

Anschließend wurde die Lösung im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt und bei Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Nadeln (70 mg) wurden dreimal aus Aceton-Benzin umkrystallisiert und zur Analyse 16 Stunden bei 85° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 235—237°.

$$[\alpha]_D^{24}; 23^\circ = +30,5^\circ; +32,1^\circ \quad (c = 0,604; 0,876 \text{ in Chloroform})$$

3,742 mg Subst. gaben 10,609 mg CO₂ und 3,058 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₂ O ₃	Ber. C 77,48	H 9,05%
	Gef. „ 77,37	„ 9,14%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

68. Über Steroide und Sexualhormone.

(127. Mitteilung¹⁾)

Herstellung des β -(cis-p-Oxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolids

von E. Hardegger, H. Heusser und F. Blank.

(12. II. 46.)

Die in der Überschrift genannte Verbindung (V) ist ein Stereoisomeres des vor kurzem beschriebenen²⁾ β -(trans-p-Oxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolids (II). Beide Verbindungen (II und V) wurden als Modelle für vergleichende Untersuchungen mit den Herzgiften der Digitalis-Strophanthus-Gruppe synthetisiert. Wie die letzteren, besitzen die Präparate (II und V) einen für die Wirksamkeit der natürlichen Herzgifte als notwendig erachteten α, β -ungesättigten, 5-gliedrigen Lacton-Ring, dessen β -C-Atom mit einem alicyclischen Ring verbunden ist. Das die freie Hydroxyl-Gruppe tragende C-Atom des alicyclischen Ringes ist in (II) und (V), wie das für die Herzgifte charakteristische *hydroxylierte* C-Atom 14, durch eine Kette von drei C-Atomen vom Lacton-Ring getrennt.

Von den Modellverbindungen (II und V) besitzt (V) mit cis-Stellung von Lacton-Ring und freier Oxy-Gruppe erhöhtes Interesse, da auch in den natürlichen Herzgiften die cis-Anordnung dieser beiden Substituenten als gesichert angesehen werden kann³⁾.

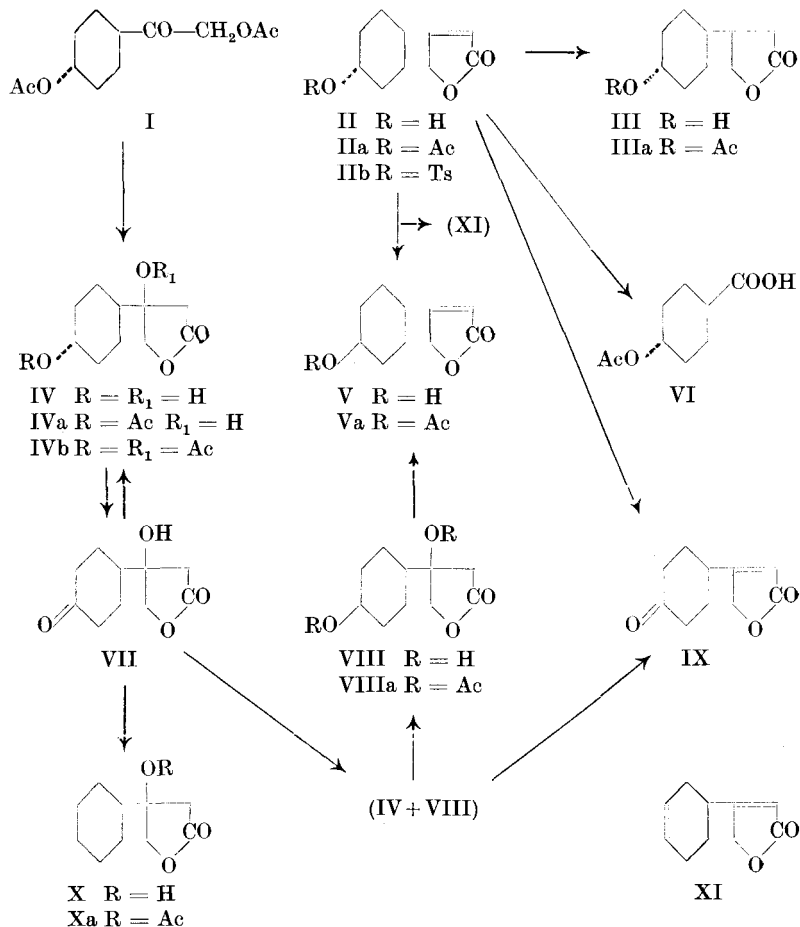
Die Herstellung des cis-Lactons (V) gelang, wie aus dem Formelschema ersichtlich ist, auf zwei voneinander unabhängigen Wegen aus (IV) bzw. (II). Die Umsetzung des Ketol-acetats (I) nach *Reformatski* führte zum β -substituierten β -Oxy-butyrolacton (IVa). Für

¹⁾ 126. Mitt. Helv. **29**, 473 (1946).

²⁾ E. Hardegger, Pl. A. Platner und F. Blank, Helv. **27**, 793 (1944).

³⁾ Vgl. z. B. W. A. Jacobs und E. L. Gustus, J. Biol. Chem. **74**, 811 (1927).

die katalytische Hydrierung des Keto-oxy-lactons (VII) zum cis-Dioxy-lacton (VIII) konnten keine befriedigenden Reaktionsbedingungen gefunden werden. Die cis-Verbindung (VIII) wurde neben trans-Dioxy-lacton (IV) stets in geringer Ausbeute erhalten. In den Hydrierungsprodukten war in grösseren Mengen Ausgangsmaterial (VII) und Cyclohexyl-oxy-butyrolacton (X) enthalten. Die Konstitution der Verbindung (X) ergab sich u. a. durch ihre Verschiedenheit von (III) sowie durch den positiven Ausfall des *Legal*-Tests mit (Xa)¹).



Die Umsetzung des Tosylesters (IIb) mit Natriumacetat in Eisessig wurde in Anlehnung an eine frühere Vorschrift²⁾ vorgenommen. Die dort²⁾ beschriebenen Beobachtungen bezüglich Ausbeute an

¹⁾ Ausser den Butenoliden vom Typus (II), (V), (IX), (XI) zeigen (I)!, (IVa), (IVb), (VIIIa), (Xa) einen positiven *Legal*-Test. In (III), (IV)!, (VII)!, (VIII)!, (X)!, ist der *Legal*-Test negativ. ²⁾ Pl. A. Plattner und A. Fürst, *Helv.* **26**, 2266 (1943).

Haupt-(Va) und Nebenprodukt (XI) und über die Reaktionsdauer treffen auch für den Tosylester (IIb) zu. Das cis-Acetoxy-butenolid (Va) ist in kaltem Wasser fast unlöslich, im Gegensatz zum leichtlöslichen cis-Oxy-butenolid (V).

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte verschiedener cis- und trans-Derivate.

	cis	trans
Diacetoxy-butyrolactone	(VIIIa) 143—145°	(IVb) 142—143°
Oxy-butenolide	(V) 65—67°	(II) 95—95,5°
Phenylcarbaminsäure-ester von	(V) 171—172°	(II) 180—181°
Acetoxy-butenolide	(Va) 66—67°	(IIa) 88—89°

Die Verbindungen (III), (IIIa) und (XI) wurden bisher nicht in kristallisierter Form erhalten. (XI) und (Va) besitzen ein fast identisches U.V.-Absorptionsspektrum ($\log \epsilon = 4,6$ bei $217 \text{ m}\mu$). Für die Doppelbindung in (XI) kommt daher nur die angegebene oder die dazu benachbarte Lage in Betracht.

Für die weiteren Umsetzungen sei auf den experimentellen Teil dieser Arbeit verwiesen. Die Ergebnisse der pharmakologischen Prüfung von (V) werden später bekanntgegeben.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

β -(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (IVa aus I).

5 g trans-p-Acetoxy-cyclohexyl-(acetoxy-methyl)-keton (I)²⁾ wurden, wie früher²⁾ beschrieben, mit 2,7 g Zinkflittern und 3,5 cm³ Bromessigester umgesetzt. Das mit 2-n. Salzsäure versetzte Reaktionsprodukt wurde in Essigester aufgenommen und mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem Eindampfen der getrockneten Lösung kristallisierte der Rückstand teilweise auf Zusatz von Methanol. Das Kristallinat bestand aus derben Nadeln, die zwischen 135—138° schmolzen. Zur Analyse wurde das Präparat aus Essigester-Benzin umkristallisiert und bei 60° 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Smp. 143—143,5°. Der *Legal*-Test war positiv.

3,764 mg Subst. gaben 8,181 mg CO₂ und 2,452 mg H₂O

C₁₂H₁₈O₅ Ber. C 59,49 H 7,49%
Gef. „ 59,32 „ 7,29%

β -(trans-p-Oxy-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (IV aus IVb).

100 mg β -(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)- β -acetoxy-butyrolacton (IVb)³⁾ wurden in 5 cm³ 8-proz. methanolischer Salzsäure gelöst und 16 Stunden bei Zimmertemperatur

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ E. Hardegger, Pl. A. Plattner und F. Blank, Helv. 27, 793 (1944). Die zur Herstellung von (I) benötigte trans-p-Oxy-hexahydro-benzoessäure wurde als Methylester nach R. H. Martin und R. Robinson, Soc. 1943, 497, aus p-Oxy-benzoessäure-methylester (Nipagin) durch kat. Hydrierung mit Pd-SrCO₃ in Essigester in über 90proz. Ausbeute hergestellt. Die Ausbeute an (VI) erhöhte sich auf 75%, wenn (VI) aus dem Acetylierungsgemisch durch Destillation (Sdp. ^{12 mm} 176—178°) isoliert wurde.

³⁾ E. Hardegger, Pl. A. Plattner und F. Blank, Helv. 27, 793 (1944).

stehengelassen. Das Ganze wurde dann im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert. Die langen, derben Nadeln schmolzen bei 117—117,5°. Nach zweitägigem Trocknen im Hochvakuum bei 70° war der Schmelzpunkt auf 129,5—131° gestiegen. Der *Legal*-Test war negativ.

3,723 mg Subst. gaben 8,188 mg CO₂ und 2,728 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Ber. C 59,98	H 8,05%
	Gef. ,, 60,02	,, 8,20%

β -(p-Keto-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (VII aus IV).

115 mg β -(trans-p-Oxy-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (IV), 13 cm³ reiner Eisessig, 1,5 cm³ Wasser und 42,5 mg Chromtrioxyd wurden 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Zusatz von Methanol wurde der Ansatz im Vakuum eingedampft, mit etwas Carboraffin versetzt und in Essigester durch eine Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) filtriert. Beim Eindampfen des Filtrats bildeten sich weisse Krystalle vom Smp. 135,5—139,5°. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Schmelzpunkt auf 151—151,5°. Der *Legal*-Test war negativ. Die Substanz wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei 75° getrocknet.

3,810 mg Subst. gaben 8,462 mg CO₂ und 2,460 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Ber. C 60,59	H 7,12%
	Gef. ,, 60,61	,, 7,23%

Hydrierung von β -(p-Keto-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (VII).

β -Cyclohexyl- β -oxy-butyrolacton (X aus VII), 2,88 g β -(p-Keto-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (VII) wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 12 cm³ Eisessig und 400 mg Platinoxid unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 130 Minuten war die 1,1 Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung unterbrochen wurde. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der ölige Rückstand (2,84 g) an 90 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Benzol- und Äther-Eluate lieferten 1,05 g rohes, bei 104—106° schmelzendes β -Cyclohexyl- β -oxy-butyrolacton. Das Präparat wurde zur Analyse aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert und 16 Stunden im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Smp. 109—111°.

3,723 mg Subst. gaben 8,906 mg CO₂ und 2,911 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₃	Ber. C 65,19	H 8,75%
	Gef. ,, 65,28	,, 8,75%

Die Äther-Essigester-Eluate lieferten 485 mg Ausgangsmaterial (VII).

β -Cyclohexyl- β -acetoxy-butyrolacton (Xa). Das aus (X) mit Acetanhydrid-Acetylchlorid bei Zimmertemperatur erhaltene Acetat wurde chromatographisch gereinigt und zur Analyse bei 80° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 90—91°. Der *Legal*-Test war positiv.

3,793 mg Subst. gaben 8,885 mg CO₂ und 2,739 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₄	Ber. C 63,70	H 8,02%
	Gef. ,, 63,93	,, 8,08%

Gemisch der β -(cis- und trans-p-Oxy-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolactone (VIII und IV). Aus den Essigester-Fractionen des oben beschriebenen Chromatogramms wurden nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester 845 mg eines bei 119—120° schmelzenden Gemisches von (VIII und IV) isoliert. Die Mischprobe mit dem bei 120 bis 131° schmelzenden β -(trans-p-Oxy-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolacton (IV) zeigte einen Schmelzpunkt von 113—129°. Das Präparat wurde zur Analyse 48 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Der *Legal*-Test war negativ.

3,748 mg Subst. gaben 8,240 mg CO₂ und 2,713 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Ber. C 59,98	H 8,05%
	Gef. ,, 60,00	,, 8,10%

β -(p-Keto-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (IX aus IV + VIII).

380 mg des bei 119—120° schmelzenden Gemisches von (IV) und (VIII) wurden bei 20° mit Acetanhydrid-Acetylchlorid acetyliert und zur Analyse bei 130—250° (12 mm) destilliert.

3,642 mg Subst. gaben 8,588 mg CO₂ und 2,358 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,27	H 7,19%
	Gef. „ 64,35	„ 7,24%

Die wie oben durchgeführte Verseifung mit 8-proz. methanolischer Salzsäure führte zu einem öligen Gemisch der Oxy-butenolide (II) und (V). Das Präparat wurde im Hochvakuum bei 145—165° destilliert. 150 mg des Destillats wurden in 27,5 cm³ 90-proz. Eisessig gelöst, mit 60 mg Chromtrioxyd versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das chromatographisch aufgearbeitete Oxydationsprodukt bestand aus 115 mg Keto-butenolid (IX) vom Smp. 48—49°. In der Mischprobe mit Keto-butenolid (IX) aus (II) zeigte das Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

 β -(p-Keto-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (IX aus II).

450 mg β -(trans-p-Oxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (II)¹⁾ wurden in 65 cm³ 90-proz. Eisessig gelöst und mit 185 mg Chromtrioxyd versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das unverbrauchte Chromtrioxyd wurde mit Methanol zerstört. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, in wenig Benzol aufgenommen und an 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) chromatographiert. Mit Benzol wurde eine Substanz eluiert, die zwischen 44° und 45° schmolz. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther stieg der Schmelzpunkt des Präparats auf 50,5—51,5°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 170—180° destilliert.

3,667 mg Subst. gaben 8,951 mg CO₂ und 2,194 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O ₃	Ber. C 66,65	H 6,71%
	Gef. „ 66,61	„ 6,70%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon. 20 mg Keto-butenolid (IX) wurden in wenig 50-proz. Eisessig gelöst und mit einer heissen, gesättigten Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 50-proz. Eisessig versetzt. Beim Erkalten schieden sich feine Nadeln ab, die zweimal aus Essigester umkrystallisiert, zwischen 174° und 175° schmolzen. Sie wurden zur Analyse 15 Stunden im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,762 mg Subst. gaben 7,354 mg CO₂ und 1,476 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₆ O ₆ N ₄	Ber. C 53,33	H 4,48%
	Gef. „ 53,35	„ 4,39%

 β -(cis-p-Acetoxy-cyclohexyl)- β -acetoxy-butyrolacton (VIIIa).

845 mg des bei 119—120° schmelzenden Gemisches der β -(cis- und trans-p-Oxy-cyclohexyl)- β -oxy-butyrolactone (IV und VIII) wurden mit 15 cm³ Acetanhydrid und 0,9 cm³ Acetylchlorid versetzt und über Nacht stehengelassen. Der Ansatz wurde 1 Stunde auf 50° erwärmt, anschliessend mit 5 cm³ Pyridin und Eis versetzt und nach kurzem Stehen in Essigester aufgenommen. Die mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschene und getrocknete Essigester-Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen öligen Rückstand (775 mg), aus dem nach Zusatz von wenig Methanol 310 mg feine Nadeln vom Smp. 112—122° krystallisierten. Das Präparat wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt von 143—145° aus Essigester-Hexan, Aceton-Hexan und Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem (VIIIa) betrug 30 mg. Die Mischprobe mit trans-Diacetat¹⁾ (IVb) (Smp. 142—143°) schmolz bei 115—120°. Der *Legal*-Test war positiv.

3,877 mg Subst. gaben 8,377 mg CO₂ und 2,427 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O ₆	Ber. C 59,14	H 7,09%
	Gef. „ 58,97	„ 7,00%

¹⁾ E. Hardegger, Pl. A. Plattner und F. Blank, Helv. 27, 793 (1944).

β -(cis-p-Acetoxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (Va aus VIIIa).

20 mg Diacetoxy-lacton (VIIIa), 1 cm³ Acetanhydrid und 10 mg konz. H₂SO₄ wurden 15 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 15 mg krystallisiertem Natriumacetat wurde die Mischung nochmals aufgeköcht und dann im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der im Hochvakuum bei 120° (Luftbad) destillierte Rückstand gab ein gelbliches Destillat, welches nach Animpfen mit dem unten hergestellten (Va) etwa zur Hälfte krystallisierte. Das auf Ton abgepresste und einmal aus Essigester-Petroläther umkrystallisierte Präparat schmolz bei 64—66° und gab in der Mischprobe mit dem aus Tosylat (IIb) und aus Oxy-butenolid (V) mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellten (Va) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Toluolsulfonsäure-ester (IIb). 4 g Oxy-butenolid (II), 20 cm³ Pyridin und 5 g Tosylchlorid wurden 4 Stunden bei 20° und 1 Stunde bei 60° gehalten. Dann wurden im Verlaufe von 2 Stunden 200 cm³ Wasser vorsichtig zugefügt. Das in krystalliner Form ausgefallene Tosylat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 119—120°. Das Analysenpräparat wurde 16 Stunden bei 75° und 0,01 mm getrocknet und vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,788 mg Subst. gaben 8,406 mg CO₂ und 2,032 mg H₂O
 $C_{17}H_{20}O_5S$ Ber. C 60,69 H 5,99%
 Gef. „ 60,56 „ 6,00%

β -(cis-p-Acetoxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (Va) und
 β -[(Cyclohexen-(1)-yl-(4))- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (XI) aus (IIb).

5 g Tosylester (IIb), 5 g wasserfreies Natriumacetat und 100 cm³ Eisessig wurden 1 Stunde zum Sieden erhitzt und dann bei 10 mm zur Trockne eingedampft. Die chromatographisch gereinigten Reaktionsprodukte verschiedener Ansätze bestanden je zu etwa 1—1,5 g aus (Va) und zu ca. 1,5—2 g aus (XI). Beide Präparate gaben positiven Legal-Test. (XI) färbt sich im Gegensatz zu (Va) mit Tetranitromethan gelb. (XI) wurde zur Analyse im Hochvakuum im Luftbad bei 100° destilliert.

3,768 mg Subst. gaben 10,084 mg CO₂ und 2,483 mg H₂O
 $C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,14 H 7,37%
 Gef. „ 73,03 „ 7,37%
 $n_D^{20} = 1,5268 \pm 0,0003$

(Va) wurde einmal aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert (Smp. 66—67°) und bei 120° im Hochvakuum im Luftbad destilliert. Das spontan krystallisierende Destillat schmolz bei 66—67°.

3,806; 3,822 mg Subst. gaben 8,953; 8,977 mg CO₂ und 2,422; 2,438 mg H₂O
 $C_{12}H_{16}O_4$ Ber. C 64,27 H 7,19%
 Gef. „ 64,19; 64,10 „ 7,12; 7,13%

β -(cis-p-Oxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (V aus Va).

Je 250 mg Acetoxy-lacton (Va) wurden mit 10 cm³ 5-proz. methanolischer Salzsäure 16 Stunden bei 20° stehengelassen, bzw. 20 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von je 100 cm³ Chloroform wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das in beiden Ansätzen in fast quantitativer Ausbeute erhaltene ölige Oxy-butenolid (V) war chromatographisch einheitlich. Beim Anreiben nach Zusatz von 1 Tropfen Methanol und starker Kühlung krystallisierte das Präparat. Zur Analyse wurde es aus n-Butanol-Äther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 150° destilliert. Das bei 65—67° schmelzende (V) gibt mit (II) und mit (Va) in der Mischprobe eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

3,678 mg Subst. gaben 8,846 mg CO₂ und 2,596 mg H₂O
 $C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,91 H 7,74%
 Gef. „ 65,64 „ 7,90%

Phenylcarbaminsäure-ester. 20 mg Oxy-lacton (V) und 200 mg Phenylisocyanat wurden kurz aufgeköcht, zur Trockne eingedampft und der krystalline Rückstand

einmal aus Benzol umkrystallisiert. Das bei 171—172° schmelzende Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,770 mg Subst. gaben 9,350 mg CO₂ und 2,182 mg H₂O
 C₁₇H₁₉O₄N Ber. C 67,76 H 6,36%
 Gef. ,, 67,68 ,, 6,48%

Phenylcarbaminsäure-ester von (II). Das wie oben hergestellte Derivat vom Smp. 180—181° wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 175° sublimiert.

3,568 mg Subst. gaben 8,847 mg CO₂ und 2,003 mg H₂O
 C₁₇H₁₉O₄N Ber. C 67,76 H 6,36%
 Gef. ,, 67,67 ,, 6,28%

Die Phenylcarbaminsäure-ester von (V) und (II) zeigen in der Mischprobe eine grosse Schmelzpunktserniedrigung.

β -(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)-butyrolacton (IIIa aus IIa).

224 mg β -(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid¹⁾ (IIa) wurden in 10 cm³ reinem Eisessig gelöst und nach Zusatz von 20 mg Platinoxid hydriert²⁾. Das filtrierte Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, in Essigester aufgenommen und durch wenig Aluminiumoxyd filtriert. Das Hydrierungsprodukt war ein sehr viskoses Öl, das nicht krystallisierte. Das Präparat wurde zur Analyse im Wasserstrahlvakuum bei 230° destilliert.

3,380 mg Subst. gaben 7,900 mg CO₂ und 2,432 mg H₂O
 C₁₂H₁₈O₄ Ber. C 63,70 H 8,02%
 Gef. ,, 63,78 ,, 8,05%

β -(trans-p-Oxy-cyclohexyl)-butyrolacton (III aus IIIa).

Das Hydrierungsprodukt (IIIa) wurde mit 8-proz. methanolischer Salzsäure innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur verseift. Das verseifte Lacton (III) war ein viskoses Öl, das zur Analyse bei 230° (12 mm) destilliert wurde.

3,870 mg Subst. gaben 9,213 mg CO₂ und 2,964 mg H₂O
 C₁₀H₁₆O₃ Ber. C 65,19 H 8,75%
 Gef. ,, 64,97 ,, 8,57%

Oxydation des β -(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolids (IIa) zur Acetoxysäure (VI).

220 mg Acetoxy-butenolid (IIa), 13 cm³ reines Aceton und 470 mg KMnO₄ wurden 2½ Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann im Vakuum zur Trockne eingedampft³⁾. Nach Zugabe von Wasser und Äther wurde mit Salzsäure angesäuert und die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Beim Ansäuern der Soda-Auszüge fielen 155 mg Krystalle vom Smp. 123—126° aus. Das zweimal aus Wasser krystallisierte Präparat schmolz bei 139—140° und gab in der Mischprobe mit Acetoxysäure (VI) anderer Herkunft keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ E. Hardegger, Pl. A. Plattner und F. Blank, Helv. 27, 793 (1944).

²⁾ Die Hydrierung kann auch mit Pd-CaCO₃ in Essigester durchgeführt werden.

³⁾ Vgl. M. Steiger und T. Reichstein, Helv. 21, 828 (1938); F. Hunziker und T. Reichstein, Helv. 28, 1472 (1945).