

30 Min. eintropfen: eine Lösung von 5.0 g (0.03 Mol) *IV* in 50 ccm trockenem Äther und 26 ccm 1.24 *m* (0.03 Mol) äther.  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung. Man rührte noch 1 Stde., gab wasserhaltigen Äther tropfenweise zu und erwärmte auf Raumtemperatur. Alsdann wurde eine wäbr. Lösung von 5 g Weinsäure zugefügt, alkalisch gemacht, mit Kaliumcarbonat gesättigt, ausgeäthert, über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 127–132°. Ausb. 2.9 g (71 % d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$  (127.1) Ber. C 56.68 H 7.14 N 11.02 Gef. C 56.60 H 7.30 N 11.35

Das Phenylurethan war mit dem unter 6. beschriebenen identisch.

10. *4-Methyl-5-[\beta-hydroxy-äthyl]-N-[(4-amino-2-methyl-pyrimidyl-(5))-methyl]-oxazoliumbromid-hydrobromid (VIII)*: Aus einer in einem Exsikkator befindlichen Lösung von 1.2 g (0.004 Mol) *VII* und 1.6 g (0.01 Mol) *VI* in 32 ccm Methanol saugte man mit der Ölpumpe das Methanol ab. Begannen sich auf der Lösung Blasen zu bilden, so wurde die Verbindung zur Pumpe geschlossen und nach Beruhigung der Flüssigkeit wieder geöffnet. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand 48 Stdn. i. Vak. belassen. Man löste in Methanol und versetzte mit Aceton. Das Kupplungsprodukt fiel in farblosen Nadeln. Schmp. 189°. Ausb. 1.1 g (63 % d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$  (410.1) Ber. C 35.14 H 4.43 N 13.66 Gef. C 35.32 H 4.47 N 13.76

## HERBERT KOCH und WOLFGANG HAAF

### Carbonsäuren aus 8-Methylol-hydrindan und 9-Methylol-dekalin

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

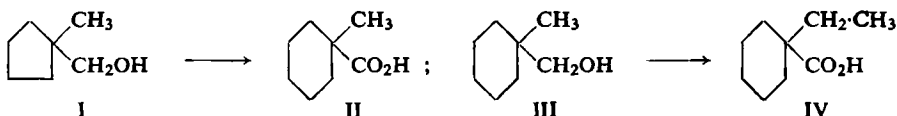
(Eingegangen am 21. November 1960)

Die bicyclischen Alkohole vom Typ des Neopentylalkohols, 8-Methylol-hydrindan und 9-Methylol-dekalin, lieferten bei Carboxylierung nach der Ameisensäuremethode unter Umlagerung tertiäre Carbonsäuren. Aus *cis*-8-Methylol-hydrindan bildete sich vorwiegend unter Erweiterung des 5-Ringes ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Dekalin-carbonsäure-(9). Das *cis*-9-Methylol-dekalin reagierte teilweise ebenfalls unter Ringerweiterung zur Bicyclo-[5.4.0]-undecan-carbonsäure-(1); zum größeren Teil blieb das Dekalingerüst jedoch erhalten, es entstanden 1-Methyl-dekalin-carbonsäure-(1) und 2-Methyl-dekalin-carbonsäure-(2).

Die Umlagerung, die bei der Carboxylierung primärer Alkohole vom Typ des Neopentylalkohols mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure zu tertiären Carbonsäuren führt<sup>1)</sup>, kann bei monocyclischen Alkoholen dieses Typs in Abhängigkeit von der Ringgröße des Ausgangsalkohols entweder als Ringerweiterung oder als Verlängerung der Alkylseitenkette zutage treten.

Aus 1-Methyl-1-methylol-cyclopentan (I) entsteht z. B. unter Ringerweiterung ausschließliche 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (II), aus 1-Methyl-1-methylol-cyclohexan (III) dagegen unter Verlängerung der Alkylseitenkette bei Erhaltung des Sechsrings einheitliche 1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (IV).

<sup>1)</sup> H. KOCH und W. HAAF, Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 [1958]; Angew. Chem. **70**, 311 [1958].



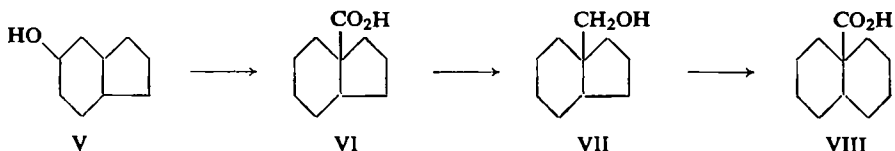
Die vorliegende Untersuchung gilt dem Verhalten zweier bicyclischer Alkohole vom Neopentyltyp, die keine Alkylseitenkette enthalten, nämlich 8-Methylol-hydrindan (VII) und 9-Methylol-dekalin (XVIII).

Bei einigen, mit diesen beiden Alkoholen durchgeführten Reaktionen wurden bereits früher Ringerweiterungen beobachtet. So erhielten R. L. KRONENTHAL und E. T. BECKER<sup>2)</sup> beim Behandeln von 8-Methylol-hydrindan mit Thionylchlorid und anschließenden Erhitzen ein Gemisch von isomeren Oktalinen. W. G. DAUBEN und J. B. ROGAN<sup>3)</sup> fanden bei der Acetolyse des Tosylats des 9-Methylol-dekalins ein Gemisch isomerer Bicyclo-[5.4.0]-undecene.

Die beiden Alkohole sind neuerdings auf dem Wege über unsere Carbonsäuresynthese mit nachfolgender Hydrierung der Säuren leicht darstellbar. So erhielten wir aus Hydrindanol-(5) (V) nach der Ameisensäuremethode in guter Ausbeute die *cis*-Hydrindan-carbonsäure-(8) (VI) und aus dieser durch Reduktion mit Lithiumalanat das *cis*-8-Methylol-hydrindan (VII). Analog wurde *cis*-9-Methylol-dekalin (XVIII) durch Reduktion der *cis*-Dekalin-carbonsäure-(9) gewonnen, über deren einfache Darstellung durch Carboxylierung von Dekalol-(2) wir schon berichteten<sup>4)</sup>.

Die Umsetzung von VII nach der Ameisensäuremethode lieferte in 68-proz. Ausbeute ein Carbonsäuregemisch, das nach dem IR-Spektrum<sup>\*)</sup> zu 60% aus *cis*- und zu 15% aus *trans*-Dekalin-carbonsäure-(9) (VIII) bestand. Das Spektrum ließ ferner erkennen, daß daneben auch noch methylgruppenhaltige C<sub>11</sub>-Säuren, offenbar Methyl-hydrindan-carbonsäuren, entstanden waren.

Das 5,6-Ringsystem des 8-Methylol-hydrindans geht demnach unter den Bedingungen der Ameisensäuremethode überwiegend in das 6,6-Ringsystem des Dekalins über.



Beim 9-Methylol-dekalin (XVIII) verlief die Carboxylierung nach der Ameisensäuremethode mit einer Ausbeute von 90% d. Th. Das zähflüssige Produkt, dessen Säurezahl der zu erwartenden C<sub>12</sub>-Carbonsäure entsprach, stellte ein Gemisch dar, das sich auch in Form der Methylester durch Feinfraktionierung nicht in einheitliche Komponenten zerlegen ließ.

Da wir uns hauptsächlich für die bei dieser Umsetzung eintretenden Gerüstisomerisierungen interessierten, verzichteten wir auf die Isolierung der einzelnen Säuren und überführten das Gemisch auf dem Wege über die Alkohole und deren Tosylate in die

<sup>\*)</sup> Herrn Dr. E. HOFFMANN, unter dessen Leitung die Infrarot- und Kernresonanz-Spektren gemessen wurden, möchten wir für seine wertvolle Hilfe danken.

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **79**, 1095 [1957].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **79**, 5002 [1957].

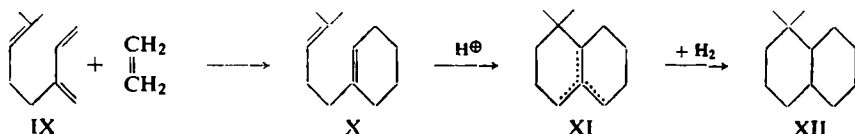
<sup>4)</sup> H. KOCH und W. HAAF, Angew. Chem. **70**, 311 [1958].

gesättigten Kohlenwasserstoffe gleicher C-Zahl. Dadurch verringerte sich gleichzeitig auch die Zahl der möglichen Raumisomeren.

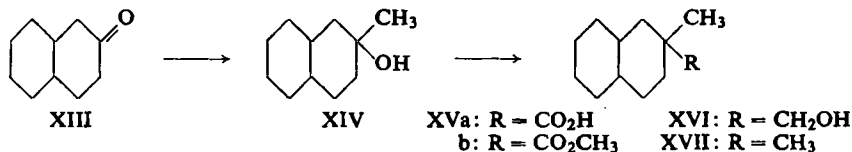
Die Feinfraktionierung des erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches lieferte zu etwa gleichen Teilen drei Fraktionen, von denen die beiden ersten (A und B) einheitliche Verbindungen darstellten, während die letzte (C) mehrere Komponenten enthielt.

Die Fraktionen A und B ließen im IR-Spektrum keine isolierten  $\text{CH}_3$ -Gruppen erkennen, zeigten jedoch die für Isopropylgruppen charakteristischen Banden. Es mußte sich demnach um geminale Dimethyl-dekalin handeln. Dies wurde durch Vergleich mit den von uns als Modellsubstanzen hergestellten 1.1- bzw. 2.2-Dimethyl-dekalinen bestätigt.

Zur Darstellung des bereits von A. MONDON<sup>5)</sup> auf einem anderen Weg erhaltenen 1.1-Dimethyl-dekalins (XII) stellten wir aus Myrcen (IX) und Äthylen das Dienaddukt (X) dar, das wir mittels Bortrifluorid-ätherats nach G. STORK und A. W. BURGSTALLER<sup>6)</sup> zum 1.1-Dimethyl-oktalin (XI) cyclisierten. Dieses ergab bei der Hydrierung das entsprechende Dekalin (XII). Die Feinfraktionierung führte zu 2 Isomeren mit ca. 4° Siededifferenz, die beide Isopropylgruppierungen im Spektrum erkennen ließen und bei denen es sich offensichtlich um die *cis*- bzw. *trans*-Form handelte. Das in größerer Menge gebildete Isomere war mit Substanz B identisch, während das andere, wie ein Vergleich der IR-Aufnahme ergab, in geringen Mengen in der Fraktion C enthalten war:



Das 2.2-Dimethyl-dekalin (XVII) gewannen wir auf folgendem Wege: Dekalon-(2) (XIII) wurde mit Methyl-magnesiumbromid in das 2-Methyl-dekalol-(2) (XIV) übergeführt. Dieses lieferte bei der Carboxylierung nach der Ameisensäuremethode ein  $\text{C}_{12}$ -Carbonsäuregemisch (XV a), das zu 83% einheitlich war, wie eine Feinfraktionierung der daraus hergestellten Methylester ergab. Der aus der Hauptfraktion (XV b) mittels Lithiumalanats hergestellte Alkohol (XVI) wurde über das Tosylat in den  $\text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoff übergeführt, der im IR-Spektrum nur Isopropylgruppierung zeigte und mit Substanz A identisch war.



Die bei der Feinfraktionierung der  $\text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffe erhaltene dritte Fraktion (C) bestand, wie eine gaschromatographische Analyse \*) zeigte, aus 4 Komponenten.

\*) Wir danken Herrn Dr. G. SCHOMBURG für die unter seiner Leitung durchgeführten gaschromatographischen Analysen.

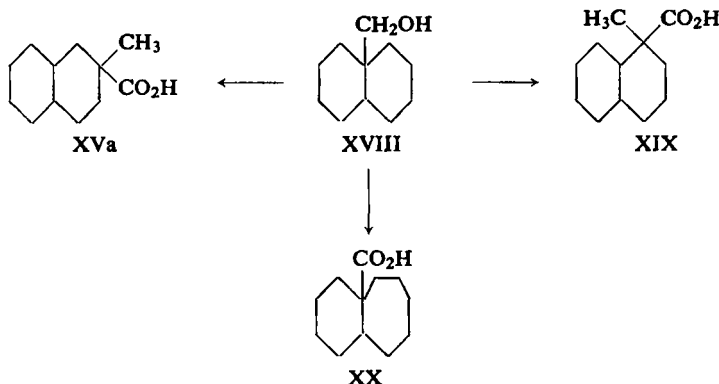
<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 577, 181 [1952].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 5068 [1955].

Davon konnte, wie bereits erwähnt, eine als das höhersiedende Isomere des 1.1-Dimethyl-dekalins identifiziert werden. Durch nochmalige Feinfraktionierung gelang es, eine weitere Substanz aus dem Gemisch zu isolieren. Diese ließ im IR-Spektrum isolierte Methylgruppen — dagegen keine Isopropylgruppierung — erkennen. Die Auswertung des Kernresonanzspektrums ergab ein Verhältnis der Methylwasserstoffe zu den übrigen von etwa 1:6; dies stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 3:19 (gleich 1:6.33) für ein Methyl-bicyclo-[5.4.0]-undecan überein.

Die dem Gemisch der tertiären C<sub>12</sub>-Carbonsäuren entsprechenden Kohlenwasserstoffe setzten sich somit im wesentlichen aus 2.2-Dimethyl-dekalin (ca. 35 Vol%), 1.1-Dimethyl-dekalin (ca. 30 Vol%) und 1-Methyl-bicyclo-[5.4.0]-undecan (ca. 17 Vol%) zusammen.

Bei der Umsetzung von *cis*-9-Methylol-dekalin nach der Ameisensäuremethode waren demnach als Hauptprodukte 2-Methyl-dekalin-carbonsäure-(2) (XVa) und 1-Methyl-dekalin-carbonsäure-(1) (XIX) entstanden, daneben in geringerer Menge auch Bicyclo-[5.4.0]-undecan-carbonsäure-(1) (XX).



Die Ringerweiterung hat also hier unter den angewandten Versuchsbedingungen nur eine untergeordnete Rolle gespielt. Zum weitaus größeren Teil ist das 6,6-Ringsystem des Dekalins erhalten geblieben, wobei sich das zuerst entstandene „Neopentyl“-carbonium-Ion zum 1- bzw. 2-Methyl-dekalin-carbonium-Ion isomerisiert hat. Die Anlagerung des Kohlenoxyds ist dann in der 1- bzw. 2-Stellung erfolgt, woraus hervorgeht, daß diese gegenüber der ebenfalls tertiären 9-Stellung stark bevorzugt sind.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Hydrindanol-(5)* (V): 46 g (0.37 Mol) *Indanol-(5)*, gelöst in 100 ccm Methanol, wurden bei 150° und ca. 150 at H<sub>2</sub> in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 42 g (81% d. Th.). Sdp.<sub>22</sub> 119–120°,  $n_D^{20}$  1.4973 (Lit.<sup>7)</sup>: Sdp.<sub>20</sub> 118°,  $n_D^{18}$  1.4987).

*cis*-Hydrindan-carbonsäure-(8) (VI): Ein Gemisch von 40 g (0.28 Mol) V mit 52 g 98-proz. Ameisensäure ließ man unter kräftigem Rühren im Verlauf von 2½ Stdn. bei 10–15° zu 340 g konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach ½stdg. Nachreaktion wurde auf Eis gegossen,

<sup>7)</sup> F. J. McQUILLIN und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1941, 586.

in Hexan aufgenommen, die Säure über ihr Kaliumsalz isoliert und i. Vak. destilliert. Ausb. 27 g (56% d. Th.). Sdp.<sub>18</sub> 161–164°,  $n_D^{20}$  1.4936 (Lit.<sup>2</sup>); Sdp.<sub>1-2</sub> 118–119°,  $n_D^{25}$  1.4885.

*Amid*: Schmp. 110–111° (aus Hexan).

*cis*-8-Methylol-hydrindan (VII): 6 g LiAlH<sub>4</sub> wurden mit 200 ccm Äther 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann ließ man 25 g (0.15 Mol) VI, gelöst in 100 ccm Äther, zutropfen und kochte 15 Stdn. unter Rückfluß. Der Ansatz wurde mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure zersetzt. Die äther. Lösung wurde mit verd. Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i. Vak. destilliert: Ausb. 19 g. Sdp.<sub>19</sub> 120–122°; Schmp. 37°.

*p*-Toluolsulfonat: Schmp. 37° (Lit.<sup>2</sup>); Schmp. der *cis*-Form: 37.5–38°.

*Carboxylierung von cis*-8-Methylol-hydrindan (VII): 152 g 99-proz. Schwefelsäure versetzte man bei 15–20° unter kräftigem Rühren langsam tropfenweise mit einer Lösung von 10 g (0.065 Mol) VII in 24 g 99-proz. Ameisensäure. Nach 30 Min. Nachreaktion wurde durch Aufgießen auf Eis zersetzt und die Säure über ihr Kaliumsalz isoliert. Durch Vakuumdestillation wurden 8 g (68% d. Th.) fester Säure erhalten, Sdp.<sub>19</sub> 172–178°.

Der Gehalt an *cis*- und *trans*-Dekalin-carbonsäure-(9) wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit den Spektren authent. Säuren zu 60 bzw. 15% bestimmt. Daneben waren im Spektrum noch Methylgruppen zu erkennen.

*cis*-9-Methylol-dekalin (XVIII): 182 g (1 Mol) *cis*-Dekalin-carbonsäure-(9), gelöst in 1200 ccm Äther, ließ man langsam unter Rühren einer Lösung von 60 g LiAlH<sub>4</sub> in 700 ccm Äther zutropfen. Nach 20stdg. Kochen wurde mit Methanol und dann mit verd. Salzsäure zersetzt und die äther. Lösung nach Waschen mit verd. KOH und Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingedampft. Die Vakuumdestillation ergab 166 g (99% d. Th.). Sdp.<sub>18.5</sub> 143–145.5°, Schmp. 59° (Lit.<sup>3</sup>); 59.4–60.2°.

Das *p*-Toluolsulfonat wurde nach DAUBEN und ROGAN<sup>3</sup>) dargestellt. Schmp. 79–80° (Lit.<sup>3</sup>): 78.5–79.6°.

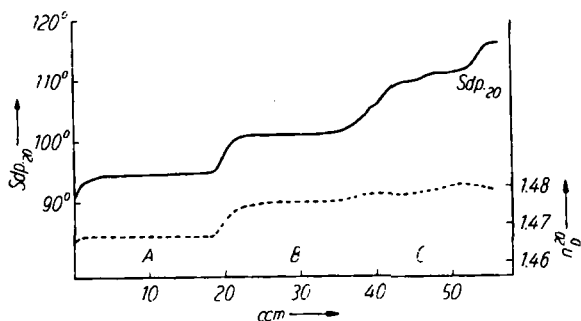
*Carboxylierung von cis*-9-Methylol-dekalin: In einem 4-l-Vierhalskolben wurden 1430 g (14.6 Mol) 99.5-proz. Schwefelsäure vorgelegt und in 2 Stdn. bei 15–23° unter kräftigem Rühren tropfenweise 225 g (4.9 Mol) konz. Ameisensäure und 205 g (1.22 Mol) *cis*-9-Methylol-dekalin zugefügt. (Der Alkohol wurde zuerst in der Ameisensäure gelöst; da sich die Lösung nach wenigen Minuten infolge Esterbildung entmischte, wurden die beiden Phasen nach 1stdg. Stehenlassen getrennt und aus zwei Tropftrichtern zugegeben.) Man ließ noch 1 Stde. nachreagieren, zersetzte den Ansatz mit Eis und arbeitete wie üblich auf. Neben 16 g Neutralprodukt erhielten wir 214 g (89.5% d. Th.) an zähflüssigen Carbonsäuren. Sdp.<sub>15</sub> 180–183°,  $n_D^{20}$  1.4959, Säurezahl 281, für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> ber. 286.

*Reduktion der C<sub>12</sub>-Carbonsäuren aus 9-Methylol-dekalin zu den Alkoholen*: Einer Lösung von 60 g LiAlH<sub>4</sub> in 1.4 l absol. Äther ließ man 163 g (0.83 Mol) C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, gelöst in 350 ccm Äther, unter Rühren zutropfen, hielt anschließend noch 24 Stdn. im Sieden und zersetzte dann mit Methanol, Wasser und Salzsäure. Die äther. Lösung des Alkohols wurde mit verd. Kalilauge gewaschen und nach dem Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 142 g (94% d. Th.) an Alkohol, Sdp.<sub>15</sub> 142–151°,  $n_D^{20}$  1.5003.

*p*-Toluolsulfonat des Alkoholgemisches: Entsprechend der Arbeitsweise von KRONENTHAL und BECKER<sup>2</sup>) wurden 82 g (0.45 Mol) des Alkoholgemisches in 300 ccm Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und portionsweise mit 105 g (0.55 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung farbloser Nadeln. Nach 45stdg. Belassen bei Raumtemperatur wurde in 1 kg Eiswasser gegossen, zweimal mit je 200 ccm Hexan extrahiert, die Hexanlösung zweimal mit je 100 ccm 5-proz. Ammoniak und dann dreimal mit je 100 ccm 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen mit Wasser wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet und anschließend das Hexan im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Es verblieben 147 g (98% d. Th.) eines zähflüssigen Rückstandes (Gemisch der Tosylate).

*C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe aus den Tosylaten:* 147 g (0,437 Mol) Tosylat in 700 ccm Äther wurden portionsweise mit 26 g LiAlH<sub>4</sub> versetzt. Nach 70stdg. Kochen zersetzen wir durch vorsichtige Zugabe von Methanol, Wasser und schließlich 5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die äther. Phase wurde abgetrennt und die wäßrige zweimal mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen wurden anschließend noch dreimal mit je 60 ccm 10-proz. NaOH, einmal mit 20-proz. Salzsäure und schließlich mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über CaCl<sub>2</sub> destillierten wir den Äther ab und nahmen den Rückstand in 200 ccm n-Hexan auf. Die Hexanlösung wurde insgesamt sechsmal mit je 20 ccm konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt; zum Schluß blieb die Schwefelsäure farblos. Danach wurde mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Hexan abdestilliert. Der Rückstand (52 g = 59 ccm) wurde i. Vak. am 1-m-Drehband feinfraktioniert (s. Destillationskurve). Von einigen Fraktionen wurden IR-Spektren aufgenommen. Ausbeute an Kohlenwasserstoffen: 72% d. Th., bezogen auf Tosylat.



Destillationskurve der aus den C<sub>12</sub>-Carbonsäuren (aus 9-Methylol-dekalin) erhaltenen Kohlenwasserstoffe

*Frakt. A* war einheitlich, Sdp.<sub>20</sub> 94,8°,  $n_D^{20}$  1.4670.

*Frakt. B* war einheitlich, Sdp.<sub>20</sub> 101,3°,  $n_D^{20}$  1.4760. A und B zeigten im IR-Spektrum Isopropylgruppierung.

*Frakt. C* war laut gaschromatographischer Analyse ein Gemisch aus 4 Komponenten, Sdp.<sub>20</sub> 105–116°,  $n_D^{20}$  1.4777–1.4805. Das IR-Spektrum ließ die Anwesenheit des höher siedenden Isomeren des 1.1-Dimethyl-dekalins erkennen. Nochmalige Feinfraktionierung ergab eine Substanz, Sdp.<sub>20</sub> 111,0°,  $n_D^{20}$  1.4803, die im IR-Spektrum eine Methylgruppe erkennen ließ. Das Protonenresonanzspektrum dieser Verbindung zeigte ein Verhältnis der Methylprotonen zu den übrigen von 1:6. Dieser Wert stimmt gut mit dem für 1-Methyl-bicyclo-[5.4.0]-undecan errechneten überein.

#### 1.1-Dimethyl-dekalin (XII)

a) *2-Methyl-5-[\Delta^1-cyclohexenyl]-\Delta^2-penten (X)*: In einen 0.5-l-V4A-Autoklaven wurden 68 g (0,5 Mol) Myrcen und 0,25 g Phenyl- $\beta$ -naphthylamin als Inhibitor eingefüllt. Nach dem Schließen wurde der Autoklav evakuiert, mit 121 g Äthylen beschickt und unter Schütteln auf 200° aufgeheizt. Dabei stieg der Druck auf maximal 155 at. Nach 15 Std. bei dieser Temperatur wurde abgekühlt, das überschüssige Äthylen abgelassen und das Produkt (78,5 g) i. Vak. destilliert. Ausb. 58 g Destillat, Sdp.<sub>11</sub> 68–135°, neben 19,5 g Rückstand. Das Destillat wurde erneut bei 11 Torr destilliert und lieferte neben 8 g Vorlauf 46,5 g einer Hauptfraktion

(Sdp.<sub>11</sub> 87—95.5°,  $n_D^{20}$  1.4798,  $d_4^{20}$  0.848), von der die überwiegende Menge zwischen 91 und 93° übergang. Ausb. 57% d. Th., bezogen auf Myrcen.

b) *1.1-Dimethyl-oktalin (XI)*: Nach der Technik von STORK und BURGSTAHLER<sup>6)</sup> ließ man eine Lösung von 40 g Borfluorid-ätherat in 300 ccm Benzol unter kräftigem Rühren eine Mischung von 40 g *Dienaddukt X* in 50 ccm Benzol bei Raumtemperatur in 20 Min. zutropfen. Anschließend wurde noch 1/2 Stde. bei 50° gerührt und das hellbraune Produkt dann in ca. 1 kg Eiswasser gegossen. Die fast farblose obere Phase wurde abgetrennt, je einmal mit 100 ccm Wasser und 100 ccm 2 *n* KOH sowie dreimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destillierte man das Benzol ab. Der Rückstand (39 g) lieferte bei der Vakuumdestillation 37 g, Sdp.<sub>10</sub> 86—88°,  $n_D^{20}$  1.4952,  $d_4^{20}$  0.905. Das IR-Spektrum ließ Isopropylgruppierung und dreifach substituierte Doppelbindung erkennen.

c) *1.1-Dimethyl-dekalin (XII) (cis und trans)*: Eine Mischung von 31 g *XI* und 50 ccm Hexan wurde zusammen mit 3 g reduziertem Kobalt/Thorium-Katalysator (Ruhrchemie) in einen 200-ccm-Autoklaven eingefüllt und unter Schütteln bei 140 at Wasserstoffdruck und ca. 150° hydriert. Nach 12 Stdn. wurde die Hexanlösung aus dem gekühlten Autoklaven ausgefüllt und filtriert. Nach dem Abdampfen des Hexans gingen i. Vak. über: 28.5 g, Sdp.<sub>10</sub> 84—86°,  $n_D^{20}$  1.4779 (Lit.<sup>5)</sup>: Sdp.<sub>13</sub> 92°,  $n_D^{20}$  1.4753).

Die anschließende Feinfraktionierung am 1-m-Drehband ergab zwei Substanzen:

a) Sdp.<sub>20</sub> 101.5°,  $n_D^{20}$  1.4760; 20 ccm = 66 Vol%, identisch mit Frakt. B.

b) Sdp.<sub>20</sub> 105.5°,  $n_D^{20}$  1.4821; 10 ccm = 33 Vol%, als Bestandteil der Frakt. C nachgewiesen. Die IR-Spektren beider zeigten Isopropylgruppierung.

### 2.2-Dimethyl-dekalin (XVII)

a) *2-Methyl-dekalol-(2) (XIV)*: In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer wurden 31.5 g (1.3 Mol) Mg-Späne in 0.6 l Äther durch Einleiten von Methylbromid in *Methylmagnesiumbromid* übergeführt. Dazu ließ man in 40 Min. unter Rühren 165 g (1.08 Mol) *Dekalon-(2)*, gelöst in 100 ccm Äther, zutropfen (*Dekalon-(2)* war durch Oxydation von techn. *Dekalol-(2)* mit Chromsäure/Eisessig erhalten worden).

Nach 3 stdg. Nachreaktion wurde mit Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknete äther. Lösung des Alkohols wurde eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 169 g, Sdp.<sub>10</sub> 108.5—115°,  $n_D^{20}$  1.4944. Das Produkt wurde nach einigen Tagen halbfest.

b) *Carboxylierung von 2-Methyl-dekalol-(2)*: Wie bei der Carboxylierung von 9-Methylol-dekalin wurden 60 g (0.36 Mol) *XIV*, 67 g (1.44 Mol) konz. *Ameisensäure* und 424 g (4.32 Mol) 100-proz. Schwefelsäure bei 8—14° umgesetzt. Man ließ 20 Min. nachreagieren. Ausb. 37 g (53% d. Th.) zähflüssige *Säure XVa*. Sdp.<sub>11</sub> 166—177°.

c) *Methylester XVb*: 37 g (0.19 Mol) *Säure XVa* wurden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt. Die daraus mittels Methanols hergestellten Methylester (Isomerenmischung, 36 g) wurden anschließend am 1-m-Drehband feinfraktioniert. Dabei gingen 29 ccm = 83 Vol% einheitlich bei 131°/20 Torr über ( $n_D^{20}$  1.4720). Daneben erhielten wir noch etwa 15 Vol% höhersiedender Methylester, Sdp.<sub>20</sub> 139—141°,  $n_D^{20}$  1.4790.

d) *2-Methyl-2-methylol-dekalin (XVI)*: Eine Lösung von 6 g LiAlH<sub>4</sub> in 90 ccm Äther wurde mit 21 g (0.1 Mol) *Methylester XVb* (Hauptfraktion) in 50 ccm Äther tropfenweise versetzt. Anschließend wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann zuerst mit Methanol und anschließend mit verd. Salzsäure zersetzt. Aus der äther. Lösung wurden nach Waschen mit 5 *n* KOH und Wasser, Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Einengen i. Vak. 17.9 g Alkohol erhalten, der kristallin erstarrte. Schmp. 55—62°.

Daraus wurde nach KRONENTHAL und BECKER<sup>2)</sup> mit 100 ccm Pyridin und 25 g (0.13 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid das *Tosylat* dargestellt. Wir erhielten 31.7 g, Schmp. 69—71° (aus Hexan).

e) 2,2-Dimethyl-dekalin (XVII): 10 g (0.24 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ccm Äther wurden mit einer Lösung von 31.7 g (0.094 Mol) *Tosylat* in 100 ccm Äther 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Zersetzen, Auswaschen der äther. Phase mit Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser wurde der Äther abdestilliert. Den Rückstand nahmen wir in Hexan auf und schüttelten viermal mit konz. Schwefelsäure und einmal mit Wasser aus. Durch Vakuumdestillation wurden erhalten: 12.0 g,  $\text{Sdp.}_{11}$  79–82°,  $n_D^{20}$  1.4679.

Bei Feinfraktionierung am 1-m-Drehband ging der *Kohlenwasserstoff XVII* bei 94.9°/20 Torr über;  $n_D^{20}$  1.4670, identisch mit Produkt A.

RICHARD KUHN, HERMANN JOSEF HAAS und  
ANNEMARIE SEELIGER

### Hydrierende Spaltung Schiffischer Basen aus Aminozuckern und aromatischen Aldehyden

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 21. November 1960)

Schiffsche Basen aus Glucosamin und aromatischen Aldehyden werden durch Hydrierung mit  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$  in äthanolischer oder wäßriger Suspension in Glucosamin und Derivate des Toluols bzw. Methyl-naphthalins gespalten. Die Hydrierung der Schiffischen Base aus Lactosamin und 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) in wäßrigem Dimethylformamid führte zu 1-Methyl-naphthalin und analysenreinem Lactosamin-hydrochlorid.

Schiffsche Basen, die man aus Aminozuckern mit aromatischen Aldehyden erhält, sind für die Abscheidung und Identifizierung von Aminozuckern und ihrer Derivate mit freier Aminogruppe geeignet.

J. C. IRVINE und J. C. EARL<sup>1)</sup> erhielten *N*-Salicyliden-D-glucosamin aus D-Glucosaminhydrochlorid mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat. Seither ist eine große Anzahl analoger Substanzen dargestellt worden: mit Anisaldehyd<sup>2)</sup>, mit 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd<sup>3)</sup>, mit *p*-Nitro-benzaldehyd<sup>4)</sup> und Zimtaldehyd<sup>4)</sup>. Z. E. JOLLES und W. T. J. MORGAN<sup>5)</sup> haben die Kondensation von D-Glucosamin und D-Galaktosamin mit 10 verschiedenen aromatischen Aldehyden untersucht. 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) eignet sich am besten zur Isolierung von 10 bis 20 mg dieser Aminozucker aus Gemischen. R. MARBET und A. WINTERSTEIN<sup>6)</sup> haben D-Galaktosamin (aus  $\beta$ -Heparin) als *N*-[*p*-Methoxy-benzyliden]-D-galaktosamin charakterisiert. D-Glucosamin (aus Hyaluronsäure) ist als *N*-[2-Hydroxy-

1) J. chem. Soc. [London] 121, 2370, 2376 [1922].

2) M. BERGMANN und L. ZERVAS, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 975 [1931].

3) A. NEUBERGER, Biochem. J. 32, 1447 [1938].

4) W. T. J. MORGAN, Helv. chim. Acta 21, 469 [1938].

5) Biochem. J. 34, 1183 [1940]. 6) Helv. chim. Acta 34, 2311 [1951].