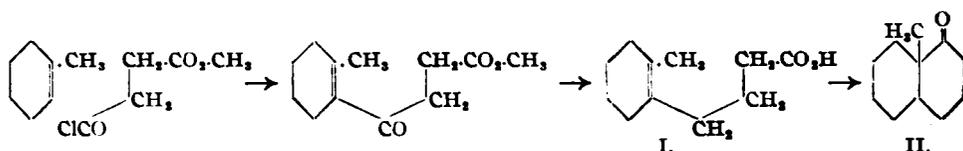


52. Costin D. Nenitzescu, Ecaterina Ciorănescu und Valeria Przemetzky: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XIX. Mittell.*): Synthese der stereoisomeren 9-Methyl-dekalone-(1).

[Aus d. organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Bukarest.]

(Eingegangen am 9. Februar 1940.)

In vorliegender Arbeit ist versucht worden, das Aluminiumchlorid-Verfahren für die Synthese mehrgliedriger gesättigter Ringsysteme nutzbar zu machen. Der eingeschlagene Weg ergibt sich aus folgenden Formeln:



Die Kondensation des Methylcyclohexens mit dem Esterchlorid der Bernsteinsäure wurde mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol-Lösung ausgeführt. Die Reduktion des Keton säureesters gelang glatt nach Kishner-Wolff mit Hydrazin und Natriumäthylat. Der Ringschluß der Methylcyclohexenylbuttersäure wurde durch Behandeln ihres Chlorids mit Aluminiumchlorid in Cyclohexanlösung durchgeführt. Wie früher¹⁾ gezeigt, entstehen bei der Kondensation von Säurechloriden mit Olefinen in Cyclohexanlösung nur die gesättigten Ketone, wobei die intermediär auftretenden Chlorketone auf Kosten des Cyclohexans, welches in wasserstoffärmere Kondensationsprodukte übergeht, hydriert werden.

Das erhaltene Methyldekalon war ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, welche sich durch den Siedepunkt, den Schmelzpunkt der Semicarbazone und die anderen Konstanten unterscheiden. Die Ketone wurden durch Umkrystallisieren der Semicarbazone getrennt und aus diesen in Freiheit gesetzt. Nach der Auwers-Skitaschen Regel, welche auch zur Entscheidung der Isomerie der α -Dekalone²⁾ herangezogen wurde, ist das Methyldekalon mit höherem Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex als die *cis*-Form, das andere als die *trans*-Form anzusprechen. Die Analogie zwischen den Dekalonen und den Methyldekalonen ist aber keine vollständige, denn das *cis*- α -Dekalon zeigt eine niedrigere Molekular-Refraktion und eine größere Löslichkeit des Semicarbazons als die *trans*-Form, während bei den Methyldekalonen die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Die Methylcyclohexenylbuttersäure ist früher auf anderen, von dem unseren und unter sich verschiedenen Wegen, von C. K. Chuang, J. T. Tien und C. M. Ma³⁾, von G. A. R. Kon, R. P. Linstead und C. Simons⁴⁾, von J. W. Cook und C. A. Lawrence⁵⁾ und von R. P. Linstead und G. H. Elliot⁶⁾ dargestellt worden. Auf die Identität dieser Säuren kommen wir weiter unten zurück. Den Ringschluß haben diese Autoren nach einer zuerst von Chuang, Tien und Ma angewandten Arbeitsweise, durch Behandeln des Säurechlorids mit Zinnchlorid, bewirkt. Das erhaltene Chlorketon wurde durch Kochen mit

*) XVIII. Mittell. B. 72, 819 [1939]; XVII. Mittell. B. 71, 2063 [1938]; XVI. Mittell. B. 70, 277 [1937].

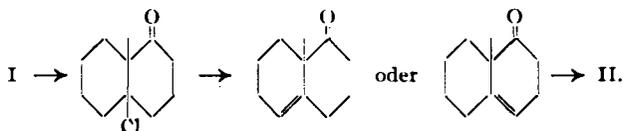
¹⁾ C. D. Nenitzescu u. E. Ciorănescu, B. 69, 1820 [1936] (XV. Mittell.).

²⁾ W. Hüchel, E. Brinkmann u. E. Goth, A. 441, 1 [1925].

³⁾ B. 69, 1494 [1936]. ⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 814.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 817. ⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1938, 660.

einem tert. Amin in ein ungesättigtes Keton übergeführt, welches katalytisch hydriert wurde:



Das so erhaltene Methyldekalon hat dieselben Konstanten wie unsere *cis*-Form.

Das hier beschriebene Verfahren, ungesättigte Säurechloride in gesättigte Ringketone zu verwandeln, läßt sich, wie demnächst gezeigt werden wird, auch auf andere Fälle anwenden. Die von Linstead und Elliot⁶⁾ verzeichneten negativen Ergebnisse bei dem Versuch, die Methylcyclohexenylbuttersäure nach unserer Methode¹⁾ zu cyclisieren, beruhen wohl auf einem nicht genauen Einhalten der Arbeitsbedingungen. Auf die in ähnlichen Fällen beobachteten Mißerfolge von J. W. Cook und C. A. Lawrence⁵⁾ und von R. Robinson und J. Walker⁷⁾, welche auch eine andere Ursache haben können, werden wir demnächst zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

Bernsteinsäure-methylester-chlorid.

240 g Bernsteinsäureanhydrid wurden in 100 ccm Methylalkohol durch kurzes Erwärmen gelöst, darauf auf 0° gekühlt und mit 335 g Thionylchlorid versetzt. Als die HCl-Entwicklung bei Zimmertemperatur nachließ, erwärmte man auf dem Wasserbad bis zu ihrem Aufhören. Sdp.₁₂ 84°. Ausb. 325 g (90% d. Th.).

Methylester der [1-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl-(2)]-butanon-(4)-säure-(1).

Zu einer unter Luftfeuchtigkeitsausschluß gut gerührten, auf 0° gekühlten Mischung von 85 g 1-Methyl-cyclohexen-(1) (1.15 Mol.), 118 g Bernsteinsäure-ester-chlorid (1 Mol.) und 50 ccm Nitrobenzol wurde eine Lösung von 125 g Aluminiumchlorid in 300 ccm Nitrobenzol getropft. Das Rühren wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur fortgesetzt, und dann die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Die Nitrobenzolschicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp.₁₆ 150—160°. Ausb. 65—70 g (39—42% d. Th.).

γ -[1-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl-(2)]-buttersäure.

40 g des Ketonsäureesters wurden mit 30 g Hydrazinhydrat und einer aus 320 ccm absol. Alkohol und 22 g Natrium hergestellten Natriumäthylatlösung 16 Stdn. in einem Autoklaven mit Glaseinsatz auf 180° erwärmt. Nach Wasserzusatz wurde der Alkohol abdestilliert, angesäuert und mit Äther ausgezogen. Sdp.₉ 159—160°. Sdp.₂₀ 175°. Ausb. 20 g (58% d. Th.).

40.40 mg Sbst.: 106.07 mg CO₂, 35.37 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.47, H 9.96. Gef. C 72.65, H 9.79.

Die Methyl-cyclohexenyl-buttersäure ist von Chuang, Tien und Ma und von Linstead und Elliot als fester Körper mit dem Schmp. 44° erhalten worden. Da unsere Säure trotz aller Bemühungen nicht krystallisiert

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 60.

gewonnen werden konnte, wurde die Vorschrift der chinesischen Autoren nachgearbeitet. Die erhaltene Säure kristallisierte ebenfalls nicht. Der *p*-Brom-phenacyl-ester unserer Säure hatte den Schmp. 78°. Die oben genannten Autoren geben für diesen Körper den Schmp. 65—66° an. Durch 12-maliges Umkristallisieren konnte auch hier der Schmp. auf 77° erhöht werden. Die beiden Säuren sind also trotz dieser Unterschiede offenbar identisch.

37.20 mg Sbst.⁸⁾: 81.85 mg CO₂, 20.22 mg H₂O. — 38.12 mg Sbst.⁹⁾: 83.59 mg CO₂, 20.17 mg H₂O.

C₁₉H₂₃O₃Br. Ber. C 60.14, H 6.12. Gef. C 60.03, 59.82, H 6.08, 5.92.

Da bei der langen Erwärmung der Säure im alkalischen Medium eine Wanderung der Doppelbindung in der Richtung der Carboxyl-Gruppe stattgefunden haben konnte, wurde das N-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoff-Derivat, nach F. Zetzsche und G. Röttger¹⁰⁾ dargestellt: farblose Krystalle (aus Aceton) Schmp. 148°. Daraus folgte, daß keine α , β -ungesättigte Säure vorlag.

32.73 mg Sbst.: 86.24 mg CO₂, 21.89 H₂O.

C₂₈H₃₈O₄N₄. Ber. C 72.68, H 8.28. Gef. C 71.88, H 7.48.

Das Chlorid dieser Säure wurde nach dem Verfahren von Darzens dargestellt, welches in dieser Reihe zum erstenmal von Cook und Lawrence¹¹⁾ angewandt wurde. Der Körper kann ohne Zersetzung destilliert werden. Sdp.₃ 99—101°; Ausb. 87% d. Theorie.

cis- und *trans*-9-Methyl-dekalon-(1).

30 g γ -[1-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyl-(2)]-buttersäurechlorid wurden in 250 ccm benzolfreiem Cyclohexan gelöst und unter Eiskühlung und intensivem Rühren portionsweise unter Luftfeuchtigkeitsausschluß, mit 40 g (2 Mol.) frisch sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt. Das Rühren wurde bei Zimmertemperatur bis zur Verflüssigung des Aluminiumchlorids und bei 40° noch 4 Stdn. fortgesetzt, im ganzen 8—10 Stdn. Darauf wurde die untere Schicht abgetrennt, auf Eis gegossen und mit Äther aufgenommen. Sdp.₃ 83—95°; Ausb. 10 g.

47 g Rohketon wurden in einem Claisen-Kolben mit Vigreux-Aufsatz fraktioniert. Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten (4 mm):

1) Vorlauf bis 82°, 2) 82—84°, 14 g, 3) 84—90°, 9 g, 4) 90—98°, 4 g.

Aus den Vorläufen der beiden Destillationen und aus der Fraktion 82—84° wurde nach wiederholtem Umkristallisieren ein Semicarbazon vom Schmp. 185° erhalten. Ausb. 7 g.

36.38 mg Sbst.: 85.81 mg CO₂, 29.21 mg H₂O.

C₁₃H₂₁ON₃. Ber. C 64.52, H 9.48. Gef. C 35.64, H 8.98.

Das aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure freigemachte *trans*-Methyl-dekalon zeigte folgende Konstanten: Sdp.₆ 82—83°, d₄²⁰ 0.9863, n_D²⁰ 1.48712, Mol.-Refr. 48.45.

Aus den beiden letzten Fraktionen wurde ein Semicarbazon vom Schmp. 223° (Zers.) erhalten.

37.62 mg Sbst.: 88.63 mg CO₂, 31.32 mg H₂O.

C₁₃H₂₁ON₃. Ber. C 64.52, H 9.48. Gef. C 64.25, H 9.31.

Das aus dem Semicarbazon in Freiheit gesetzte *cis*-Methyldekalon hatte die Konstanten: Sdp.₆ 92—93°, d₄²⁰ 0.9877, n_D²⁰ 1.49135, n_D²⁵ 1.49269, Mol.-Refr. 48.74.

⁸⁾ Ester aus unserer Säure. ⁹⁾ Ester aus der Säure von Chuang, Tien und Ma.

¹⁰⁾ B. 72, 1599 [1939].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1637.