensäure III wurden in einem Siederohr mit durch einen Kork aufgesetztem Glasrohr in einem Metallbad auf 270—280° im Vak. der Wasserstrahlpumpe erhitzt. Die Säure schmolz unter Schäumen und lieferte am oberen Ende des Siederohrs ein festes gelbliches Sublimat, das erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert wurde; Schmp. 216—217°.

$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.3, H 5.49, Äquiv.-Gew. 182.
Gef. „ 60.01, „ 5.8, „ 178.

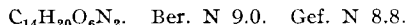
Die dunkelbraune geschmolzene Masse wurde in verd. Natronlauge gelöst und mit Äther extrahiert, aus dem nur eine Spur einer braunen öligen Substanz erhalten werden konnte. Die alkalische Lösung, die nach der Ätherextraktion hinterblieb, gab beim Ansäuern einen braunen, unscharf schmelzenden Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von 30-proz. Schwefelsäure auf II: 4 g der Verbindung vom Schmp. 112° wurden mit 30-proz. Schwefelsäure über kleiner, freier Flamme 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Am nächsten Tage wurde die filtrierte Lösung mit Ammoniumsulfat gesättigt und aufeinanderfolgend mit Äther und Äthylacetat extrahiert. Der ätherische Extrakt gab die Dicarbonsäure III vom Schmp. 268° und Spuren eines braunen Öls, das nicht weiter untersucht werden konnte. Der Äthylacetatextrakt gab ebenfalls eine geringe Menge der Dicarbonsäure vom Schmp. 268°.

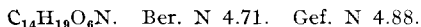
Veresterung der Säure III: 3 g der Säure wurden mit etwa 10 ccm absol. Alkohol versetzt, das Gemisch mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt und über Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei ein dickes Öl erhalten wurde, das bald fest wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den Schmp. 112°, beim Mischen mit dem Brückenester II erfolgte keine Depression.

Die Oxime: 10 g des Esters II, in heißem Alkohol gelöst, wurden mit einer wäßrigen Lösung von 6 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 3.4 g Natriumhydroxyd versetzt, die Mischung erwärmt und über Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tage wurde der Alkohol teilweise auf dem Wasserbad entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein weißer Niederschlag ausschied. Dieser wurde nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. Die erste Fraktion, die haupt-

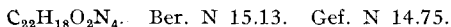
sächlich aus dem Dioxim bestand, wurde durch wiederholte Krystallisation aus demselben Lösungsmittel weiter gereinigt; Schmp. 210°.



Das Monoxim, das aus dem löslicheren Teil erhalten wurde, wurde ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 167°.



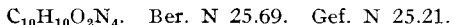
Einwirkung von Phenylhydrazin: Bildung der Diphenylpyrazolon-Verbindungen VI. 4 g des Esters II wurden mit 3.1 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 3 Stdn. erhitzt, dann wurde die Lösung etwas eingengt. Der nach dem Abkühlen ausgeschiedene feste Körper wurde, nachdem er sorgfältig mit verd. Salzsäure behandelt worden war, 2-mal aus verd. Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 188—189°.



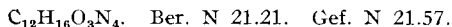
Das Dianilid wurde durch ungefähr $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2 g des Esters II mit etwa 3 g Anilin unter Rückfluß dargestellt. Nach dem Abkühlen wurde das überschüss. Anilin mit Salzsäure ausgeschüttelt und der zurückgebliebene amorphe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 193°.



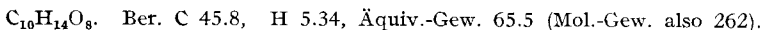
Einwirkung von Hydrazinhydrat: Bildung der Pyrazolinverbindungen VII und VIII. Eine Mischung von 1 Mol. Ester II mit 1 Mol. Hydrazinhydrat in Alkohol. Lösung wurde 48 Stdn. aufbewahrt. Der ausgeschiedene feste Körper lieferte bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol 2 Verbindungen: 1) Die Dipyrazolinverbindung VII vom Schmp. 326° (Prismen).



2) Klumpige Krystalle vom Schmp. 204°. Sie lösen sich sehr leicht in verd. Salzsäure; die Lösung gibt mit Benzaldehyd eine weiße, feste Verbindung vom Schmp. 281°. Aus diesen Eigenschaften und aus den Verbrennungswerten kann man schließen, daß eine Monopyrazolinverbindung mit einer freien Hydrazingruppe (VIII) vorliegt.



Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf II: Bildung von β,β' -Dicarboxy-suberinsäure(X): 10 g Ester II wurden unter Rückfluß etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit 130 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge erhitzt. Die klare bräunlich-gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, filtriert und mit Salzsäure (1:1) angesäuert. Nach Filtration wurde die saure Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Äther extrahiert und der Extrakt über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der dicke, viscos, ölige Rückstand aus der ätherischen Lösung wurde unter Rückfluß mit Tierkohle und Äthylacetat erhitzt, filtriert und auf ungefähr 6—8 ccm eingengt. 72 Stdn. später hatte sich eine weiße pulverige Masse ausgeschieden, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 177—178° schmolz.



Ester XI der obigen Säure: Die viscos, saure Masse, die aus der Äthylacetatlösung erhalten worden war und nicht krystallisierte, wurde in

der üblichen Weise verestert und das Reaktionsprodukt hernach durch Vakuumdestillation in 3 Fraktionen zerlegt:

a) Sdp.₅ 192—200° (gef. C 57.8, H 7.80),

b) Sdp.₅ 200—210° (gef. C 58.02, H 8.42),

c) Sdp.₅ 210—215° (gef. C 57.36, H 8.61). Der Tetracarbonsäureester C₁₈H₃₀O₈ erfordert C 57.75, H 8.00.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Verbindung II: Zu 6 g des in heißer, wäßriger Suspension befindlichen Esters wurde allmählich eine Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser zugefügt. Nach jeder Zugabe entfärbte sich das Permanganat beim Erwärmen. Das Filtrat vom Mangandioxydhydrat wurde auf ein geringes Volumen eingedampft, mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich Kohlendioxyd entwickelte. Die saure Lösung wurde zur Trockne gedampft und die zurückgebliebene halb-feste Masse nach etwa 3—4-tägigem Aufbewahren im Exsiccator wiederholt erste aus Äthylacetat und dann aus Wasser umkrystallisiert. Zwei feste Säuren, die bei 187° bzw. 100° schmolzen, wurden erhalten und als Bernsteinsäure bzw. Oxalsäure identifiziert. In einem Versuch wurde eine Säure vom Schmp. 150° isoliert, die nach dem Mischschmelzpunkt keine Adipinsäure war, deren Menge aber zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

Oxydation mit rauchender Salpetersäure: 4 g der gleichen Substanz lieferten bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in üblicher Weise Oxalsäure und eine Spur Bernsteinsäure.

Reduktionsversuche am Ester II: a) Bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre wurde zum größten Teil unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

b) Mit Natriumamalgam und Alkohol: Bildung der Dioxy-Verbindung XII: 7 g Ester in einem Gemisch von 160 ccm 50-proz. Alkohol und 25 ccm Essigsäure wurden allmählich unter Schütteln innerhalb von 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit 166 g 4-proz. Natriumamalgam versetzt. Nach der Filtration wurde das Reaktionsprodukt auf $\frac{1}{3}$ eingeeengt, mit 300 ccm Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand destilliert; Sdp.₅ 200—210°. Nach ungefähr 14-tägigem Stehenlassen über Schwefelsäure im Vak. schieden sich 0.5 g Krystalle aus dem schweren Öl ab, die nach Krystallisation aus Alkohol bei 112° schmolzen und mit der unveränderten Ausgangs-Verbindung II identisch waren. Der ölige Anteil (ungefähr 6 g) wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt, wobei die Fraktion, die zwischen 220—245°/11 mm übergang, gesammelt wurde (Ausb. 3.5 g). Die abermalige Fraktionierung lieferte ein Öl, das bei 200—204°/3 mm übergang (Ausb. 2 g).

C₁₄H₂₂O₆ (XII). Ber. C 58.73, H 7.67. Gef. C 58.52, H 7.31.

d_4^{20} 1.1725, n_D^{20} 1.4760; (R_L)_D 68.8 (ber. für die Dioxy-Verbindung: 68.99)¹⁴).

c) Katalytische Reduktion: Bildung von XIII: Eine Mischung von 10 g Ester II, 0.5 g Platinoxid und 1 ccm 0.0035-proz. Ferrochloridlösung wurde mit 200 ccm Eisessig in Gegenwart von Wasserstoff unter $2\frac{1}{2}$ Atmosphären bei 25° geschüttelt; nach 3 Stdn. war die Wasserstoffabsorption beendet. Aus der filtrierten Lösung wurde die Essigsäure unter

¹⁴) Hrn. P. I. Narasimha Rao danke ich für die Hilfe, die er mir bei der Bestimmung der (R_L)_D-Werte dieser Arbeit geleistet hat.

vermindertem Druck entfernt und das hinterbliebene Öl fraktioniert destilliert, wobei der Anteil, der bei 180—190°/3 mm übergang, gesammelt wurde. Ausb. 5 g. Dieser lieferte bei weiterer Fraktionierung etwa 2.5 g vom Sdp.₅ 196—197°.

$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.73, H 7.67. Gef. C 58.74, H 8.15.

d_4^{20} 1.1810, n_D^{20} 1.4800, $(R_L)_D$ 68.82; Verbindung $C_{14}H_{22}O_6$ erfordert 68.99.

d) Reduktion nach Clemmensen: Bildung von XIV u. XVI. 35 g Zink-Wolle wurden mit 2 g Mercurichlorid in 40 ccm Wasser amalgamiert; nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde das amalgamierte Zink in 120 ccm verd. Salzsäure (1:1) gebracht und 12 g des Esters II sowie einige ccm Toluol zugegeben, welches eine dünne Schicht auf der Oberfläche der sauren Lösung bilden sollte. Dann wurde auf dem Drahtnetz 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei alle Stunde 7 ccm starke Salzsäure zugefügt wurden. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsprodukt filtriert, der feste Rückstand, der aus einem weißen krystallinischen Niederschlag mit etwas grauem anorganischen Material bestand, wurde mit Wasser gewaschen und mit verd. Natronlauge behandelt. Dann wurde die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei 3.5 g eines weißen Niederschlags erhalten wurden, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 385° schmolz. Es konnte auch, weniger vorteilhaft, aus viel siedendem Wasser umgelöst werden.

$C_{10}H_{14}O_4$ (XIV). Ber. C 60.60, H 7.07, Äquiv.-Gew. 99.

Gef. „ 61.09, 59.92, „ 7.0, 7.04, „ 99.5.

Die Mutterlaugen der in Eisessig löslicheren Anteile wurden zur Trockne eingedampft; der erhaltene Rückstand lieferte nach sorgfältiger Krystallisation eine Verbindung vom Schmp. 315°.

Ester XV der obigen Dicarbonsäure: Da die Esterifizierung mit HCl-Alkohol in üblicher Weise unbefriedigende Ausbeuten lieferte, wurde die Säure in das neutrale Natriumsalz übergeführt, aus dem dann ein unlösliches weißes Silbersalz bereitet wurde. Das trockne Silbersalz wurde in alkohol. Lösung 7 Stdn. mit Äthyljodid erhitzt, das entstandene Silberjodid abfiltriert, Alkohol und Äthyljodid werden entfernt und das zurückgebliebene Öl im Vak. destilliert; die Fraktion, die bei 140—145°/3 mm übergang, wurde gesammelt.

$C_{14}H_{22}O_4$ (XV). Ber. C 66.14, H 8.66. Gef. C 65.74, H 8.65.

d_4^{20} 1.0728, n_D^{20} 1.4723; $(R_L)_D$ 66.4 (ber. für Ester XV 66.0).

Isolierung des tricyclischen Esters XVII: Die saure Mutterlauge der Clemmensen-Reduktion wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther, Äthylacetat und einmal mit Alkohol extrahiert. Nach Entfernung der Lösungsmittel wurden die bräunlichgelben, dicken, viscosen Rückstände gemischt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali aufbewahrt, ohne daß ein Festwerden eintrat. Das Produkt reagierte stark sauer und löste sich vollkommen in Natriumcarbonatlösung unter Kohlendioxydentwicklung. Das halb feste Produkt wurde in 4 Gew.-Tln. absol. Alkohols gelöst und unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff durchgeleitet; nach 2-tägigem Stehenlassen wurde wie üblich aufgearbeitet. Der Ester wurde durch sorgfältige Fraktionierung unter vermindertem Druck gereinigt und die Fraktion, die bei 180—190°/4 mm übergang, gesammelt.

$C_{14}H_{20}O_5$. Ber. C 62.68, H 7.46. Gef. C 62.37, H 7.54.

d_4^{20} 1.1542, n_D^{20} 1.4808, $(R_L)_D$ 65.92 (der Brücken-Monooxy-diester XVII erfordert $(R_L)_D$ 65.4).

Die tricyclische Oxysäure XVI: Der Ester wurde mit 10-proz. alkohol. Kalilauge gekocht und die Reaktionslösung wie üblich aufgearbeitet.

Die Säure, die aus dem Äther-Extrakt erhalten worden war, wurde 2-mal aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. 315^o.

$C_{10}H_{12}O_6$. Ber. C 56.60, H 5.66, Äquiv.-Gew. 106.
Gef. „ 57.03, „ 5.31, „ 105.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester: Bicyclo-[3.2.2]-nonandion-dicarbonsäure-ester XIX: Die Darstellungsmethode dieser Verbindung war identisch mit der der Verbindung II, jedoch mit dem einen Unterschied, daß die trockne Natriumverbindung mit Trimethylenbromid auf 170—175^o erhitzt wurde. Die Verbindung, die aus Alkohol leicht umkrystallisiert werden kann, liefert mit Ferrichlorid keine Färbung und ist unlöslich in Alkali. Schmp. 132^o, Ausbeute aus 20 g Succinylo-bernsteinsäure-äthylester etwa 8 g.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 60.81, H 6.75, Mol.-Gew. 296.
Gef. „ 60.75, „ 6.25, „ 293.

Das Semicarbazon XXI schmolz bei 227^o.

$C_{17}H_{26}O_6N_6$. Ber. N 20.48. Gef. N 20.89.

Hydrolyse der Verbindung XIX: Bildung von XX. Wie die mit einer Äthylenbrücke versehene Verbindung II lieferte auch die eine Trimethylenbrücke aufweisende Verbindung XIX die entsprechende Disäure (und nicht die decarboxylierte Verbindung), wenn man sie a) mit angesäuertem Wasser im Autoklaven bei 200^o, b) mit siedender 18-proz. Salzsäure und c) mit 50-proz. Schwefelsäure behandelte. Die Disäure schmolz bei 238^o.

$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. C 55.0, H 5.0. Gef. C 54.55, H 5.03.

Das Semicarbazon schmilzt bei 217^o.

Umwandlung der Säure XX in den Brückenester XIX: Eine Mischung von 5 g Säure mit 20 ccm absol. Alkohol wurde nach Sättigung mit Chlorwasserstoff und Stehenlassen über Nacht in Wasser gegossen, wobei ein weißer Körper, der aus Alkohol krystallisierte, erhalten wurde; Schmp. 132^o, der Mischschmelzpunkt mit Verbindung XIX wurde nicht erniedrigt.

Wie beim Versuch mit Äthylenbromid lieferte der alkoholische Auszug des Rückstandes nach Wasserdampfdestillation und nachfolgender Alkalibehandlung in ätherischer Lösung ein viscoses gelbes Öl, Sdp.₅ 180—190^o, das keine Färbung mit Ferrichlorid gab und auch kein Semicarbazon bildete.

$C_{15}H_{20}O_6$ (XIX). Ber. C 60.81, H 6.75. Gef. C 61.03, H 6.36.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Verbindung XIX: Bildung der Dipyrazolinverbindung XXII. 1 g Ester XIX wurde mit 0.7 g Phenylhydrazin und 20 ccm Alkohol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf etwa 10 ccm eingeengt und in dünnem Strahl in verd. Salzsäure eingerührt. Nach etwa 1 Stde. wurde das ausgefallene gelbliche amorphe Pulver 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert; Nadeln vom Schmp. 231—232^o.

Einwirkung von Hydrazinhydrat: Bildung der Dipyrazolinverbindung XXIII. 1 g Ester XIX wurde mit 0.4 g Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tag hatten sich aus dem Reaktionsprodukt weiße Nadeln ausgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden; Schmp. 321^o.

$C_{11}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 24.13. Gef. N 23.58.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Verbindung XIX: Bildung der Säuren XXIV, XXV oder XXVI, XXVII (?). 10 g Ester XIX

wurden unter Rückfluß 3 Stdn. mit 160 ccm 5-proz. Kalilauge erhitzt. Am Grunde des Reaktionsgefäßes schied sich ein brauner, halbfester Körper a ab, der von der gelben überstehenden Flüssigkeit b durch Dekantieren getrennt wurde. a und b wurden gesondert mit Salzsäure angesäuert, dann wurde zur Trockne gedampft, wiederholt mit Äther und Äthylacetat extrahiert, die Extrakte mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der viscosa Rückstand im Vak.-Exsiccator getrocknet. Das Produkt aus a lieferte nach wiederholter fraktionierter Krystallisation aus Äthylacetat 3 Substanzen, die bei 160—162°, 178—180° und 199—200° schmolzen. Die beiden ersten gaben bei der Krystallisation aus Wasser 2 Säuren, die bei 163° bzw. 181° schmolzen.

| | | |
|-----------------------------|------------------------|--|
| | $C_{10}H_{14}O_5$ | Ber. C 56.08, H 6.54, Äquiv.-Gew. 107.5. |
| Verbindung vom Schmp. 163°. | Gef. „ 56.01, „ 6.9, „ | 107.5. |
| Verbindung vom Schmp. 181°. | Gef. — — „ | 107.2. |

Die Verbindung vom Schmp. 181° gab ein bei 220° schmelzendes Semicarbazon.

In einem Versuch wurde das Reaktionsprodukt der Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf Verbindung XIX nach Ansäuern mit verd. Salzsäure zur Trockne gedampft und der feste Rückstand durch 2-stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit absol. Alkohol extrahiert. Der Extrakt gab nach Entfernung des Alkohols ein braunes, schweres Öl, das zum größten Teil in Natriumcarbonatlösung unlöslich war, woraus hervorging, daß keine Säure vorlag. Es lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 152°. Das Öl wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und die Fraktion, die zwischen 195—205°/3 mm überging, gesammelt.

| | |
|-------------------|--|
| $C_{14}H_{22}O_5$ | Ber. C 62.2, H 8.15. Gef. C 62.51, H 8.41. |
|-------------------|--|

Der Ester lieferte bei der Hydrolyse mit alkohol. Kalilauge eine viscosa, saure Masse, die nach Behandlung mit Benzol und Äthylacetat einen festen Körper lieferte, der nach Umkrystallisation aus Wasser den Schmp. 199° zeigte. Augenscheinlich wurde während der Extraktion mit absol. Alkohol die Säure esterifiziert.

Reduktion der Verbindung XIX: a) mit Natriumamalgam. 5 g Verbindung XIX wurden mit 170 g 4-proz. Natriumamalgam in Alkohol-Essigsäure ähnlich wie Verbindung II reduziert. Das Reaktionsprodukt lieferte nach der üblichen Aufarbeitung sehr viel unveränderte Ausgangsverbindung XIX und eine geringe Menge eines Öls, das nicht weiter untersucht wurde.

b) nach Clemmensen: Bildung der Verbindung XXVIII. 6 g Verbindung XIX wurden, wie bei Verbindung II beschrieben, reduziert. Der unlösliche, gräulichweiße Rückstand wurde in verd. Alkalilauge gelöst; die alkalische Lösung ergab beim Ansäuern einen amorphen, weißen Niederschlag, der innerhalb eines breiten Temperaturbereichs schmolz. Nach wiederholter Umkrystallisation aus Essigsäure wurde ein krystalliner, weißer Körper erhalten, der oberhalb 360° schmolz.

| | |
|-------------------|---|
| $C_{11}H_{16}O_4$ | Ber. C 62.27, H 7.5. Gef. C 63.16, H 7.4. |
|-------------------|---|

Die saure Mutterlauge wurde nach dem Eindampfen zur Trockne esterifiziert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es konnte lediglich ungefähr 1 g der Verbindung XIX und geringe Mengen eines Öls, das nicht weiter untersucht wurde, erhalten werden.