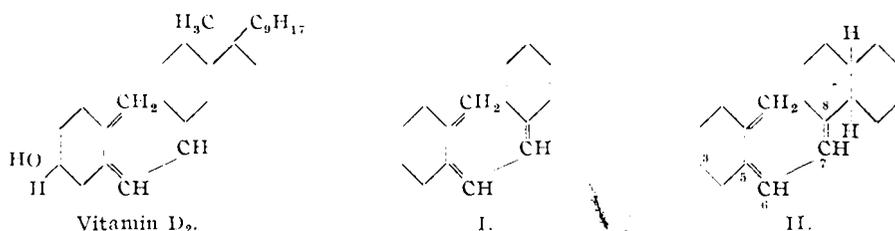


72. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Synthetische Versuche zur Darstellung der antirachitischen Vitamine (VIII. Mitteil.). Modellsubstanzen mit einer Hydroxylgruppe im Ring A.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 9. März 1942.)

Vor kurzem konnten wir die Synthese von zwei Modellsubstanzen (I und II) beschreiben¹⁾, die dasselbe ungesättigte System wie die antirachitischen Vitamine enthalten. Besonders interessant ist von diesen die Verbindung II, weil sie, bedingt durch die geometrische Isomerie sowohl an der Doppelbindung 5—6 als auch an 7—8, theoretisch in vier verschiedenen *cis-trans*-isomeren Formen auftreten kann. Wir konnten nachweisen, daß unsere Synthese nur zu einem dieser vier Isomeren führt, und zwar glücklicherweise zu dem, welches in seinem räumlichen Bau den D-Vitaminen entspricht.



Wir sind jetzt einen Schritt weitergegangen und haben neue Modellsubstanzen aufgebaut, die an derselben Stelle wie die D-Vitamine, am Kohlenstoffatom 3, eine Hydroxylgruppe tragen. Diese Verbindungen kommen in ihrem Bau den antirachitischen Vitaminen schon erheblich näher; die Untersuchungen dienen als Vorversuche für Synthesen mit weiteren, komplizierteren Komponenten an Stelle des Dekalinringesystems.

Der Aufbau wird ganz ähnlich wie bei den hydroxyfreien Modellsubstanzen durchgeführt. Dort haben wir 6-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (IIIa) als die den Ring A enthaltende Komponente mit geeigneten α , β -ungesättigten Grignard-Verbindungen, z. B. dem α -Dekahydro-naphthyliden-äthylmagnesiumbromid (IV), umgesetzt, jetzt verwenden wir das 3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (IIIb), dessen Synthese wir kürzlich beschrieben haben²⁾. Es kommt in einer α - und einer β -Form vor, die sich durch die verschiedene Stellung (*trans* bzw. *cis*) der Wasserstoffatome an C₃ und an C₆ voneinander unterscheiden; beide Formen lassen sich über die kristallisierten Hydrochloride (α : Schmp. 191°, β : Schmp. 165°) trennen³⁾.

¹⁾ K. Dimroth, E. Dietzel u. E. Stockstrom, A. **549**, 256 [1941]; K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 180 [1942].

²⁾ K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 326 [1942].

³⁾ Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit sind im Kupferblock mit seitlicher Beleuchtung bestimmt worden. Sie sind so sehr gut zu beobachten und können leicht reproduziert werden. Wie wir erst später feststellten, liegen sie aber etwa 6—8° tiefer als die Schmelzpunkte, die man in der üblichen Weise im Paraffinbad mit einem geeichten Thermometer bestimmt.

Erklärung richtig ist, ergibt sich auch daraus, daß die beiden absorbierenden Oxy-amino-diene (α -*n*- und β -*n*-) bei der Zerstörung der Asymmetrie an C₁₀ durch Einführung der Methylengruppe mit Hilfe des Abbaus nach Hofmann dasselbe Oxy-trien der Formel IX vom Schmp. 102° liefern. Wir nennen es „*n*-Oxy-trien“.

Der dritte tertiäre Alkohol V vom Schmp. 135°, dem wir die Bezeichnung „ α -*epi*-“ gegeben haben, verhält sich anders. Er gibt bei der Wasserabspaltung (über das Bromid) je ein neues absorbierendes (Schmp. 176–178°) und nicht absorbierendes Oxy-amino-dien (Schmp. 156–157°), die wir beide wieder mit dem Index „ α -*epi*-“ bezeichnen wollen⁶⁾. Sie müssen sich von den früheren „ α -*n*-“ und „ β -*n*-“ bzw. „*n*-“ Verbindungen durch eine Asymmetrie am Kohlenstoffatom 3 unterscheiden, denn auch nach Aufhebung der Asymmetrie an C₁₀ — durch Einführung der Methylengruppe mit Hilfe des Abbaus nach Hofmann — entstehen Oxy-triene, die verschiedenen von den früher dargestellten sind: Das absorbierende Oxy-amino-dien (α -*epi*-) liefert dabei ein Oxy-trien vom Schmp. 80–81°. Wir nennen es — auch nach ihm die ganze Reihe — „*epi*“, weil wir damit nach der bei den Steroiden üblichen Bezeichnungsweise ausdrücken wollen, daß es sich durch die Asymmetrie an C₃ von dem oben beschriebenen Oxy-trien („*n*-“) unterscheidet. „*n*-“ und „*epi*-“ sollen uns nur die Unterschiede an C₃ aufzeigen, nicht aber etwa eine Zuordnung zu der „normalen“ oder „*epi*-“ Reihe der Steroide. Das wäre schon deshalb unsinnig, weil es sich ja hier bei unseren Stoffen stets um *d, l*-Gemische, also um Racemate und nicht um die einheitlichen optischen Antipoden handelt. Schließlich gibt auch das „nichtabsorbierende“ Oxy-amino-dien (VIII) vom Schmp. 156–157° („*epi*-“) ein anderes „isomeres Oxy-trien“ der Formel X als das oben beschriebene nichtabsorbierende *n*-Oxy-amino-dien vom Schmp. 103–104°. Beide unterscheiden sich wieder an C₃ (*epi* bzw. *n*).

Die Übersicht auf S. 514/515 soll die etwas komplizierten Verhältnisse noch einmal zusammenfassen.

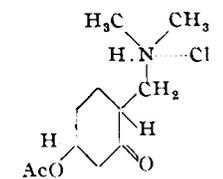
Zum vollen Verständnis der Stereochemie unserer synthetischen Verbindungen muß man aber noch näher auf die verschiedenen räumlichen Möglichkeiten eingehen. Zunächst ist festzustellen, daß nach unserer Meinung *cis-trans*-Isomeren an den Doppelbindungen 5–6 und 7–8 nicht auftreten⁵⁾: Wir glauben vielmehr, daß alle bisher isolierten Verbindungen räumlich so gebaut sind, wie wir dies früher für die hydroxyalfreien Stoffe nachgewiesen haben, also ebenso wie die D-Vitamine (Projektionsformel II). Das ergibt sich aus der Gleichheit der Ultraviolettpektren: Eine *cis-trans*-Isomerie müßte von erheblichem Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima sein.

Die Verbindungen unterscheiden sich also nur durch Asymmetrie an den einzelnen optisch aktiven Kohlenstoffatomen. Der Alkohol V besitzt 5 asymmetrische Kohlenstoffatome, er kann daher in 32 Formen vorkommen, von denen sich je 16 wie Bild und Spiegelbild verhalten. Unsere Synthese, mit inaktivem Material durchgeführt, liefert nur Racemate: Man könnte also 16 verschiedene Racemate des Alkohols V bekommen.

⁶⁾ Die Begriffe „*n*-“ und „*epi*-“ sollen — wie sich aus dem Folgenden ergibt — nur andeuten, daß es sich um Verbindungsreihen handelt, bei denen die OH-Gruppe an C₃ zu irgendeinem Asymmetriezentrum im Decalinring (C₁₃ oder C₁₄) jeweils eine relativ bestimmte Lage einnimmt, also z. B. immer auf derselben Seite des Ringsystems liegt wie das Wasserstoffatom an C₁₃.

Acetoxy-[dimethylamino-methyl]-
cyclohexanone.

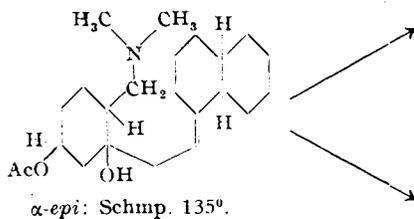
III.



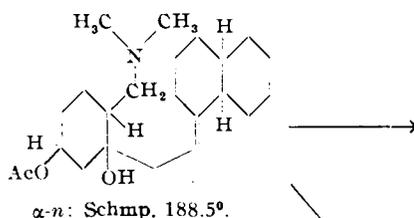
Mit α : Schmp. 191°.

Tertiäre Alkohole.

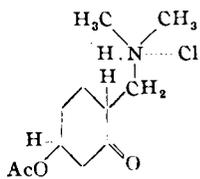
V.



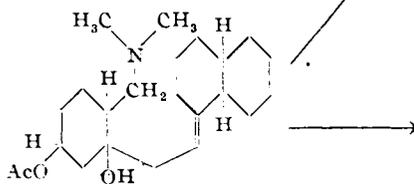
α -*epi*: Schmp. 135°.



α -*n*: Schmp. 188.5°.



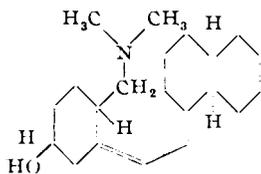
Mit β : Schmp. 165°.



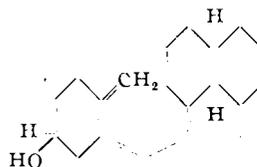
β -*n*: Schmp. 147—149°.

Absorbierende (VII) und nichtabsorbierende (VIII) Oxy-amino-diene.

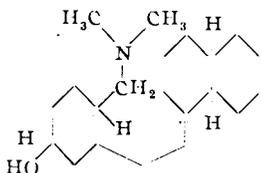
Oxy-triene (IX) und „isomere Oxy-triene“ (X).



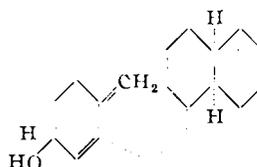
α -*epi*: Schmp. 176—178°.



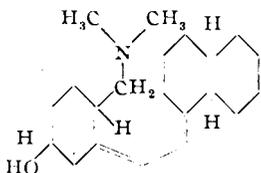
epi: Schmp. 80—81°.



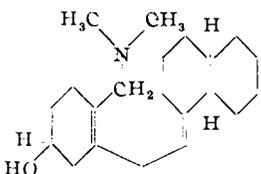
epi: Schmp. 156—157°.



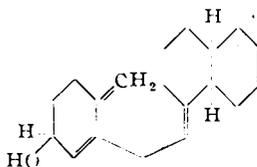
epi: Schmp. 138—139°.



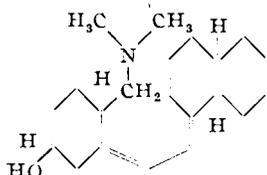
α -*n*: Schmp. 140—141°.



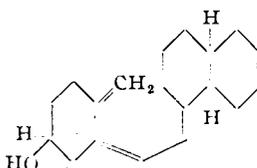
n: Schmp. 103—104°.



n: Schmp. 98—99°.



β -*n*: Schmp. 95—97°.



n: Schmp. 102°.

Nun haben wir zum Aufbau eine Dekalinkomponente (IV) verwendet, die sich nur vom *trans*-Dekalin ableitet, die also an den Kohlenstoffatomen 13 und 14 nur die Konfiguration + — und — + besitzt. Es fallen daher alle Racemate mit der *cis*-Anordnung + + und — — weg, so daß nur noch 8 Racemate für den Alkohol V übrigbleiben.

Wiederum fällt die Hälfte aller Racemate weg, wenn man nur von einem der beiden Racemate bezüglich der Kohlenstoffatome 3 und 10 ausgeht. Auch dies haben wir getan, indem wir für die Synthese entweder nur α -Acetoxy-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (wahrscheinlich *trans*) mit + — bzw. — + an C₃ und C₁₀ oder nur die β -Komponente mit + + bzw. — — eingesetzt haben. Folgende Tafeln sollen schematisch zeigen, welche Konfigurationen dann die je 4 Racemate der tertiären Alkohole V besitzen.

1) Mit α -Acetoxy-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon

(H an C₃ und C₁₀ in *trans*-Stellung)

C ₃	C ₁₀	C ₅	C ₁₃	C ₁₄	
+	—	+	+	—	
+	—	—	+	—	
+	—	—	—	—	
+	—	—	—	+	
					R ₁ R ₂ R ₃ R ₄
—	+	+	+	—	
—	+	—	+	—	
—	+	+	—	+	
—	+	—	—	+	

2) Mit β -Acetoxy-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon

(H an C₃ und C₁₀ in *cis*-Stellung)

C ₃	C ₁₀	C ₅	C ₁₃	C ₁₄	
+	+	+	+	—	
+	+	—	+	—	
+	+	—	—	—	
+	+	—	—	+	
					R ₅ R ₆ R ₇ R ₈
—	—	+	+	—	
—	—	—	+	—	
—	—	+	—	—	
—	—	—	—	+	

Gefunden haben wir in einem Fall (α) nur 2, im anderen (β) nur eines dieser Racemate. Wie weit sich die anderen bilden, läßt sich nicht voraussehen.

Hebt man nun durch Einführung der Doppelbindungen 5—6 das Asymmetriezentrum am Kohlenstoffatom 5 auf⁵⁾, dann sinkt die Zahl der Racemate von 8 auf 4. Es entstehen die „absorbierenden Oxy-amino-diene“ der Formel VII, von denen je 2 aus der α - und aus der β -Reihe entstehen können.

1) Aus der α -Reihe:

C ₃	C ₁₀	C ₁₃	C ₁₄	
+	—	+	—	
+	—	—	+	
				R ₁ R ₂
—	+	+	—	
—	+	—	+	

2) Aus der β -Reihe:

C ₃	C ₁₀	C ₁₃	C ₁₄	
+	+	+	—	
+	+	—	+	
				R ₃ R ₄
—	—	+	—	
—	—	—	+	

Schließlich führt die Vernichtung des Asymmetriezentrums an C₁₀ wiederum zu einer Halbierung der möglichen Raumformeln. Die Oxy-triene der Formel IX, aber auch die „isomeren Oxy-triene“ der Formel X oder die „nichtabsorbierenden Oxy-amino-diene“ VIII gehören hierzu. Es gibt nur noch zwei Racemate, die dem nebenstehenden Schema entsprechen.

C ₃	C ₁₃	C ₁₄	
+	+	—	
+	—	—	
			R ₁ R ₂
—	+	—	
—	—	+	

Beide Racemate können sowohl aus der α - als auch aus der β -Reihe erhalten werden. Es ist also hierfür gleichgültig, ob man vorher eine Trennung

der beiden Acetoxy-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanone in die α - und β -Komponenten vornimmt oder nicht. Freilich wird man leichter einheitliche Zwischenverbindungen fassen können, wenn man, wie wir es beschrieben haben, von den reinen α - oder β -Komponenten ausgeht. Jetzt sieht man auch sofort, daß ein gleicher Stoff aus der α - und β -Reihe nur durch Zerstörung des Asymmetriezentrums an C_{10} erhalten werden kann, eine Tatsache, die wir benutzt haben, um die Struktur der nichtabsorbierenden Oxy-amino-diene zu bestimmen (Doppelbindung 5—10, Formel VIII).

Wir haben bei unseren Synthesen beide möglichen Racemate sowohl vom Oxy-trien IX als auch vom „isomeren Oxy-trien“ X (wie auch von dem nichtabsorbierenden Oxy-amino-dien VIII) erhalten können, die wir wegen der relativen Stellung der Hydroxylgruppe an C_3 zu einem der Wasserstoffatome im Dekalinringssystem (z. B. zu dem an C_{13}) mit „*n*-“ bzw. mit „*epi*-“ bezeichnet haben.

Ähnlich wie hier liegen die Verhältnisse, wenn man dieselben Synthesen mit einer „Dekalinkomponente“ durchführt, die nur in einer einheitlichen optischen Antipode vorkommt — etwa als „D +“ bezeichnet. Dann kann man mit α - bzw. β -Acetoxy-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon je 4 verschiedene tertiäre Alkohole (entsprechend V) bekommen, die aber jetzt keine Racemate mehr, sondern einheitliche optisch aktive Formen sind.

1) Mit α :	C_3	C_{10}	C_5	D +	2) Mit β :	C_3	C_{10}	C_5	D +
1)	—	—	—	—	5)	+	—	+	—
2)	—	—	—	—	6)	+	+	—	+
3)	—	+	—	+	7)	—	—	—	—
4)	—	+	—	+	8)	—	—	—	+

Nach Zerstörung der Asymmetriezentren C_5 und C_{10} bleiben schließlich nur 2 verschiedene Stoffe übrig. Es sind jetzt die optisch aktiven Diastereoisomeren an C_3 :

	C_3	D +	
1):	+	+	(aus 1), 2), 5) und 6),
2):	—	—	(aus 3), 4), 7) und 8).

Sie unterscheiden sich wiederum nur durch die relative Lage der Hydroxylgruppe an C_3 zu einem der Asymmetriezentren am mit D + bezeichneten Rest; sie verhalten sich also jetzt wie ein „*normales*“ zu einem „*epi*“-Steroid. Wir haben diese Überlegungen hier angeschlossen, weil sie für eine Teilsynthese der antirachitischen Vitamine aus der synthetisch zugänglichen racemischen Ring-A-Komponente und der durch Abbau der D-Vitamine zu gewinnenden optisch aktiven sterisch einheitlichen Hydrindankomponente wichtig sind. Über Versuche in dieser Richtung hoffen wir später berichten zu können.

Schließlich haben wir noch einen Modellversuch begonnen, der die Darstellung eines Oxy-triens ermöglicht, welches die Hydroxylgruppe an einer anderen Stelle, an dem Kohlenstoffatom 1, trägt⁵⁾. Hierzu wurde in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, das 5-Acetoxy-6-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (XII) mit α -Dekahydronaphthyliden-magnesiumbromid umgesetzt. Man erhält so den tertiären Alkohol XIII vom Schmp. 108—109°, der bei der Bromierung und Bromwasserstoffabspaltung mit festem Kalium-

Aus den Mutterlaugen wird eine weitere Krystallfraktion, das α -*epi*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanol-(1)-DkH-(1) (V) gewonnen, welches, aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert, bei 135° schmilzt. Ausb. 0.41 g.

4.872 mg Sbst.: 13.043 mg CO₂, 4.523 mg H₂O. --- 3.126 mg Sbst.: 0.105 ccm N₂ (22.5°, 757 mm).

C₂₃H₃₉O₃N. Ber. C 73.16, H 10.41, N 3.71. Gef. C 73.06, H 10.39, N 3.86.

2) Mit β -3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (III): In der gleichen Weise wie bei der α -Verbindung wird aus 4 g des krystallisierten Hydrochlorids vom Schmp. 165° mit α -Dekahydro-naphthyliden-äthylmagnesiumbromid (IV) aus dem basischen Bestandteil in einer Ausbeute von 0.9—1 g ein krystallisierter Stoff, das β -*n*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanol-(1)-DkH-(1) (V), erhalten. Aus Aceton umgelöst, schmilzt es bei 147—149°.

4.972 mg Sbst.: 13.319 mg CO₂, 4.576 mg H₂O. --- 5.557 mg Sbst.: 0.120 ccm N₂ (22°, 756 mm).

C₂₃H₃₉O₃N (377.55). Ber. C 73.16, H 10.41, N 3.71. Gef. C 73.10, H 10.30, N 3.88.

Darstellung der absorbierenden (VII) und nichtabsorbierenden (VIII) Oxy-amino-diene durch Bromierung und Bromwasserstoffabspaltung⁷⁾.

1) Aus dem α -*epi*-Alkohol V: 0.4 g des Alkohols vom Schmp. 135° werden in 20 ccm Benzol gelöst. Unter guter Kühlung läßt man in 5 Min. 0.3 g Phosphortribromid in 10 ccm Benzol zutropfen, rührt noch 3 Stdn. bei Zimmertemp. weiter und setzt vorsichtig 1.5 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd bei 0° zu. Nach kurzem Schütteln werden Äther und Wasser zugegeben, der Äther abgetrennt und im Vak. verdampft. Der Rückstand, der beim Anreiben mit Aceton krystallisiert, enthält zwei verschiedene Stoffe. Der eine, vom Schmp. 176—178°, besitzt ein Absorptionsmaximum bei 238 m μ (ϵ = 24000); er hat also — in Analogie zu den früheren Untersuchungen an den hydroxylfreien Modellverbindungen — die Formel VII: α -*epi*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexyliden-(1)-Dk-(1).

4.932 mg Sbst.: 14.245 mg CO₂, 4.870 mg H₂O. --- 3.269 mg Sbst.: 0.132 ccm N₂ (22°, 744 mm).

C₂₁H₃₅ON⁶⁾ (317.50). Ber. C 79.44, H 11.11, N 4.41. Gef. C 79.37, H 11.05, N 4.57.

Der andere Stoff schmilzt bei 156—157°; er besitzt im Bereich über 230 m μ keine nennenswerte Absorption: Nichtabsorbierendes Oxy-amino-dien (VIII), *epi*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexenyl-(1)-DkH-(1).

4.971 mg Sbst.: 14.449 mg CO₂, 4.882 mg H₂O. --- 3.506 mg Sbst.: 0.142 ccm N₂ (21°, 746 mm).

C₂₁H₃₅ON (317.50). Ber. C 79.44, H 11.11, N 4.41. Gef. C 79.32, H 10.99, N 4.62.

2) Aus dem α -*n*-Alkohol V: 750 mg des Alkohols vom Schmp. 188.5° werden in genau der gleichen Weise, wie eben beschrieben, bromiert (0.47 g Phosphortribromid in 10 ccm Benzol) und dann mit festem Kaliumhydroxyd (2 g) behandelt. Der Ätherrückstand wird aus Aceton fraktioniert krystallisiert. Man erhält wieder zwei Stoffe:

a) Nadeln vom Schmp. 140—141°, leicht löslich in Aceton (172 mg). Der Stoff besitzt eine hohe Absorption bei 238 m μ (ϵ = 23800); er ist also ein

⁷⁾ Die Bezifferungen leiten sich bei den hier für VII und VIII angegebenen abgekürzten Namen von der Grundverbindung III ab.

absorbierendes Oxy-amino-dien der Formel VII: α -*n*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexyliden-(1)-Dk-(1).

4.917 mg Sbst.: 14.301 mg CO₂, 4.789 mg H₂O. --- 3.012 mg Sbst.: 0.117 ccm N₂ (21°, 749 mm).

C₂₁H₃₅ON (317.50). Ber. C 79.44, H 11.11, N 4.41. Gef. C 79.37, H 10.9, N 4.45.

b) Schuppen vom Schmp. 103—104° (60 mg). Dieser Stoff zeigt keine Absorption über 230 m μ : *n*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexenyl-(1)-DkH-(1). Er ist identisch mit dem nichtabsorbierenden Oxy-amino-dien (VIII), das man aus dem unter 3) beschriebenen Alkohol V (β -*n*- vom Schmp. 147—149°) bekommen kann.

3) Aus dem β -*n*-Alkohol V: In der oben beschriebenen Weise werden durch Bromierung und Bromwasserstoffabspaltung aus 0.5 g des Alkohols vom Schmp. 148—149° erhalten:

a) Nadeln vom Schmp. 95—97°, ziemlich leicht löslich in Aceton. Sie zeigen eine hohe Absorption bei 238 m μ ($\epsilon = 24200$): β -*n*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexyliden-(1)-Dk-(1) (VII).

4.796 mg Sbst.: 13.953 mg CO₂, 4.744 mg H₂O. --- 3.791 mg Sbst.: 0.148 ccm N₂ (21°, 760 mm).

C₂₁H₃₅ON (317.50). Ber. C 79.44, H 11.11, N 4.41. Gef. C 79.39, H 11.07, N 4.53.

b) Schuppen vom Schmp. 103—104°; sie besitzen keine Absorption über 230 m μ .

4.826 mg Sbst.: 14.033 mg CO₂, 4.743 mg H₂O. --- 3.452 mg Sbst.: 0.135 ccm N₂ (21°, 759 mm).

C₂₁H₃₅ON (317.50). Ber. C 79.44, H 11.11, N 4.41. Gef. C 79.35, H 11.00, N 4.54.

Dieser Stoff ist identisch mit dem oben beschriebenen, nicht absorbierenden Oxy-amino-dien aus dem α -*n*-Alkohol V, dem *n*-3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexenyl-(1)-DkH-(1) (VIII).

Darstellung der Oxy-triene IX und der „Isomeren Oxy-triene“ X.

1) Aus dem absorbierenden α -*epi*-Oxy-amino-dien: 165 mg des Stoffes VII vom Schmp. 176—178° werden in 20 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 1—1.3 g Methyljodid versetzt. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. dampft man das überschüssige Methyljodid und den Äther ab und schüttelt 2 Stdn. mit frisch bereitetem Silberoxyd (1.5 g Silbernitrat und 1 g Natriumhydroxyd). Der Rückstand wird mit Äther aufgenommen und die quartäre Base bei 55° zersetzt. Man erhält Nadeln, die aus Aceton umkrystallisiert bei 80—81° schmelzen: *epi*-Oxy-trien IX. Der Stoff besitzt ein hohes Absorptionsmaximum bei 265 m μ ($\epsilon = 19000$).

5.009 mg Sbst.: 15.356 mg CO₂, 4.610 mg H₂O.

C₁₉H₂₈O (272.42). Ber. C 83.76, H 10.36. Gef. C 83.66, H 10.3.

2) Aus dem absorbierenden β -*n*-Oxy-amino-dien: In der gleichen Weise wie unter 1) beschrieben, werden 120 mg des absorbierenden Oxy-amino-diens (VII) vom Schmp. 95—97° nach Hofmann abgebaut. Man erhält Nadeln vom Schmp. 102°, die sich aus Aceton umkrystallisieren lassen (52 mg): *n*-Oxy-trien (IX). Die Verbindung absorbiert bei 265 m μ ($\epsilon = 19200$).

4.812 mg Sbst.: 14.759 mg CO₂, 4.443 mg H₂O.

C₁₉H₂₈O (272.42). Ber. C 83.76, H 10.36. Gef. C 83.7, H 10.31.

3) Aus dem absorbierenden α -*n*-Oxy-amino-dien (VII): 159 mg dieses Stoffes vom Schmp. 140—141° in derselben Weise nach Hofmann abgebaut, liefern ein Oxy-trien IX, das in allen Eigenschaften mit dem eben beschriebenen *n*-Oxy-trien vom Schmp. 102° identisch ist.

4) Aus dem nichtabsorbierenden *epi*-Oxy-amino-dien (VIII): 68 mg des bei 156—157° schmelzenden Stoffes ergaben beim Abbau nach Hofmann 11 mg sehr schön krystallisierte Nadeln vom Schmp. 138—139°. Nach dem Spektrum ($\lambda_{\max} = 238 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 18000$) und der Ähnlichkeit der äußerst charakteristischen Farbreaktionen mit den früher auf gleiche Weise dargestellten hydroxylfreien Modellsubstanzen liegt das „isomere Oxy-trien“ X vor: *epi*-isomeres Oxy-trien.

5) Aus dem nichtabsorbierenden *n*-Oxy-amino-dien (VIII): 110 mg vom Schmp. 103—104° ergaben beim Abbau nach Hofmann 42 mg des *n*-isomeren Oxy-triens X. Schmp. 98—99°. Die Struktur ergibt sich aus dem Spektrum ($\lambda_{\max} = 238 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 18000$) und den Farbreaktionen mit Eisessig-Schwefelsäure, wobei es sich genau so verhält wie das *epi*-isomere Oxy-trien oder die früheren hydroxylfreien „isomeren Triene“.

4.708 mg Sbst.: 14.442 mg CO₂, 4.342 mg H₂O.

C₁₅H₂₈O (272.42). Ber. C 83.76, H 10.36. Gef. C 83.71, H 10.32.

Darstellung und Abbau des tertiären Alkohols XIII.

Aus dem 5-Acetoxy-6-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (XII), das man durch vorsichtigen Alkalizusatz aus dem Hydrochlorid vom Schmp. 154° erhalten kann (3.1 g), und einer Grignard-Lösung aus 10 g α -Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid (IV) gewinnt man nach der üblichen Aufarbeitung den Alkohol XIII. Krystalle vom Schmp. 108—109° (0.47 g), die aus Aceton umgelöst werden können.

4.928 mg Sbst.: 13.197 mg CO₂, 4.566 mg H₂O. — 3.576 mg Sbst.: 0.123 ccm N₂ (23°, 751 mm).

C₂₃H₃₉O₃N (377.55). Ber. C 73.16, H 10.41, N 3.71. Gef. C 73.08, H 10.37, N 3.92.

Zur Wasserabspaltung wurden 0.4 g des Alkohols bromiert (0.36 g Phosphortribromid) und dann mit 1.9 g Kaliumhydroxyd behandelt. Man erhält 180 mg eines absorbierenden Oxy-amino-diens⁵⁾ (XIV) vom Schmp. 165—166°.

4.943 mg Sbst.: 14.384 mg CO₂, 4.481 mg H₂O. — 3.324 mg Sbst.: 0.131 ccm N₂ (20°, 745 mm).

C₂₁H₃₅ON (317.50). Ber. C 79.44, H 11.11, N 4.41. Gef. C 79.41, H 11.05, N 4.50.

Zur Darstellung des quartären Jodmethylats werden 160 mg in 20 ccm absol. Äther gelöst und unter guter Kühlung mit Eis tropfenweise mit 1.2 g Methyljodid versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Aceton umkrystallisiert. Beim Erhitzen zersetzt sich der Stoff schon bei 150° unter Bräunung; bei 186° ist die Schmelze klar. Ausb. 90 mg.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, für die Unterstützung dieser Versuche. Das Elberfelder Werk hat uns auch durch die Darstellung einiger wichtiger Ausgangsmaterialien sehr geholfen.