

aufgenommen und mit der dreifachen Menge Petroläther bis zur Trübung versetzt. Nach einigem Stehenlassen im Eischrank kristallisieren geringe Mengen nicht acetylierter Ausgangssäure aus. Nach deren Absaugen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit 2.0 g reduziertem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator hydriert. Nach der sehr langsamen Wasserstoff-Aufnahme von etwa 50 ccm erfolgt Zugabe von weiteren 2.0 g Katalysator. Innerhalb von 2 Stdn. werden 330 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abzentrifugieren des Katalysators wird der Alkohol bis auf ein Volumen von 10 ccm eingeeengt, zusammen mit 15 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, der Alkohol i. Vak. verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit verd. Salzsäure angesäuert, die organischen Säuren ausgeäthert, der Äther i. Vak. verjagt, der Rückstand scharf getrocknet, wiederum mit absol. Äther aufgenommen und mit überschüss. ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 10 Min. wird die äther. Lösung zur Entfernung des verunreinigenden Methylresters der 1.3-Dioxo-8.10-dimethyl-dekalin-essigsäure-(2) mit $2n$ Na_2CO_3 ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Äthers der Rückstand destilliert. Bei $\text{Sdp.}_{0.28}$ 112° geht der 1-Oxo-8.10-dimethyl-dekalin-essigsäure-(2)-methyl ester als farbloses Öl über. Ausb. 1.1 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (252.3) Ber. C 71.38 H 9.63 Gef. C 71.68 H 9.50

12. 1-Oxo-8.10-dimethyl-dekalin-essigsäure-(2) (III a): 1.0 g des Esters XVII werden mit überschüssiger 10-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stdn. auf dem Wasserbad verseift. Der Alkohol wird abdestilliert und die alkalische Lösung nach Zugabe von 30 ccm Wasser mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach dreitägigem Stehenlassen im Eischrank kristallisiert die Säure in feinen Nadeln aus. Schmp. $117-118^\circ$ (aus Alkohol/Wasser). Nach längerem Aufbewahren der Mutterlauge kristallisiert eine zweite, unscharf bei $92-97^\circ$ schmelzende, Form aus.

251. Hans Herloff Inhoffen und Joachim Kath: Studien in der Vitamin D-Reihe VII*): Darstellung neuer Dekalinsysteme und deren Verwendung zu Modellsynthesen von 9.10-*seco*-D-Homo-steroid-Verbindungen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 11. August 1954)

Es wird die Darstellung neuer Dekalinsysteme und deren Verwendung zu Modellsynthesen in der 9.10-*seco*-D-Homo-steroid-Reihe beschrieben, die bis zu einem konjugierten Dien-in-System führen.

Parallel zu den Arbeiten von H. H. Inhoffen und H. Krämer¹⁾ sowie H. H. Inhoffen und E. Prinz²⁾ haben wir noch einen dritten Weg beschritten, ein C/D-Ringsystem für die Totalsynthese von 9.10-*seco*-Steroiden bzw. von 9.10-*seco*-D-Homo-steroiden aufzubauen. Wir sind hierbei vom Dekalindion-(1.5) (I) ausgegangen, bei dessen Darstellung aus 1.5-Dioxy-naphthalin wir uns eng an das Verfahren von W. S. Johnson³⁾ hielten.

Aus der Anlagerungsreaktion von Acetylen an dieses symmetrisch gebaute Diketon I in *tert.*-Butanol mit Kalium-*tert.*-butylat gehen eine Mono-(II)

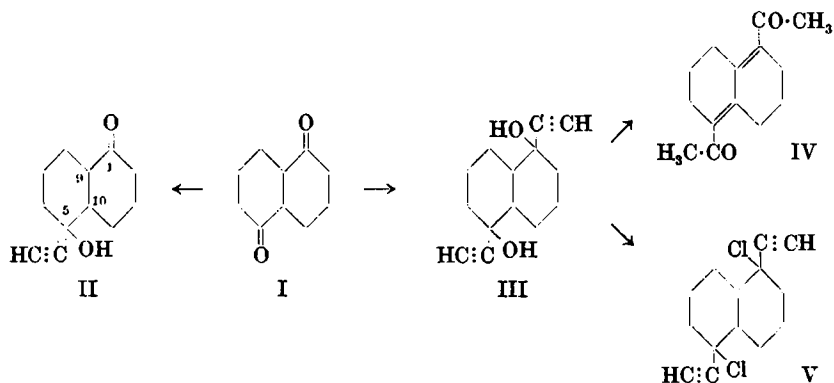
* VI. Mitteil.: H. H. Inhoffen u. G. Quinkert, Chem. Ber. 87, 1418 [1954].

¹⁾ Chem. Ber. 87, 488 [1954].

²⁾ Chem. Ber. 87, 684 [1954].

³⁾ W. S. Johnson, C. D. Gutsche u. D. K. Banerjee, J. Amer. chem. Soc. 73, 5464 [1951].

und eine Diacetylen-Verbindung (III) hervor, die beide nur in jeweils einer Form von uns erhalten wurden. Dabei war es gleichgültig, ob das *cis*- oder das *trans*-Diketon I Verwendung fand. Die *cis*-Form stellt die instabilere Verbindung dar; sie muß sich demnach unter den Bedingungen der Umsetzung mit Acetylen in das *trans*-Isomere umwandeln.



Das für die Synthese nicht gewünschte Nebenprodukt III lagerte sich beim Behandeln mit Ameisensäure in IV um. Die Konstitution dieses 1,5-Diacetyl- $\Delta^{1,9,10,5}$ -hexalins (IV) konnten wir durch sein UV-Spektrum (λ_{\max} 295 m μ) sowie durch die Darstellung des entsprechenden Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazons sichern. Einwirkung von Phosphoroxchlorid in Pyridin auf III führte zum 1,5-Dichlor-1,5-diäthynyl-dekalin (V).

Um die anguläre Methylgruppe am C⁹ einzuführen, wurde II zunächst mit Benzaldehyd zu VI kondensiert. Dadurch sollte einerseits eine Methylierung am C² verhindert werden; andererseits sind Benzylidenverbindungen der oxydativen Ringaufsprennung⁴⁾ und anschließenden Bildung eines Fünf-ringes⁵⁾ leicht zugänglich.

Das Experiment zeigte, daß wohl die Benzylidenverbindung VI erhalten werden konnte, diese sich jedoch aus bisher noch nicht geklärten Gründen nicht angulär methylieren ließ. Wir gingen daher zur direkten Methylierung von II über. Aus dem Rohprodukt der unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen ausgeführten Methylierung konnten wir nunmehr nach Kondensation mit Benzaldehyd VIIIa isolieren, das sich mit Acetanhydrid in das entsprechende Acetat VIIIb überführen ließ. Schließlich ließ sich auch direkt, d.h. ohne nachträgliche Kondensation mit Benzaldehyd, das 9-Methyl-Derivat VII aus dem Gemisch der Methylierungsprodukte abtrennen.

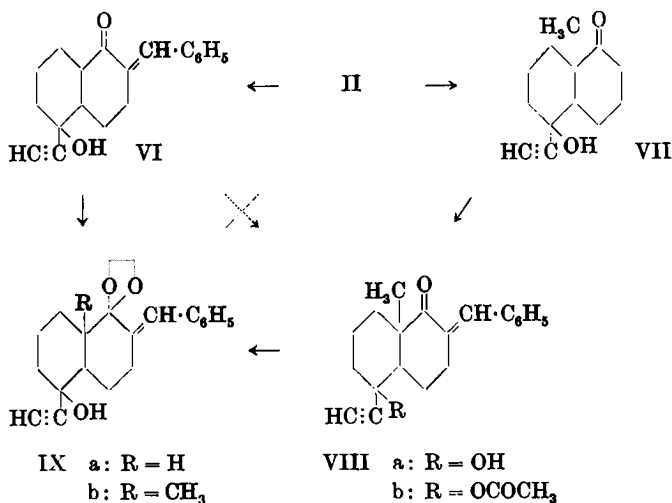
Da es nicht gelang, die entsprechenden Semicarbazone aus den Benzylidenverbindungen VI und VIIIa zu erhalten, wurde deren Ketogruppe durch Überführung in die Ketale IXa (R=H) und IXb (R=CH₃) nachgewiesen⁶⁾.

⁴⁾ W. S. Johnson, D. K. Banerjee, W. P. Schneider, C. D. Gutsche, W. E. Shelberg u. L. J. Chinn, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2832 [1952]; M. W. Goldberg u. S. Studer, *Helv. chim. Acta* **24**, 478 [1941]; P. W. Clutterbuck u. F. Reuter, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 1467; P. Wieland u. K. Miescher, *Helv. chim. Acta* **36**, 1803 [1953].

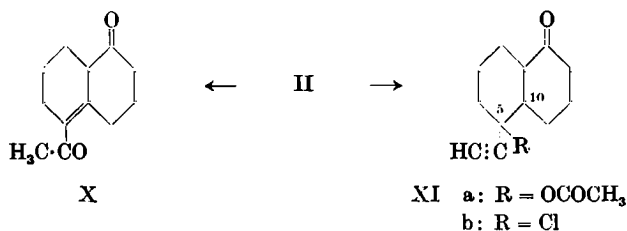
⁵⁾ G. A. R. Kon, R. P. Linstead u. C. Simons, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 814.

⁶⁾ H. J. Dauben, B. Löken u. H. J. Ringold, *J. org. Chemistry* **18**, 70 [1953].

Für den weiteren Fortgang der Aufbaureaktionen war es nach unseren Erfahrungen zweckmäßig, die tertiäre Oxygruppe zu entfernen. Daher haben wir zunächst die Wasserabspaltung aus dem gewonnenen Acetylen-carbinol II studiert, mit dem Ziel, eine Doppelbindung zwischen C⁵ und C¹⁰ einzuführen.



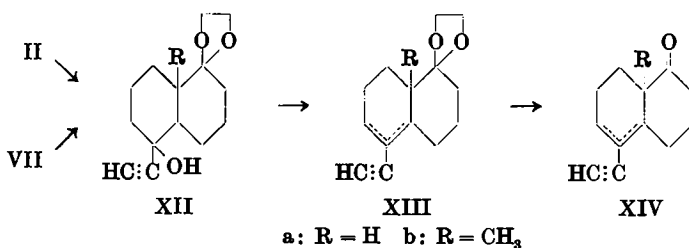
Siedende 100-proz. Ameisensäure bewirkte Isomerisierung zu X, dessen Konstitution durch die Lage seines Maximums im UV bei 242.5 m μ (ϵ 11 000 cm⁻¹) und Überführung in das entsprechende Bis-hydrason gesichert werden konnte. Behandlung von II mit Acetanhydrid in Pyridin führte zu XIa, während die Umsetzung mit Phosphoroxychlorid in Pyridin das Chlorid XIb ergab, das allerdings nicht analysenrein erhalten werden konnte. Es gelang bisher nicht, in den beiden Verbindungen XIa und XIb durch Säureabspaltung die gewünschte Doppelbindung auszubilden.



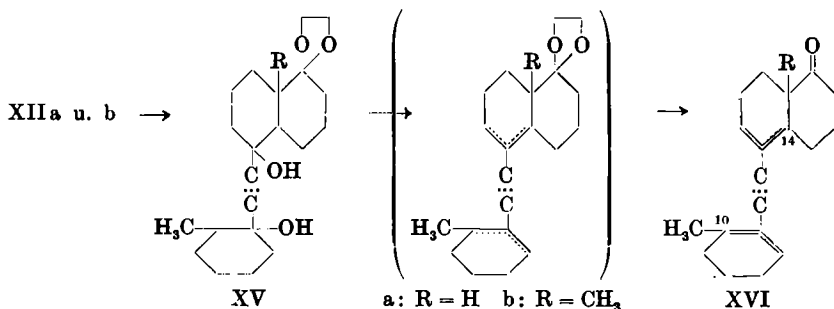
Vielmehr konnten wir die ungesättigte Acetylenverbindung erst dann erhalten, als wir die Funktion der Ketogruppe durch Ketalisierung II \rightarrow XIIIa ausschalteten. Es hatte sich gezeigt, daß die in γ -Stellung zur Oxygruppe befindliche Ketogruppe eine Wasserabspaltung erschwerte. Einwirkung von Phosphoroxychlorid in 2.4.6-Kollidin auf das Ketal XIIIa ergab das ungesättigte Acetylenketal XIIIa. Die Spaltung des Ketals XIIIa zum Keton XIVa

mit verdünnter Säure ging bei Zimmertemp. nur langsam vonstatten. Erst nach längerem Kochen der äthanolischen Lösung erfolgte die Rückbildung der Ketogruppe, wie durch Analyse und Überführung des Ketons XIV a in das entsprechende Hydrazone bewiesen werden konnte. Die Lage des Absorptionsmaximums bei 227.5 μ spricht dafür, daß sich die Doppelbindung zum überwiegenden Teil zwischen den beiden tertiären C-Atomen 5 und 10 ausgebildet hat.

Die ungesättigten Acetylenverbindungen XIII a und XIV a wie auch das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon von XIV a zeichnen sich durch eine ausgesprochene Sauerstoffempfindlichkeit aus.



Schließlich wurde das Ketal XII a (R=H) nach Metallierung mit Lithiummethyl als reaktionsfähige metallorganische Verbindung mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) zum Diol XV a umgesetzt. Durch Erhitzen von XV a mit Kaliumhydrogensulfat i. Hochvak. resultierte aus dem Destillat neben einer Substanz, die bei 375 μ absorbierte, das Dien-in-keton XVI a, dessen Maximum bei 265 μ lag. Im Verlauf der so vorgenommenen Wasserabspaltung wurde das zunächst entstandene Dien-in-ketal sogleich gespalten.



Das durch Methylierung von II erhaltene 1-Keto-5-oxy-5-äthynyl-9-methyl-dekalin VII haben wir ebenfalls in Gestalt seines Ketals XII b den oben angeführten Operationen unterworfen, die zum Dien-in-keton XVI b mit seinem charakteristischen UV-Absorptionsspektrum führten (Abbild.).

Diese beiden Dien-in-ketone XVI a und XVI b sind noch sauerstoffempfindlicher als die vorgenannten ungesättigten Verbindungen XIII a und XIV a: Bereits beim Abwägen der Substanzen zur Analyse nahmen sie an Gewicht zu.

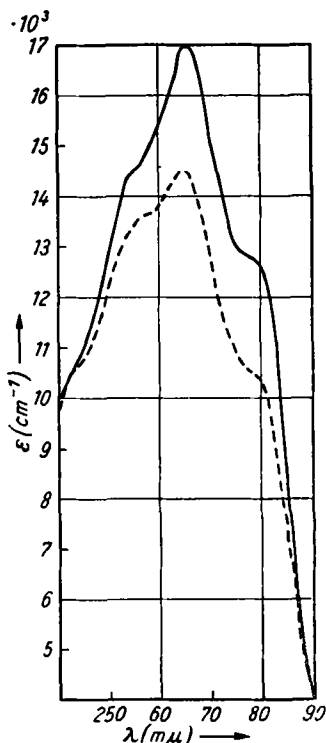
Die Lage der Hauptabsorptionsmaxima von XVIa bei 265 $m\mu$ bzw. von XVIb bei 266 $m\mu$ läßt darauf schließen, daß die beiden Doppelbindungen im konjugierten System sich nicht einheitlich zu den jeweiligen tertiären C-Atomen 10 und 14 ausgebildet haben. Es wäre nach unseren Erfahrungen bei einer maximalen Substituentenzahl von 6 die Hauptabsorption bei ca. 271 $m\mu$ und bei geringster Substituentenzahl von 4 bei ca. 261 $m\mu$ zu erwarten gewesen. In den beiden Ketonen XVIa und XVIb müßte demnach eine der Doppelbindungen tertiär- sekundärer Natur sein.

Es ist mir wiederum eine besondere Freude, Hrn. Prof. Dr. G. Ehrhart meinen aufrichtigen Dank dafür zu sagen, daß mein Mitarbeiter die katalytische Hydrierung des Dioxynaphthalins und die Oxydation zum Diketodekalin im Versuchsbetrieb der Farbwerke Hoechst im großen Maßstab durchführen konnte. H. H. I.

Beschreibung der Versuche⁷⁾

1-Keto-5-äthynyl-5-oxy-dekalin (II): Ein dreifach tubulierter 2-l-Kolben wurde mit zwei Tropftrichtern (je 500 ccm), einem Rückflußkühler (dem ein Gasableitungsrohr mit Calciumchloridröhrchen aufgesetzt war), einem KPG-Rührer sowie einem Gas-einleitungsrohr versehen. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Wasserbad von etwa 20°. Vorgelegt wurden etwa 200 ccm absol. thiophenfreies Benzol. Unter ständigem Rühren und Einleiten von gut vorgetrocknetem Acetylen ließ man nun im Laufe von 4 Stdn. eine Lösung von 41.5 g ($\frac{1}{4}$ Mol) *cis*- oder *trans*-Dekalindion I in 500 ccm absol. *tert*-Butanol und 250 ccm absol. thiophenfreiem Benzol aus dem einen Tropftrichter und gleichzeitig, jedoch etwas langsamer, während 6 Stdn. eine Lösung von 11 g ($\frac{1}{4}$ Mol + 10%) Kalium in 500 ccm absol. *tert*-Butanol und 200 ccm absol. thiophenfreiem Benzol aus dem zweiten Tropftrichter zutropfen. Unter fortgesetztem Einleiten von Acetylen wurde noch 1 Stde. bei Zimmertemp. weitergerührt.

Unmittelbar im Anschluß daran erfolgte die Zersetzung der braungrünen Reaktionslösung unter Rühren mit kalter, konz. wäßriger Ammoniumchloridlösung. Der Endpunkt der Zersetzung macht sich durch eine deutlich sichtbare Aufhellung des Reaktionsgemisches bemerkbar. Es wurde mit 5-proz. wäßr. Schwefelsäure schwach angesäuert (nochmalige Farbaufhellung), mit reichlich dest. Wasser verdünnt und die benzolische Schicht abgetrennt. Die wäßr. Phase wurde mehrere Male mit einem Benzol-Äther-Gemisch extrahiert. Nach Vereinigung der Extrakte wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und destilliertem Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Wasser-

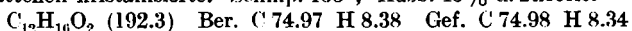


Absorptionsspektrum des Dien-in-ketons XVIa ---- und des Dien-in-ketons XVIb ——. Lösungsmittel: Äther

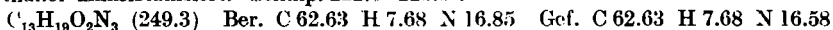
⁷⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Hrn. Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt.

strahlvak. und anschließend im Ölpumpenvak. restlos vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieben 50.5 g eines mit Kristallen durchsetzten, gelbbraunen und zähflüssigen Öls, das einer Hochvak.-Destillation unterworfen wurde. Unter Verwendung eines kurzen, jedoch weiten Claisen-Destillationsaufsatzes gingen zwischen 110–120° bei 10⁻³ Torr 39.5 g eines farblosen bis gelblichen Öls über, das sehr bald in der Vorlage zu kristallisieren begann. Die Badtemp. betrug maximal 190°. Der nicht destillationsfähige Rückstand, ein rotbraunes Öl, erstarrte beim Erkalten unter Zerspringen zu einer spröden, kunstharzähnlichen Masse.

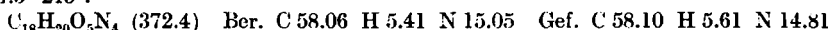
Das halbkristalline Destillat der Hochvak.-Destillation, das II und III enthielt, wurde in möglichst wenig heißem Aceton gelöst, mit Petroläther bis zur Sättigung versetzt und im Eisschrank bei -20° belassen. Es konnten 13.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 126 bis 129° erhalten werden, durch weiteres Einengen und Kühlen der Mutterlauge 9.5 g vom Schmp. 120–122° und 3.8 g vom Schmp. 115–118°. Aus diesen 26.8 g wurden durch wiederholtes Umkristallisieren 21.6 g reinstes Produkt II erhalten, das in dicken farblosen Plättchen kristallisierte. Schmp. 135°; Ausb. 45% d. Theorie.



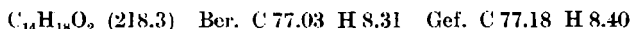
Semicarbazon von II: 100 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 150 mg wasserfreies Natriumacetat wurden in 2 ccm dest. Wasser gelöst und das Filtrat mit einer Lösung von 100 mg II in 2 ccm Äthanol versetzt. Nach halbstgd. Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbad, anschließendem Verdünnen mit 5 ccm Äthanol und 15 stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurden die ausgefallenen farblosen Kristalle mehrere Male aus heißem Methanol umkristallisiert. Schmp. 222.5–223.5°.



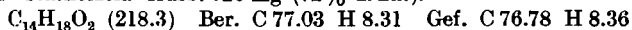
2.4-Dinitro-phenylhydrazon von II: 5 ccm der üblichen 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung⁸⁾ wurden auf das Doppelte mit Äthanol verdünnt und einige Stdn. stehen gelassen. Das Filtrat wurde zu einer ca. 50° warmen Lösung von 500 mg II in 10 ccm Äthanol hinzugefügt. Die beim Erkalten der Lösung auskristallisierenden feinen, orangefarbenen Nadeln wurden mehrere Male aus heißem Äthanol unkristallisiert. Schmp. 214.5–215°.



1.5-Dioxy-1.5-diäthynyl-dekalin (III): Aus der Mutterlauge von II erhielt man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther oder Methanol/Petroläther 8.8 g III in Form farbloser, rhombischer Quadern, deren Schmp. infolge Kristalllösungsmittelgehalts zwischen 182° und 192° lag. Durch Sublimation unter Normaldruck bei 210° ergab sich ein Schmp. von 181–181.5° für das analysenreine III; Ausb. 16% d. Theorie.



1.5-Diacetyl- $\Delta^{1,9,10,5}$ -hexalin (IV): 1 g III wurde mit 10 ccm 100-proz. Ameisensäure 30 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete dunkelbraune Reaktionslösung wurde mit reichlich dest. Wasser verdünnt, mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mehrere Male mit Methylenchlorid extrahiert. Aus den vereinigt Auszügen ergaben sich nach Waschen, Trocknen und Einengen der Lösung i. Vak. auf ca. 20 ccm sowie nach Filtration über Aluminiumoxyd und restlosem Abziehen des Lösungsmittels 890 mg eines goldgelben Öls, das einer Hochvak.-Destillation bei 10⁻³ Torr im Kugelrohr unterworfen wurde. Aus dem bei 90° übergehenden halbkristallinen Destillat ließen sich durch Behandeln mit Äther/Petroläther oder auch Methanol/Petroläther gelbliche Kristalle gewinnen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 84.5–85.5° schmolzen. Ausb. 720 mg (72% d. Th.).



UV-Spektrum: λ_{\max} 295 μ , ϵ 9020 cm^{-1} ; λ_{\min} 252 μ , ϵ 2720 cm^{-1}

Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon von IV: 100 mg IV wurden in 10 ccm Äthanol gelöst und mit 5 ccm der bekannten Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt.

⁸⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben, Weyl), IV. Aufl., Bd. 2, S. 448; G. Thieme, Stuttgart 1953.

Fast momentan kristallisierten tieforangefarbene Nadeln aus, die zunächst mit Äthanol gewaschen, sodann mit reichlich Methanol mehrere Male ausgekocht wurden; Schmp. (bei 238° eingesetzt) 245–247° (Zers.).

$C_{26}H_{26}O_8N_8$ (578.5) Ber. C 53.97 H 4.53 N 19.37 Gef. C 54.34 H 5.00 N 16.63

1,5-Dichlor-1,5-diäthynyl-dekalin (V): 1 g III wurde in 30 ccm absol. Pyridin gelöst und tropfenweise mit 5 ccm Phosphoroxchlorid versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde die braune Reaktionsmischung auf Eis gegossen, mit Methylchlorid extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei Zimmertemp. restlos abgezogen. Die äther. Lösung des öligen Rückstandes wurde über eine kurze Aluminiumoxyd-Säule filtriert.

Nach Einengen des Eluats und mehrstdg. Kühlen im Eisschrank wurden die ausgefallenen farblosen Kristalle aus wenig Methanol und Wasser umkristallisiert, da sie ein ausgesprochen gutes Lösungsvermögen in Benzol, Äther, Chloroform und Methanol besitzen; Schmp. 120°.

$C_{14}H_{16}Cl_2$ (255.2) Ber. C 65.88 H 6.33 Cl 27.79 Gef. C 66.00 H 6.45 Cl 28.18

1-Keto-2-benzal-5-oxy-5-äthynyl-dekalin (VI): 3 g II wurden in 90 ccm absol. Äthanol gelöst, bei 40° mit einer Lösung von 4.5 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol und anschließend mit 5 ccm frisch dest. Benzaldehyd in 25 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach 1–2tägigem Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch mit wäßriger konz. Ammoniumchloridlösung abgestumpft, mit reichlich Wasser verdünnt, mit 5-proz. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert und dann mehrere Male ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei ca. 30° i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieben 4.4 g eines gelbbraunen Öls, das in benzolischer Lösung über ca. 50 g Aluminiumoxyd filtriert wurde. Durch Einengen des Eluats i. Vak. bei 30° auf ca. 50 ccm und Anspritzen mit Petroläther konnten nach mehrstdg. Kühlen (im Eisschrank) feine, lange, farblose Nadeln erhalten werden, die sich aus Aceton/Petroläther, Äther oder Methanol/Petroläther umkristallisieren ließen. Aus den Mutterlaugen konnten nach abermaliger Filtration über Aluminiumoxyd weitere kristalline Mengen von VI erhalten werden; Schmp. 176°. Ausb. 3.7 g (82% d.Th.).

$C_{19}H_{20}O_2$ (280.4) Ber. C 81.40 H 7.20 Gef. C 81.42 H 7.22

UV-Spektrum: λ_{\max} 288 μ , ϵ 16150 cm^{-1} ; λ_{\min} 240 μ , ϵ 2500 cm^{-1}

1-Keto-2-benzal-5-acetoxy-5-äthynyl-dekalin: In der gleichen Weise wie zur Darstellung von XIa (siehe S. 1597) wurden 2 g VI in Pyridin mit Acetanhydrid umgesetzt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol wurden 1.77 g des Acetats von VI erhalten. Schmp. 139°; Ausb. 77% d.Theorie.

$C_{21}H_{22}O_3$ (322.4) Ber. C 78.22 H 6.88 Gef. C 78.34 H 7.00

UV-Spektrum: λ_{\max} 287.5 μ , ϵ 17000 cm^{-1}

1-Keto-2-benzal-5-chlor-5-äthynyl-dekalin: Die gleiche Methode, die zu V geführt hatte, ergab aus VI das Chlorid in Form feiner, farbloser Nadeln, die sich aus Methanol umkristallisieren ließen. Schmp. 123°; Ausb. bei einem 1-g-Ansatz 550 mg (51% d.Theorie).

$C_{19}H_{19}OCl$ (298.8) Ber. C 76.37 H 6.42 Cl 11.87 Gef. C 76.36 H 6.31 Cl 12.37

UV-Spektrum: λ_{\max} 288 μ , ϵ 14700 cm^{-1}

Ketal des 1-Keto-2-benzal-5-oxy-5-äthynyl-dekalins (IXa): Das Ketal IXa von VI wurde nach der üblichen Methode (wie bei XIIa, siehe S. 1598) dargestellt. Neben wenigen mg des Ausgangsmaterials, die zunächst aus der Äther/Petroläther-Mischung auskristallisierten, konnte IXa nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther in Form lanzettähnlicher, farbloser Kristalle gewonnen werden; Schmp. 133–134°. Ausb. bei einem 1-g-Ansatz 955 mg (83% d.Th.).

$C_{21}H_{24}O_3$ (324.4) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.88 H 7.56

UV-Spektrum: λ_{\max} 243 μ , ϵ 15220 cm^{-1} ; λ_{\min} 220 μ , ϵ 7980 cm^{-1}

1-Keto-2-benzal-5-oxy-5-äthynyl-9-methyl-dekalin (VIIIa): Zu einer Lösung von 10 g II in 200 ccm absol. *tert.*-Butanol wurde tropfenweise unter mechanischem Rühren eine Lösung von 7 g Kalium in 250 ccm absol. *tert.*-Butanol und 100 ccm absol. thiophenfreiem Benzol bei ca. 30° hinzugefügt. Zu dieser Enolatlösung, die sich über Gelb nach Dunkelbraun verfärbte, gab man innerhalb einer Stde. tropfenweise eine Mischung von 20 ccm Methyljodid in 25 ccm absol. thiophenfreiem Benzol unter weiterem Rühren. Die Reaktionstemp. wurde allmählich bis auf 55° (maximal!) gesteigert und für etwa eine Stde. beibehalten. Anschließend wurde noch weitere 3 Stdn. bei Zimmer-temp. weitergerührt.

Die kakaofarbige, mit ausgefallenem Kaliumjodid durchsetzte Reaktionsmischung wurde i. Vak. unter Stickstoff bei max. 50° auf das halbe Volumen eingengt, mit gesätt. Ammoniumchloridlösung abgestumpft und die benzolische Phase abgetrennt. Die wäbr. Schicht wurde nach dem Ansäuern mit 5-proz. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion (p_H 6) noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden nach ihrer Vereinigung mit der benzolischen Phase einmal mit verd. wäßriger Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Wasser neutral gewaschen (Natriumhydrogencarbonatlösung konnte zum Neutralisieren nicht verwendet werden, da das Enolat von der wäbr. Phase aufgenommen wurde). Die über Natriumsulfat getrocknete äther.-benzolische Lösung wurde nach dem Einengen i. Vak. über Aluminiumoxyd filtriert. Aus dem Eluat ergab sich nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbliches Öl (9.6 g) von nicht unangenehmen Geruch, das in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Petroläther leicht löslich war.

1.5 g dieses rohen Methylierungsproduktes wurden nach der bekannten Methode mit Benzaldehyd kondensiert. Nach Filtration der benzolischen Lösung des nach der Aufarbeitung angefallenen rotbraunen Öls über Aluminiumoxyd ergab sich aus der ersten Fraktion (schnell wandernde, gelbliche Zone) nach Abdampfen des Benzols i. Vak. ein gelbliches Öl, das, in Aceton gelöst und mit Petroläther bis zur Sättigung versetzt, nach mehrstdg. Stehenlassen im Eisschrank kristallisierte. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther wurde VIIIa in Form leicht gelblicher, rosettenartiger Kristalle erhalten. Ausb. 1.44 g (62% d. Th., bez. auf in die Methylierung eingesetztes II) Schmp. (95°) 110°.

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.59 H 7.54 Gef. C 81.50 H 7.64

UV-Spektrum: λ_{max} 288 m μ , ϵ 16850 cm $^{-1}$; λ_{min} 238 m μ , ϵ 1500 cm $^{-1}$

1-Keto-2-benzal-5-acetoxy-5-äthynyl-9-methyl-dekalin (VIIIb): 500 mg VIIIa wurden nach dem Lösen in 10 ccm absol. Pyridin mit 10 ccm Acetanhydrid 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach 15stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde die braune, fluoreszierende Reaktionsmischung nach Verdünnen mit reichlich Wasser mit Äther extrahiert. Der mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutralisierte sowie über Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug wurde i. Vak. restlos vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen 490 mg Öl wurden einer Hochvak.-Destillation im Kugelrohr unterworfen. Bei 70° und 5×10^{-2} Torr destillierte als Vorlauf wenig, nicht umgesetztes Ausgangsmaterial VIIIa in Form eines farblosen Beschlages, der im Verlauf der weiteren Destillation in der mittleren Kugel des Kugelrohres strahlenförmig kristallisierte.

Bei 10^{-4} Torr ging zwischen 135° bis 140° ein goldgelbes Öl als Hauptfraktion über. Im Destillationskölbchen hinterblieb ein nach dem Erkalten glasharter, brauner Rückstand, der sich nicht mehr destillieren ließ. Der Hauptlauf, das gewünschte Acetat, wurde nochmals i. Hochvak. destilliert und ergab sich als gelbliches Glas mit starker, blaugrüner Fluoreszenz (die sich nach einigen Wochen abschwächte). Sdp. 10^{-4} 135–138°; Ausb. 285 mg (50% d. Th.).

$C_{22}H_{24}O_3$ (336.4) Ber. C 78.54 H 7.19 Gef. C 78.80 H 6.86

UV-Spektrum: λ_{max} 288 m μ

Ketal des 1-Keto-2-benzal-5-oxy-5-äthynyl-9-methyl-dekalins (IXb): Nach der gleichen Methode, die zu XIIa geführt hatte, wurden aus VIIIa in 88-proz.

Ausbeute bei 105–106° schmelzende, farblose Kristalle IX b erhalten (Misch-Schmp. mit VIIIa 85–86°).

$C_{22}H_{26}O_3$ (338.4) Ber. C 78.07 H 7.75 Gef. C 78.21 H 7.99

UV-Spektrum: λ_{max} 243 $m\mu$, ϵ 12700 cm^{-1}

1-Keto-5-oxy-5-äthynyl-9-methyl-dekalin (VII): 7 g des öligen Rohproduktes, das aus der Methylierungsreaktion von II hervorgegangen war, wurden nach der Hochvak.-Destillation (90–100°, 10⁻² Torr) in Petroläther gelöst, auf eine mit 750 g Aluminiumoxyd gefüllte Säule aufgezogen und chromatographiert. Es wurden in Fraktionen je 50 ccm aufgefangen.

1.–3. Fraktion (Petroläther): 440 mg farblose Kristalle. Aus Äther/Petroläther umkristallisiert, ergaben sich farblose Plättchen von esterartigem Geruch, Schmp. 176–177°; sie bildeten mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin keine Verbindung.

Gef. C 79.46 H 9.55

4.–38. Fraktion (Petroläther + Benzol, 1:1): 4.88 g (57% d.Th.) farblose Plättchen, die, aus Äther/Petroläther umkristallisiert, bei 78–79° schmolzen (VII).

$C_{13}H_{18}O_2$ (296.3) Ber. C 75.69 H 8.79 Gef. C 75.68 H 8.84

39.–42. Fraktion (Benzol): 520 mg gelbliches Öl, das nach Anspritzen mit Äther kristallisierte. Aus Äther/Petroläther farblose, rosettenartige Büschel vom Schmp. 124 bis 126°.

Gef. C 77.52 H 8.86

43.–45. Fraktion: 230 mg gelbliches Öl, das mit Petroläther angespritzt, kristallisierte. Aus Aceton/Petroläther farblose Plättchen vom Schmp. 134° (II).

46.–49. Fraktion: 533 mg dunkles Öl mit „Menthol“-Geruch (nicht identifiziert). 6.603 g

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von VII: Orangerote feine Nadeln, aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 216°. Misch-Schmp. mit dem entsprechenden Hydrazon von II 185–187°.

$C_{19}H_{22}O_5N_4$ (386.4) Ber. C 59.06 H 5.74 N 14.50 Gef. C 59.17 H 5.97 N 14.62

Semicarbazon von VII: Farblose Kristalle; Schmp. 245.5–246°.

$C_{14}H_{21}O_2N_3$ (263.3) Ber. C 63.85 H 8.04 N 15.96 Gef. C 63.86 H 8.00 N 15.86

Phenyl-semicarbazon von VII: Farblose Kristalle; Schmp. 211°.

$C_{20}H_{25}O_2N_3$ (339.4) Ber. C 70.77 H 7.42 N 12.38 Gef. C 70.77 H 7.61 N 12.56

1-Keto-5-aketyl- $\Delta^{6,10}$ -oktalin (X): 1 g II wurde mit 10 ccm 100-proz. Ameisensäure 30 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in der gleichen Weise wie IV aufgearbeitet. Es resultierte aus der Hochvak.-Destillation bei 95° und 10⁻³ Torr ein farbloses Öl, das bislang noch nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte; Ausb. 70% d.Theorie.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.38 Gef. C 75.47 H 8.49

UV-Spektrum: λ_{max} 242.5 $m\mu$, ϵ 11000 cm^{-1}

Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon von X: Das nach der üblichen Methode dargestellte Hydrazon von X fiel in Form dunkelroter Kristalle an, die sich nicht umkristallisieren ließen. Nach mehrmaligem Auskochen mit Methanol zeigten sie einen Schmp. von ca. 275° (Zers.).

$C_{24}H_{24}O_8N_8$ (552.5) Ber. C 52.17 H 4.38 N 20.28 Gef. C 52.26 H 4.68 N 19.43

1-Keto-5-acetoxy-5-äthynyl-dekalin (XIa): 1 g II wurde in 15 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 15 ccm Acetanhydrid versetzt und die Mischung 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad belassen. Die gelbliche Reaktionslösung wurde nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen. Der mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutralisierte sowie über Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. mit wenig Methanol und Petroläther zur Kristallisation gebracht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Methanol ergaben sich schließ-

lich beim langsamen Abkühlen und nach 1–2-tägigem Stehenlassen große farblose, „briefumschlagförmige“ Kristalle von teilweise 1 cm Kantenlänge. Schmp. 115°; Ausb. 986 mg (89% d.Th.).

$C_{14}H_{18}O_3$ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 71.82 H 7.85

1-Keto-5-chlor-5-äthynyl-dekalin (XIb): Eine Lösung von 1 g II in 30 cm Pyridin wurde in der gleichen Weise wie III mit Phosphoroxychlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Es resultierten 852 mg eines farblosen Öls aus einer bei 75° und 10^{-4} Torr vorgenommenen Hochvak.-Destillation; Ausb. 68% d.Theorie.

$C_{12}H_{15}OCl$ (210.7) Ber. C 68.40 H 7.18 Cl 16.84 Gef. C 71.91 H 7.47 Cl 12.85

Ketal des 1-Keto-5-oxy-5-äthynyl-dekalin (XIIa): 1 g II wurde in 25 cm absol. Benzol gelöst. Die Lösung wurde mit 25 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 0.5 g Äthylenglykol versetzt und 6 Stdn. mit Wasserabscheider am Rückflußkühler erhitzt. Die schwach gefärbte Reaktionslösung wurde nach dem Erkalten mit 25 cm Äther verdünnt, mit gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesätt. wäßriger Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Filtration der äther. Lösung des Rückstandes über Aluminiumoxyd fielen beim Einengen des Eluats feine farblose Nadeln aus. Weiteres kristallines Ketal XIIa konnte durch Zusatz von Petroläther zur äther. Lösung gewonnen werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhielt man lange farblose Nadeln vom Schmp. 124.5–125°; Ausb. 1.170 g (95% d.Th.).

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.19 H 8.57

Ketal des 1-Keto-5-oxy-5-äthynyl-9-methyl-dekalin (XIIb): 1 g VII wurde den gleichen ketalisierenden Reaktionsbedingungen wie II unterworfen. XIIb fiel in Form farbloser Nadelbüschel an. Schmp. 87–88°; Ausb. 1.156 g (95% d.Th.).

$C_{15}H_{22}O_3$ (250.3) Ber. C 71.96 H 8.86 Gef. C 71.95 H 8.81

Ketal des 1-Keto-5-äthynyl- $\Delta^{5,10}$ -oktalin (XIIIa): 1 g XIIa wurde in 25 cm 2.4.6-Kollidin gelöst, mit 5 cm Phosphoroxychlorid versetzt und 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad belassen. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf zerstoßenes Eis gegossen, mit 5-proz. Schwefelsäure schwach angesäuert und mehrere Male mit Benzol extrahiert. Der benzolische Auszug wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration über Aluminiumoxyd restlos i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Aus 830 mg Rohöl ergaben sich nach Kugelrohrdestillation bei 80° i.Hochvak. bei 10^{-3} Torr 520 mg eines farblosen, luftempfindlichen Öls, das bislang noch nicht kristallin erhalten werden konnte; Ausb. 71% d. Theorie.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 75.14 H 8.29

UV-Spektrum: λ_{max} 227.5 m μ , ϵ 8620 cm $^{-1}$

1-Keto-5-äthynyl- $\Delta^{5,10}$ -oktalin (XIVa): 1 g XIIIa wurde in äthanolischer Lösung nach Zusatz von 5 Tropfen 5-proz. Schwefelsäure 15 Min. im Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mehrere Male ausgeäthert. Nach dem Neutralwaschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser resultierte ein Öl, das i.Hochvak. destilliert wurde. Das bei 63–68° und 10^{-3} Torr übergehende kristalline, farblose Öl war sauerstoffempfindlich, so daß alle Operationen mit diesen ungesättigten Acetylenverbindungen (XIIIa und XIVa) unter reinstem Stickstoff ausgeführt wurden.

$C_{12}H_{14}O$ (218.3) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 80.09 H 8.14

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von XIVa: Eine äthanol. Lösung des Ketals XIIIa wurde mit der üblichen (phosphorsauren) Hydrazin-Lösung versetzt und 10 Min. im Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt.

Orangerote Schuppen; Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 215 bis 218° (Zers.); bei 215° ins Bad eingesetzt Schmp. 220–222° (Zers.).

$C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354.4) Ber. C 61.01 H 5.12 N 15.81 Gef. C 60.58 H 5.12 N 15.92

Kondensation von XIIa mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) zum Diol XVa: 1 g XIIa wurde in 40 cm absol. Äther gelöst und tropfenweise aus einer Schellbach-Bürette mit 15 cm Methylithium-Lösung (entspr. 60 mg Li) versetzt. Unter Trübung

der Reaktionslösung setzte eine stürmische Methanentwicklung ein. Zu der Reaktionsmischung wurde nach halbstdg. Sieden am Rückflußkühler eine Lösung von 0.5 g 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in 25 cm absol. Äther langsam hinzutropfen gelassen. Nach dreistdg. Erwärmen unter Rückfluß wurde die gelb gefärbte, äther. Reaktionslösung mit kalter, konz. wäßriger Ammoniumchloridlösung zersetzt, die wäßr. Phase abgetrennt und diese mehrere Male ausgeäthert. Nach Filtration der vereinigten, getrockneten und eingengten Ätherauszüge über Aluminiumoxyd ergaben sich 1.32 g eines Öls, das i. Hochvak. bei 10^{-3} Torr wie folgt destilliert wurde:

ab 50° farbl. Beschlag: Spuren von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)
 60– 80° krist. Destillat: 210 mg Ketal XIIa
 120– 40° gelbliches Öl: 805 mg Diol XVa.

Dieses Roh-Diol wurde einer nochmaligen Hochvak.-Destillation unterworfen. Es gab ein klares, fast farbloses Glas; Ausb. 790 mg (69% d.Th., bez. auf 1 g eingesetztes Ketal XIIa minus 210 mg zurückgewonnenes Ketal XIIa); Sdp. 10^{-3} 135–138 $^{\circ}$.

$C_{21}H_{32}O_4$ (348.5) Ber. C 72.38 H 9.26 Gef. C 72.10 H 9.10

Kondensation von XIIb mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) zum Diol XVb: Die Umsetzung von XIIb mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) zum Diol XVb erfolgte in Analogie zu XVa. Aus der Kugelrohrdestillation i. Hochvak. bei 10^{-3} Torr und 150° ergaben sich 836 mg eines gelblichen Öls, das nach abermaliger Hochvak.-Destillation mit 827 mg als fast farbloses Glas anfiel. Ausb. 71% d.Th. (bez. auf 1 g eingesetztes XIIb minus 290 mg zurückgewonnenes XIIb); Sdp. 10^{-3} 143–148 $^{\circ}$.

$C_{22}H_{34}O_4$ (362.5) Ber. C 72.89 H 9.45 Gef. C 73.28 H 9.46

Wasserabspaltung aus XVa zum Dien-in-eton XVIa: 500 mg XVa wurden mit 1.5 g Kaliumhydrogensulfat (bei 400° entwässert) im Porzellanmörser gut miteinander verrieben, und das Gemisch einer Kugelrohrdestillation i. Hochvak. bei 10^{-3} Torr unterworfen. Ab 130° gingen 390 mg eines gelben Öls über, die in einem Petroläther-Benzol-Gemisch (10:1) gelöst und über Aluminiumoxyd filtriert wurden.

1. Fraktion (mit Petroläther-Benzol 1:1): 155 mg farbloses Öl XVIa, das durch abermalige Hochvak.-Destillation bei 10^{-4} Torr und 125–128 $^{\circ}$ gereinigt wurde; Ausb. 40% d.Theorie.

$C_{19}H_{24}O$ (268.4) Ber. C 85.03 H 9.01 Gef. C 83.98 H 8.93

UV-Spektrum: λ_{\max} 256 m μ , ϵ 13550 cm $^{-1}$ (Haltepunkt); λ_{\max} 265 m μ , ϵ 14500 cm $^{-1}$;
 λ_{\max} 276 m μ , ϵ 10750 cm $^{-1}$ (Haltepunkt)

2. Fraktion (mit Benzol): 182 mg gelblichgrünes Öl.

UV-Spektrum: λ_{\max} 255 m μ , 300 m μ , 375 m μ ; λ_{\min} 230 m μ , 290 m μ , 320 m μ

In diesem wie auch in dem folgenden Wasserabspaltungsansatz wurden sämtliche Operationen unter reinstem Stickstoff ausgeführt, da beide Substanzen (XVIa und XVIb) mit ihren jeweiligen Hydrazonen) an der Luft merklich an Gewicht zunahmen (Analyseeneinwaage!).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XVIa: Dunkelrote Kristalle; Schmp. nach mehrmaligem Auskochen mit Äthanol 171–174 $^{\circ}$ (Zers.).

$C_{25}H_{28}O_4N_4$ (448.5) Ber. C 66.94 H 6.29 N 12.49 Gef. C 66.74 H 6.28 N 12.89

Wasserabspaltung aus XVb zum Dien-in-eton XVIb: Nach vorstehender Methode mit Kaliumhydrogensulfat konnten bei Einsatz von 550 mg XVb durch Hochvak.-Destillation bei 10^{-3} Torr und 140° 425 mg eines gelbgrünen Öls gewonnen werden. Nach Filtration über Aluminiumoxyd wurden aus der 1. Fraktion (Petroläther/Benzol 1:1) 210 mg öliges XVIb erhalten, das nochmals i. Hochvak. destilliert wurde. Sdp. 10^{-3} 133–136 $^{\circ}$; Ausb. 42% d.Theorie.

$C_{20}H_{26}O$ (282.4) Ber. C 85.06 H 9.28 Gef. C 83.75 H 8.98

UV-Spektrum: λ_{\max} 256 m μ , ϵ 14600 cm $^{-1}$ (Haltepunkt); λ_{\max} 266 m μ , ϵ 16950 cm $^{-1}$;
 λ_{\max} 276 m μ , ϵ 12800 cm $^{-1}$ (Haltepunkt)

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XVIb: Orangerote Schuppen; Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 200–205 $^{\circ}$ (Zers.).

$C_{28}H_{30}O_4N_4$ (462.5) Ber. C 67.50 H 6.54 N 12.11 Gef. C 66.78 H 6.51 N 12.81