

93. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(68. Mitteilung¹⁾)

Über das Bicyclo-[0, 3, 5]-decan

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek.

(29. III. 46.)

Mit der Aufklärung der Konstitution der Azulene hat sich die Erkenntnis angebahnt, dass eine grössere Zahl von Sesquiterpen-Verbindungen Derivate des Bicyclo-[0,3,5]-decans (IX) sind²⁾. Die Azulene C₁₅H₁₈, wie z. B. das Guaj-azulen, stellen die dehydrierten Grundkörper dieser Reihe dar und spielen demnach für diese Sesquiterpene eine ähnliche Rolle wie Cadalin und Eudalin für die Sesquiterpene mit Naphtalin-Skelett. Während nun die einfachsten Vertreter der letzteren Gruppe, Naphtalin und Decalin, leicht zugängliche und gut bekannte Verbindungen sind, ist in der Azulen-Reihe das dem Decalin analoge Produkt bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Im Zusammenhang mit Versuchen zum Aufbau von Azulenen aus Cycloheptanon haben wir jetzt diesen Kohlenwasserstoff, das Bicyclo-[0,3,5]-decan (IX) hergestellt.

Ausgehend von Cycloheptanon bzw. Cycloheptanon-carbonester (I)³⁾ liessen sich durch Kondensation mit Bromessigester oder mit β -Chlorpropionester die Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) (II) und die Cycloheptanon-(2)-propionsäure-(1) (III) relativ leicht erhalten. Versuche, die letztere Verbindung oder deren Ester (IIIa) mit Kaliumcyanid in Reaktion zu bringen, führten präparativ nicht zum Ziel.

Die anschliessend durchgeführte Bestimmung der Dissoziationskonstanten der entsprechenden Cyanhydrine nach *Lapworth*⁴⁾ zeigte, dass in diesen Fällen das Gleichgewicht Keton-Cyanhydrin für eine präparative Auswertung der Reaktion wohl zu ungünstig liegt⁵⁾. Der Plan, auf dem Wege über das Cyanhydrin, das ungesättigte Nitril und die ungesättigte Säure zur Cycloheptan-propionsäure-(1)-carbonsäure-(2) und daraus durch Cyclisierung zum Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(8) zu gelangen, musste deshalb aufgegeben werden.

Erfolgreicher waren Versuche, das Bicyclo-[0,3,5]-decan-Skelett ausgehend von der Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) (II) aufzubauen. Der Äthylester der letzteren Säure konnte mit Brom-essigester und Zink nach *Reformatsky* sowohl in Benzol als auch in Äther umgesetzt werden. Im ersteren Lösungsmittel entstand dabei neben den er-

¹⁾ 67. Mitt. Helv. **28**, 1647 (1945).

²⁾ *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*, Helv. **19**, 858 (1936).

³⁾ Vgl. *V. Prelog* und *W. Hinden*, Helv. **27**, 1854 (1944).

⁴⁾ *A. Lapworth*, *R. H. F. Manske* und *E. B. Robinson*, Soc. **1927**, 2052; *A. Lapworth* und *R. H. F. Manske*, Soc. **1928**, 2533; **1930**, 1976; vgl. auch *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *H. Wild*, Helv. **28**, 613 (1945).

⁵⁾ Vgl. dazu die Zahlenangaben im experimentellen Teil.

warteten Umsetzungsprodukten in nicht unbeträchtlicher Menge das Enol-lacton (IV) der Ausgangs-Säure. Dem krystallisierten Lacton (Smp. 56°), das auch direkt durch Behandlung der Säure (II) mit Acetanhydrid und Acetylchlorid erhalten werden kann, scheint nach seinem U.V.-Absorptionsspektrum ($\lambda = 218 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,5$)¹⁾ die Konstitution einer α, β -ungesättigten Verbindung zuzukommen.

Das Lacton nimmt in Eisessig-Lösung kein Brom auf und gibt mit Tetranitromethan keine Färbung. Dagegen fanden wir, im Gegensatz zu den bei der entsprechenden Verbindung der Cyclohexan-Reihe von Newman und Van der Werf²⁾ gemachten Beobachtungen, einen positiven Ausfall der Legal-Probe.

Hauptprodukt der Umsetzung des Cycloheptanon-essigesters mit Bromessigesters und Zink ist offenbar der Lacton-ester (V); wenigstens lassen sich durch Destillation relativ leicht Fraktionen erhalten, deren Analyse und Molekularrefraktion mit dieser Deutung übereinstimmen³⁾. Über ähnliche Erfahrungen in der Cyclopentan-Reihe haben auch Linstead und Meade⁴⁾ berichtet. Bei der alkalischen Verseifung der Lacton-ester-Fraktionen erhielten wir in ca. 20-proz. Ausbeute eine ungesättigte Dicarbonsäure vom Smp. 175°. Der Rest des Verseifungsproduktes liess sich nicht zur Krystallisation bringen und wies bei der Titration ungefähr auf die Lacton-carbonsäure stimmende Werte auf. Nach Veresterung mit Schwefelsäure-Alkohol und erneuter Verseifung konnte aber daraus in ähnlicher Ausbeute wieder die oben erwähnte krystallisierte ungesättigte Säure (VI) erhalten werden. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens lässt sich deshalb im Gegensatz zu den Angaben von Linstead und Meade⁴⁾⁵⁾ der Lacton-ester (V) für die weitere Synthese verwerten. Ob die Umwandlung des Lactons (V) in die α, β -ungesättigte Verbindung (VI) in der Hauptsache bei der Veresterung oder bei der Verseifung stattfindet, war nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Die experimentellen Befunde sprechen überwiegend zugunsten der letzteren Annahme.

Der Methylester der ungesättigten Säure weist ein U.V.-Absorptionsmaximum bei 222 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,25$) auf und lässt sich glatt zur ursprünglichen Säure verseifen, die demnach offenbar α, β -ungesättigt ist.

Eine mit obiger Säure isomere Verbindung vom Smp. 143° liess sich in geringerer Menge aus den letzten Mutterlaugen erhalten. Es liegt nach der Titration und Absorptionsmessung ebenfalls eine α, β -ungesättigte Dicarbonsäure vor, die sich demnach von der Säure vom Smp. 175° durch cis-trans-Isomerie (an der Doppelbindung) unterscheiden muss.

¹⁾ Die Messungen sind bei diesen kurzen Wellenlängen relativ schwierig und ungenau, so dass wir sie mit allem Vorbehalt wiedergeben.

²⁾ Vgl. M. Newman und C. A. Van der Werf, Am. Soc. 67, 233 (1945).

³⁾ Als Verunreinigung kommen vor allem geringe Mengen von ungesättigten Diestern in Frage, worauf ausser dem schwach ungesättigten Charakter des Produktes auch die etwas zu hohen Äthoxyl-Werte hinweisen.

⁴⁾ R. P. Linstead und E. M. Meade, Soc. 1934, 937.

⁵⁾ Vgl. dazu auch die Versuche in der Cyclohexan-Reihe von Ch. K. Chuang und Ch. M. Ma, B. 68, 871 (1935).

Die ungesättigte Säure (VI) vom Smp. 175° gab bei der katalytischen Hydrierung unter den verschiedensten Bedingungen stets nur ein und dieselbe einheitlich scheinende Cycloheptan-diessigsäure-(1,2) (VII) (Smp. 82°). Auch bei der Herstellung verschiedener Derivate gelang es nie, Anzeichen für die Anwesenheit einer zweiten isomeren Säure zu finden. Selbst die Hydrierung der Lacton-ester-Fractionen (V) in Gegenwart von *Raney*-Nickel im Autoklaven, eine abgekürzte und etwas bequemere Methode zur Herstellung der gesättigten Dicarbonsäure (VII), lieferte als krystallisiertes Produkt stets nur die gleiche Cycloheptan-diessigsäure-(1,2) vom Smp. 82°. Da diese u. a. auch bei der Hydrierung mit Platin in saurer Lösung gebildet wird, nehmen wir in Analogie zu den Versuchen von *Linstead* und *Meade* an, dass sie das cis-Isomere darstellt.

Die Cyclisierung der Säure (VII) zum Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(9) (VIII) liess sich glatt und mit guter Ausbeute durch Pyrolyse in Anwesenheit von Bariumhydroxyd erzielen. Beim Versuch, den Ringschluss fraktioniert durchzuführen¹⁾, um so eventuell vorhandene cis- und trans-Säure (VII) zu trennen, haben wir nur identische und einheitliche Keton-Fractionen erhalten²⁾.

Die letzte Stufe der Synthese, die Reduktion des Bicyclo-[0,3,5]-decanons-(9) zum Kohlenwasserstoff IX wurde nach *Wolff-Kishner* durchgeführt und bot keine weiteren Schwierigkeiten.

Zum Schluss seien noch die physikalischen Konstanten des Ketons (VIII) und des Kohlenwasserstoffs (IX) mit denjenigen analoger Hydronaphthalin-Derivate verglichen (vgl. Tab. A).

Tabelle A.

	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D gef.	M_D ber.	EM_D
(cis ?)-Bicyclo-[0,3,5]-decan.	0,877	1,474	44,26	43,98	+ 0,28
cis-Decalin	0,895	1,480	43,80		- 0,10
trans-Decalin	0,869	1,469	44,28		+ 0,30
(cis ?)-Bicyclo-[0,3,5]- decanon-(9)	0,993	1,487	44,07	43,99	+ 0,08
cis- β -Decalon	1,004	1,493	44,02		+ 0,03
trans- β -Decalon	0,976	1,482	44,34		+ 0,35

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, stehen die Konstanten des Ketons (VIII), insbesondere die Molekularrefraktion, in Einklang mit der Deutung als cis-Derivat. Dass dabei sowohl die

¹⁾ *R. P. Linstead* und *E. M. Meade*, Soc. **1934**, 945, konnten durch fraktionierte Ketonisierung die beiden cis- und trans-Cyclopentan-diessigsäuren-(1,2) voneinander trennen. Vgl. auch *J. W. Barrett* und *R. P. Linstead*, Soc. **1935**, 441.

²⁾ Die Konstitution dieses Ketons wurde durch seine Überführung in 2-Äthyl- bzw. 2-Propyl-azulen bestätigt. *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* und *K. Jirasek*, Helv. **29**, 740 (1946).

In Übereinstimmung mit Erfahrungen, die bei der entsprechenden Fünfring-Verbindung¹⁾ gemacht wurden, gibt die Substanz keine Keton-Derivate (Semicarbazon, p-Nitrophenylhydrazon).

36,9 g Diäthylester wurden mit 70 g Ba(OH)₂·8H₂O, 480 cm³ Wasser und 220 cm³ Methanol 17 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das Methanol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand angesäuert und mit Äther extrahiert. Die erhaltenen 17,6 g Rohsäuren ergaben nach der Destillation 14,7 g (62% der Theorie) ölige Cycloheptanon-(2)-propionsäure-(1) vom Sdp. 131—133,5° (0,1 mm). $d_D^{13} = 1,1111$; $n_D^{13} = 1,4934$; M_D Ber.: 47,73, Gef. 48,22.

3,770 mg Subst. gaben 8,987 mg CO₂ und 2,906 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₃ Ber. C 65,19 H 8,75%

Gef. „ 65,05 „ 8,63%

Das Semicarbazon schmilzt nach Umkrystallisieren aus Äthanol-Wasser bei 192,5—193°.

3,785 mg Subst. gaben 7,599 mg CO₂ und 2,704 mg H₂O

2,207 mg Subst. gaben 0,346 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C₁₁H₁₉O₃N₃ Ber. C 54,75 H 7,94 N 17,42%

Gef. „ 54,79 „ 7,99 „ 17,46%

Das S-Benzyl-thiuroniumsalz schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158,5—159°.

3,752 mg Subst. gaben 8,452 mg CO₂ und 2,561 mg H₂O

4,308 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N₂ (19°, 732 mm)

C₁₈H₂₆O₃N₂S Ber. C 61,68 H 7,48 N 7,99%

Gef. „ 61,48 „ 7,64 „ 8,10%

Der Äthylester wurde durch Kochen der Säure mit alkoholischer Schwefelsäure hergestellt und durch Destillation gereinigt. Sdp. 150—152° (12 mm) bzw. 80—82° (0,1 mm); $d_4^{15} = 1,0355$; $n_D^{15} = 1,4674$; M_D Ber. 57,08, Gef. 56,93.

3,734 mg Subst. gaben 9,289 mg CO₂ und 3,145 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₃ Ber. C 67,89 H 9,50%

Gef. „ 67,89 „ 9,42%

Umsetzung von Cycloheptanon-(2)-propionsäure-(1) und deren Äthylester mit HCN.

In präparativen Versuchen konnte keine Umsetzung des Esters mit HCN zum Cyanhydrin beobachtet werden²⁾.

Die quantitative Verfolgung der Reaktion nach den Angaben von Lapworth³⁾ mit Tri-isoamylamin als Katalysator bei 20° zeigte, dass dieser Weg nicht gut zum Ziele führen kann. Die Resultate der von uns durchgeführten Messungen der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion der Säure (III) bzw. ihres Esters (IIIa) mit HCN sind in der folgenden Tabelle B angegeben. Messungen am Cycloheptanon zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem von Lapworth gefundenen Wert.

Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) (II).

Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester wurde in ähnlicher Weise hergestellt, wie es oben für das entsprechende Propionsäure-Derivat beschrieben ist. Aus 46 g Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und 42 g Bromessigester konnten 63,5 g rohes Produkt erhalten werden. Zur Analyse wurde ein bei 12 mm destilliertes Produkt verwendet.

Sdp. 172—173°; $d_4^{15} = 1,1041$; $n_D^{15} = 1,4774$

¹⁾ A. H. Cook und R. P. Linstead, Soc. 1934, 953.

²⁾ In der Cyclopentan-Reihe liess sich die analoge Reaktion mit sehr guten Ausbeuten durchführen. A. H. Cook und R. P. Linstead, Soc. 1934, 954.

³⁾ A. Lapworth und R. H. F. Manske, Soc. 1928, 2533; 1930, 1976. Vgl. auch L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, Helv. 28, 613 (1945).

3,457 mg Subst. gaben 7,853 mg CO₂ und 2,573 mg H₂O
 C₁₄H₂₂O₅ Ber. C 62,20 H 8,20%
 Gef. „ 61,99 „ 8,33%

Tabelle B.

Keton	Ver- such Nr.	Zeit h	N _A	N _T	N _{H_{CN}}	N _K	N _{Cy}	K
Cycloheptanon*)	1	45	9,34	8,43	4,13	5,04	4,30	0,097
	2	45	9,34	8,43	4,11	5,02	4,32	0,095
	3	45	9,34	8,43	3,99	4,90	4,44	0,088
Cycloheptanon-(2)- propionsäure-(1) }	1	22	8,43	8,41	8,37	8,39	0,04	35
	2	87	8,43	8,41	8,04	8,06	0,37	3,5
Cycloheptanon-(2)- propionsäure-(1)-äthyl- ester }	1	68	10,4	8,05	6,75	9,10	1,30	0,94

*) *Lapworth*¹⁾ findet K = 0,0796.

N_A = Millimol Keton Einwaage; N_T = HCN total; N_{H_{CN}} = Rest-HCN;

N_K = Rest-Keton; N_{Cy} = gebildetes Cyanhydrin; N_K = N_A - N_{Cy};

N_{Cy} = N_T - N_{H_{CN}}. Die N-Werte beziehen sich auf Millimol in 50 cm³.

$$K = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{Keton}]}{[\text{Cyanhydrin}]} \text{ (in Mol/Liter)}$$

Semicarbazon und p-Nitrophenylhydrazon konnten auch hier nicht erhalten werden²⁾.

Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) konnte aus dem Diester sowohl durch saure wie auch durch alkalische Verseifung erhalten werden. Vorversuche zeigten, dass die Verseifung des destillierten Diesters keine wesentlichen Vorteile mit sich bringt. 59,7 g roher, undestillierter Diester wurden während 7 Stunden auf dem Wasserbad mit 150 cm³ konz. Salzsäure erhitzt. Anschliessend wurde die Salzsäure am Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet; Ausbeute 37 g. Die Säure liess sich auch nach der Destillation im Vakuum nicht in kristallisierter Form erhalten. Das aus dem Destillat hergestellte Semicarbazon schmolz bei 170° (aus Methanol).

3,651 mg Subst. gaben 7,060 mg CO₂ und 2,448 mg H₂O

2,360 mg Subst. gaben 0,398 cm³ N₂ (22°, 724 mm)

C₁₀H₁₇O₃N₃ Ber. C 52,85 H 7,54 N 18,49%

Gef. „ 52,78 „ 7,50 „ 18,58%

Das S-Benzylthiuroniumsalz schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 159°.

3,786 mg Subst. gaben 8,407 mg CO₂ und 2,460 mg H₂O

3,298 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N₂ (22°, 724 mm)

C₁₇H₂₄O₃N₂S Ber. C 60,69 H 7,19 N 8,33%

Gef. „ 60,60 „ 7,27 „ 8,35%

Der Äthylester (IIa) wurde aus roher Cycloheptanon-(2)-essigsäure durch Kochen mit Äthanol-Schwefelsäure hergestellt und nach der üblichen Aufarbeitung am Wasserstrahlvakuum destilliert. Die Hauptfraktion siedet bei 140—143° (12 mm) und zeigt folgende Konstanten:

$$d_4^{15,5} = 1,0476; n_D^{15,5} = 1,4664; M_D \text{ Ber. } 52,46 \text{ Gef. } 52,45$$

3,766 mg Subst. gaben 9,177 mg CO₂ und 3,081 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₃ Ber. C 66,64 H 9,19%

Gef. „ 66,50 „ 9,15%

¹⁾ *A. Lapworth* und *R. H. F. Manske*, Soc. **1928**, 2533; **1930**, 1976.

²⁾ Vgl. *R. P. Linstead* und *E. M. Meade*, Soc. **1934**, 935.

Das p-Nitrophenylhydrazon des Äthylesters schmilzt bei 168° (umkrystallisiert aus Alkohol).

3,779 mg Subst.	gaben 8,512 mg CO ₂	und 2,330 mg H ₂ O
2,109 mg Subst.	gaben 0,247 cm ³ N ₂	(20°, 711 mm)
C ₁₇ H ₂₃ O ₄ N ₃	Ber. C 61,24	H 6,95 N 12,61%
	Gef. „ 61,47	„ 6,90 „ 12,77%

Umsetzung von Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester
nach *Reformatsky*.

a) in Benzol: 30 g Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester wurden in zwei Ansätzen zu je 15 g mit je 7,5 g Zinkflittern und 18,7 g Brom-essigester wie folgt umgesetzt: in einem trockenen Bromierungskolben wurde das Zink mit etwas Jod angeätzt und dazu der Ester, gelöst in 50 cm³ Benzol, zugegeben. Durch Abdestillieren von wenig Lösungsmittel wurde das Gemisch getrocknet. Hierauf liess man den in Benzol gelösten Brom-essigester zulaufen, wobei die Reaktion in Gang kam. Sie hielt während ca. 10 Minuten an und wurde durch Erwärmen während 45 Minuten vervollständigt. Nun wurde die noch heisse Lösung durch Filtrieren (Glasnutsche) vom unverbrauchten Zink befreit und das Filtrat mit Eis-Schwefelsäure zerlegt. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten aus den vereinigten Ansätzen 24,1 g ölige Neutralteile und 1,8 g Säuren erhalten werden.

b) in Äther: aus einem Ansatz mit 13 g Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester, 6,5 g Zinkfolien und 14 g Bromessigester in 45 cm³ absolutem Äther konnten nach Selbstreaktion während einer halben Stunde und Kochen (1 Stunde) 13 g rohe Neutralteile und 0,5 g Säuren erhalten werden.

Bei einem Versuch, den Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester mit Cyan-essigester zu kondensieren, wurde unter den gleichen Bedingungen, bei welchen Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester reagiert¹⁾, nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte. 34,9 g neutrale Rohprodukte aus Umsetzungen in Benzol wurden im Hochvakuum (0,2 mm) destilliert. Frakt. 1: 88—105°, 8,5 g, flüssig; Frakt. 2: 105—135°, 8,8 g, zum Teil fest; Frakt. 3: 135—160°, 12,1 g, flüssig.

a) Aus der Frakt. 1 konnten nach Destillation (139—142°, 13 mm) 7,4 g Ausgangsmaterial (IIIa) erhalten werden (p-Nitrophenylhydrazon).

b) Aus Frakt. 2 wurden die festen Anteile abgetrennt (1,1 g). Das Produkt schmolz bei 47°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Hexan wurde der konstante Schmelzpunkt von 55—56° erreicht. Der *Legal*-Test ist positiv. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 40° sublimiert.

3,660 mg Subst.	gaben 9,507 mg CO ₂	und 2,625 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₂ O ₂	Ber. C 71,02	H 7,95%
	Gef. „ 70,89	„ 8,03%

Es liegt das Enol-lacton (IV) der Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) vor.

150 mg wurden mit 5 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht. Die Aufarbeitung ergab 130 mg der flüssigen Säure (II), die als Semicarbazon bzw. S-Benzylthiuroniumsalz identifiziert wurde. Das Lacton konnte in guter Ausbeute aus Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) durch Kochen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen Acetylchlorid und Reinigung durch Destillation (105°, 0,3 mm) erhalten werden²⁾. Bei den in Äther durchgeführten Umsetzungen nach *Reformatsky* konnte die Bildung des Enol-lactons nicht beobachtet werden.

c) Der flüssige Anteil der Frakt. 2 und die Frakt. 3 bestehen zur Hauptsache aus dem Lacton-ester (V); daneben dürften sie aber auch ungesättigten Diester (VI) ent-

¹⁾ *R. P. Linstead* und *E. M. Meade*, Soc. **1934**, 941. In der Cyclohexan-Reihe ver-liefen ähnliche Versuche ebenfalls negativ. *Ch. K. Chuang* und *Ch. M. Ma*, B. **68**, 871 (1935).

²⁾ Vgl. *M. S. Newman* und *C. A. Van der Werf*, Am. Soc. **67**, 233 (1945).

halten. Aus dem unscharf siedenden Gemisch liess sich durch mehrfache sorgfältige Destillation eine Fraktion abtrennen, die annähernd reinen Lacton-ester darstellt.

Sdp. 134° (0,1 mm); $d_4^{15} = 1,1342$; $n_D^{15} = 1,4908$

M_D Ber. 61,14 Gef. 61,34

3,928 mg Subst. gaben 9,317 mg CO₂ und 2,894 mg H₂O

3,140 mg Subst. verbr. 3,753 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₁₃H₂₀O₄ Ber. C 64,98 H 8,39 OC₂H₅ 17,94%

Gef. „ 64,73 „ 8,24 „ 18,74%

1,02 g einer solchen Fraktion wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Verbrauch: 8,39 cm³ 1-n. KOH; Ber. für den Lacton-ester: 8,50 cm³, für Oxy-diester: 7,12 cm³, für ungesättigten Diester: 7,62 cm³.

Cycloheptyliden-diessigsäure-(1,2) (VI).

Bei der Aufarbeitung des obigen Versuches wurden 645 mg Rohsäuren isoliert, von denen 140 mg krystallisierten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther schmolz die Säure bei 170°. 50 mg davon verbrauchten bei der Titration 4,69 cm³ 0,1-n. KOH; berechnet für die ungesättigte Dicarbonsäure 4,70 cm³. Aus weiteren 8,05 g dieser Fraktion konnten nach ähnlicher Behandlung 6,50 g Rohsäuren und dann 1,65 g krystallisierte Säuren isoliert werden.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol wurde ein bei 171—172°¹⁾ schmelzendes Präparat analysiert.

3,790 mg Subst. gaben 8,640 mg CO₂ und 2,564 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₄ Ber. C 62,25 H 7,60%

Gef. „ 62,21 „ 7,57%

Es liegt die ungesättigte Dicarbonsäure (VI) vor.

Der Dimethylester wurde mit Diazomethan hergestellt und durch Destillation (158°, 12 mm) gereinigt.

3,600 mg Subst. gaben 8,539 mg CO₂ und 2,722 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₄ Ber. C 64,98 H 8,39%

Gef. „ 64,73 „ 8,46%

U.V.-Absorptionsspektrum in Alkohol: λ_{\max} 222 m μ , log $\epsilon = 4,25$.

Nach der alkalischen Verseifung konnte hier quantitativ die krystallisierte Ausgangssäure zurückgewonnen werden.

Durch Behandlung der rohen „Lacton-ester-Fractionen“ mit HBr-Alkohol oder Thionylchlorid-Pyridin vor der Verseifung liess sich keine Steigerung der Ausbeuten an krystallisierter ungesättigter Säure (VI) erzielen.

330 mg der öligen Mutterlauge wurden titriert; Verbrauch: 16,72 cm³ 0,1-n. KOH; Ber. für Lacton-säure: 15,55 cm³, für Oxy-disäure: 28,7 cm³ und für die ungesättigte Säure 31,2 cm³.

Das Material besteht demnach zum grössten Teil aus Lacton-säure. Nach Veresterung mit Äthanol-Schwefelsäure und erneuter Verseifung des destillierten Esters lieferte es wieder in ca. 25-proz. Ausbeute die ungesättigte Dicarbonsäure (VI). Aus den letzten Mutterlaugen schieden sich nach längerem Stehen erneut Krystalle ab; diese schmolzen roh bei 130—135°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther wurde der konstante Schmelzpunkt von 141—143° erreicht. Die Substanz erwies sich bei der Titration als zweibasisch.

55 mg Subst. verbr. 5,4 cm³ 0,1-n. NaOH, Ber. 5,18 cm³

3,782 mg Subst. gaben 8,634 mg CO₂ und 2,578 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₄ Ber. C 62,25 H 7,60%

Gef. „ 62,30 „ 7,63%

Der Dimethylester dieser Säure, erhalten durch Umsetzung mit Diazomethan, sott im Kragenkolben bei einer Badtemperatur von 170° (12 mm).

¹⁾ Einzelne Präparate zeigten Schmelzpunkte, die bis 175° stiegen.

4,056 mg Subst. gaben 9,666 mg CO₂ und 3,065 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₄ Ber. C 64,98 H 8,39%
Gef. „ 65,04 „ 8,46%

U.V.-Absorptionsspektrum: λ_{max} 226; log ε = 4,2.

Die alkalische Verseifung dieses Esters lieferte die Ausgangssäure vom Smp. 141—143° zurück.

Cycloheptan-1,2-diessigsäure (VII).

4,50 g der ungesättigten Dicarbonsäure (VI) (Smp. 175°) wurden in 150 cm³ Eisessig mit 100 mg PtO₂ hydriert; dabei wurde rasch ein Mol Wasserstoff verbraucht. Nach Eindampfen der filtrierten Lösung krystallisierten auf Zugabe von einigen Tropfen Wasser 4,09 g einer Säure vom Smp. 79—82° aus. Eine Probe wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 50—51° sank. Analysiert wurde ein Präparat, das ca. 48 Stunden an der Luft gelegen hatte.

3,746 mg Subst. gaben 7,918 mg CO₂ und 2,710 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₄ · H₂O Ber. C 56,88 H 8,68%
Gef. „ 57,68 „ 8,10%

Eine Probe der niedrig schmelzenden Säure wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur über P₂O₅ am Hochvakuum getrocknet.

3,702 mg Subst. gaben 8,346 mg CO₂ und 2,823 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 61,66 H 8,47%
Gef. „ 61,52 „ 8,53%

Eine zweite Probe vom Smp. 51° wurde längere Zeit über CaCl₂, dann an der Luft liegen gelassen. Der Schmelzpunkt war auf 80—82° gestiegen.

3,682 mg Subst. gaben 8,310 mg CO₂ und 2,826 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 61,66 H 8,47%
Gef. „ 61,59 „ 8,58%

Das Mono-S-benzyl-thiuroniumsalz schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 176°.

3,846 mg Subst. gaben 8,448 mg CO₂ und 2,515 mg H₂O

2,927 mg Subst. gaben 0,197 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

C₁₉H₂₈O₄N₂S Ber. C 59,97 H 7,42 N 7,36%
Gef. „ 59,94 „ 7,32 „ 7,48%

Der p-Phenyl-phenacyl-ester schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 132°.

3,807 mg Subst. gaben 10,857 mg CO₂ und 2,162 mg H₂O

C₃₉H₃₈O₆ Ber. C 77,72 H 6,36%
Gef. „ 77,83 „ 6,36%

Die gleiche Säure wurde auch bei der Hydrierung mit Platin in Feinsprit und mit Palladiumkohle in alkalischem Medium erhalten. Der Dimethylester der bei 174° schmelzenden ungesättigten Säure ergab nach Hydrierung mit Platin-Eisessig und Verseifung ebenfalls die Verbindung (VII). Hydriert man die ungesättigte Dicarbonsäure vom Smp. 141—143°, so entsteht wiederum die gleiche Säure.

Präparativ am einfachsten liess sich die gesättigte Dicarbonsäure (VII) durch direkte Hydrierung der rohen „Lacton-ester-Fractionen“ in alkalischem Medium erhalten.

7,00 g einer zwischen 135—137° (0,5 mm) siedenden Fraktion wurden in 80 cm³ wässrig-alkoholischer Kalilauge (12 g) gelöst und im Autoklaven mit platinierter Raney-Nickel (aus 1 g Legierung) über Nacht bei 150—160°, 100 Atm. hydriert. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und die in ziemlichen Mengen aus dem Einsatzgefäss stammende Kieselsäure durch Filtration entfernt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 0,8 g Neutralteile und 4,3 g ölige Säuren erhalten. 3,1 g davon ergaben nach Behandeln mit Tierkohle in Äther 2,7 g farblose Säuren, wovon aus Aceton-Wasser 1,04 g krystallisierten, Smp. 45—50°. Nach Umkrystallisieren aus Wasser schmolz die analysenreine Cycloheptan-1,2-diessigsäure bei 51—52°. Zur Analyse wurde 36 Stunden am Hochvakuum getrocknet.

3,799 mg Subst. gaben 8,584 mg CO₂ und 2,855 mg H₂O
 6,118 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,01-n. KOH heiss
 titriert. Verbraucht wurden 5,882 cm³ 0,01-n. KOH

C ₁₁ H ₁₈ O ₄	Ber. C 61,66	H 8,47%	Äqu.-Gew. 107,13
	Gef. „ 61,66	„ 8,41%	„ 104,1

Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(9) (VIII).

Vorversuche zeigten, dass die Ketonisierung der Cycloheptan-diessigsäure zum Bicyclo-[0,3,5]-decanon nach den folgenden Methoden durchgeführt werden kann. 1. nach *Blanc* aus dem Anhydrid, 2. nach *Dieckmann* aus dem Diäthylester, 3. durch Pyrolyse des Bariumsalses. Dabei konnten nach der letzteren Methode die besten Ausbeuten erreicht werden.

2,90 g Dicarbonsäure (VII) Smp. 78—82° wurden mit 320 mg Ba(OH)₂·8H₂O fein zerrieben und in einem Destillierkolben mit tiefsitzendem Ansatz erhitzt. Bei 260° Badtemperatur begann die Keton-Entwicklung. Zwischen 190—220° (Badtemperatur 275—285°) ist die Destillation lebhaft. Sobald die Keton-Bildung nachliess, wurde das Reaktionsgefäss an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und so das bereits gebildete Keton entfernt. Nun wurde die Vorlage gewechselt und die Badtemperatur langsam auf 350° gesteigert; dabei entstand noch eine geringe Menge des Ketons. Proben aus allen Fraktionen gaben identische Semicarbazone.

4,83 g Cyclisierungsprodukt aus 6,99 g Dicarbonsäure wurden in Äther aufgenommen und von den sauren Anteilen (350 mg) befreit. Es verblieben 3,70 g Keton. Diese wurden im Wasserstrahlvakuum (12 mm) destilliert. Frakt. 1: 111—112,5°, 0,465 g, n_D¹⁸ = 1,4868; Frakt. 2: 112,5—113°, 2,765 g, n_D¹⁸ = 1,4878; Frakt. 3: über 113°, 0,250 g, n_D¹⁸ = 1,4862. Alle drei Fraktionen geben identische, einheitliche Semicarbazone (Umkrystallisation nach dem Dreieckschema) vom Smp. 222—223° (aus Methanol).

3,642 mg Subst. gaben 8,427 mg CO₂ und 3,003 mg H₂O

2,345 mg Subst. gaben 0,419 cm³ N₂ (18°, 729 mm)

C ₁₁ H ₁₈ ON ₃	Ber. C 63,12	H 9,15	N 20,08%
	Gef. „ 63,14	„ 9,23	„ 20,10%

Das Semicarbazon wurde mit der vierfachen Menge Oxalsäure durch Destillation mit Wasserdampf zersetzt. Sdp. 112° (11 mm).

d₄¹⁷ = 0,9951; n_D¹⁷ = 1,4878; M_D Ber. 43,99 Gef. 44,07

3,966 mg Subst. gaben 11,441 mg CO₂ und 3,688 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O	Ber. C 78,89	H 10,60%
	Gef. „ 78,73	„ 10,41%

Bicyclo-[0,3,5]-decan (IX).

150 mg Semicarbazon des Bicyclo-decanons wurden nach der Vorschrift von *Cook* und *Linstead*¹⁾ mit 140 mg KOH trocken erhitzt. Dabei schmilzt die Masse und Ammoniak entweicht. Bei 200—210° geht der gebildete Kohlenwasserstoff über, ohne dass der Rückstand verkohlt. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit NaHSO₃-Lösung geschüttelt und aufgearbeitet. Rohausbeute 85 mg. Der Kohlenwasserstoff destilliert im Kragenkolben bei ca. 80° (11 mm). Zur Analyse wurde über Natrium destilliert.

3,704 mg Subst. gaben 11,790 mg CO₂ und 4,348 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₈	Ber. C 86,88	H 13,12%
	Gef. „ 86,87	„ 13,13%

10,536 mg Subst. gaben 12,016 mm³ Vol. bei 21°

d₄²¹ = 0,8768; n_D²¹ = 1,4734; M_D Ber. 43,98 Gef. 44,26

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

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

¹⁾ Vgl. *A. H. Cook* und *R. P. Linstead*, Soc. 1934, 956.