

272. Veilchenriechstoffe.

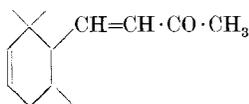
17. Mitteilung¹⁾.

Über den Abbau des Tetrahydro-irons

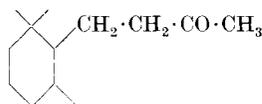
von L. Ruzicka, C. F. Seidel und W. Brugger.

(28. X. 47.)

Der Anfang der im folgenden beschriebenen Versuche reicht in eine Zeit zurück²⁾, da man die Formel von *Tiemann* und *Krüger*³⁾ noch allgemein für richtig hielt. Die Arbeit wurde in der Hoffnung unternommen, von Tetrahydro-iron aus — nach Sprengung des Rings bei den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen — zu den gleichen Abbauprodukten zu gelangen, wie ausgehend von Tetrahydro-jonon, da ja die Verschiedenheit der beiden gesättigten Ketone nach der damaligen Ansicht lediglich durch Stereoisomerie hätte bedingt sein müssen. Die Analysen aller hier beschriebenen Abbauprodukte, wie auch diejenige des Tetrahydro-iron-semicarbazons⁴⁾, stimmten jedoch eindeutig auf eine Iron-Bruttoformel $C_{14}H_{22}O^5)$. Aus dem genaueren Studium dieser Abbauprodukte ergab sich das weitere wichtige Resultat, dass das Tetrahydro-iron und somit auch das Iron einen Sechsring besitzt. Damit fiel auch die von uns auf Grund des Abbaus von Iron mit Ozon und Chromsäure später aufgestellte heptacyclische Strukturformel⁶⁾ dahin.



Iron-Formel nach
Tiemann und *Krüger*



Tetrahydro-jonon

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen (ausser im Abschnitt H) wurde ein aus dem bei 203—204⁰ schmelzendes Semicarbazon durch Hydrolyse mit Oxalsäure regeneriertes Tetrahydro-

¹⁾ 16. Mitteilung, *Helv.* **30**, 1810 (1947).

²⁾ An diesen Untersuchungen wurde von 1927 bis 1944 mit vielen Unterbrechungen gearbeitet.

³⁾ *B.* **26**, 2692 (1893).

⁴⁾ Wir hatten früher, *Helv.* **2**, 357 (1919), eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die zufällig zu hoch ausgefallen war und damals nicht wiederholt wurde, da sie auf die *Tiemann-Krüger*'sche Bruttoformel stimmte.

⁵⁾ Inzwischen wurde die Bruttoformel $C_{14}H_{22}O$ auch durch exakte Elementaranalysen verschiedener krystallisierter Derivate des Irons selbst bewiesen, *L. Ruzicka, C. F. Seidel* und *H. Schinz*, *Helv.* **16**, 1143 (1933).

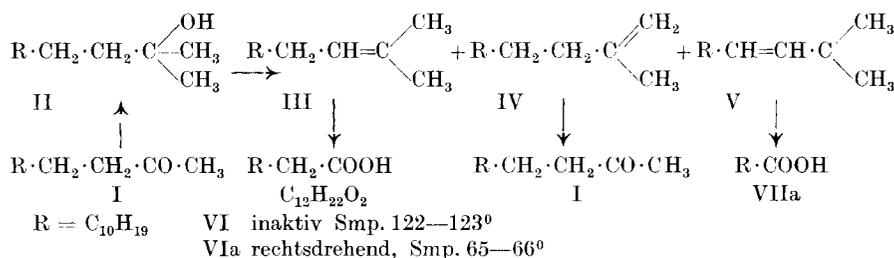
⁶⁾ *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz* und *M. Pfeiffer*, *Helv.* **25**, 188 (1942).

iron verwendet, das folgende Daten zeigte: Sdp. 135–136° (10 mm); $d_4^{15} = 0,925$; $\alpha_D = +35^{\circ}1$.

A. Wieland'scher Abbau von Tetrahydro-iron zur Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VI).

Das aus Tetrahydro-iron (I) mit Methylmagnesium-jodid erhaltene tertiäre Carbinol (II) ergab bei der direkten Oxydation mit Chromsäure²⁾ in geringer Ausbeute eine optisch inaktive Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VI) vom Smp. 122–123° und Sdp. 130° (0,2 mm). Der Methyl ester siedete bei 125–126° (12 mm), zeigte $d_4^{15} = 0,969$ und war leicht verseifbar.

Die Ausbeute an Abbausäure konnte dadurch erhöht werden, dass man aus dem Carbinol (II) Wasser abspaltete und das erhaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen (III–V) ozonisierte. Die Dehydratation wurde mit 85-proz. Ameisensäure bewirkt, und zwar 1. unter energischen und 2. unter mildern Bedingungen.



1. Wasserabspaltung durch 3-stündiges Kochen mit 85-proz. Ameisensäure. Beim Ozonisieren des erhaltenen Kohlenwasserstoff-Gemisches erhielt man wieder die optisch inaktive Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 122–123° (VI), die aus dem Kohlenwasserstoff (III) entstand. Daneben war noch ein flüssiger Anteil vorhanden, der jedoch stark rechtsdrehend war. Die Methyl ester der beiden Säuren stimmten in Sdp. und Dichte überein. Daraus darf man schliessen, dass die flüssige Säure die optisch aktive Form der Säure (VI) darstellt. Wir bezeichnen das Präparat deshalb mit (VIIa). Ausser diesen beiden Säuren (VI) und (VIIa) konnte im schwer veresterbaren Anteil der sauren Ozonid-Spaltprodukte in geringer Menge eine dritte Säure isoliert werden, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ hatte, rechtsdrehend war und den Smp. 74–75° besass. Diese niedrigere homologe Säure (VIIa)³⁾ musste sich aus dem Kohlenwasserstoff (V) gebildet haben, bei dem die Doppelbindung durch die energische Behandlung mit Ameisensäure nach dem Ring hin verschoben worden war. Aus

¹⁾ Vgl. L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich, Helv. **24**, 1437 (1941); L. Ruzicka, Helv. **2**, 352 (1919).

²⁾ Über direkte Oxydation tertiärer Carbinole mit Chromsäure siehe Wieland und Mitarb., Z. physiol. Ch. **161**, 80 (1926).

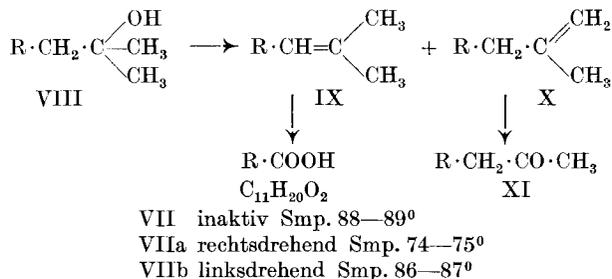
³⁾ Über die Bezeichnung VIIa siehe weiter unten.

den neutralen Oxydationsprodukten wurde Tetrahydro-iron zurückgewonnen, das aus dem Kohlenwasserstoff (IV) entstanden war.

2. Wasserabspaltung durch halbstündiges Erwärmen mit 85-proz. Ameisensäure auf dem Wasserbad. Die Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches lieferte neben Tetrahydro-iron eine stark rechtsdrehende Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 65–66° und Sdp. 163–164° (10 mm). Der Methylester zeigte Sdp. 125–126° (12 mm), $d_4^{15}=0,969$, und zwar leicht verseifbar. Es handelt sich auch hier wieder um die optisch aktive Form der Säure (VI), die in diesem Falle in reinerem Zustand vorliegt als bei 1. und deshalb der reinern Form von (VIa) entspricht. Die optisch inaktive Säure vom Smp. 122–123° wurde hier nicht erhalten¹⁾.

B. Wieland'scher Abbau der Säure $C_{12}H_{22}O_2$ zum niedrigeren Homologen $C_{11}H_{20}O_2$.

1. Die optisch inaktive Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VI) vom Smp. 122–123° wurde auf gleiche Weise weiter abgebaut, d. h. das durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf den Methylester von (VI) erhaltene tertiäre Carbinol (VIII) wurde mit Ameisensäure dehydratisiert und der erhaltene Kohlenwasserstoff (IX) ozonisiert. Dabei wurde eine optisch inaktive Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 88–89° erhalten.



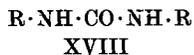
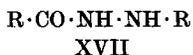
Der Methylester zeigte Sdp. 101–102° (11 mm), $d_4^{15}=0,961$ und war schwer verseifbar. Die geringe Menge dieser Substanz erlaubte keine weitere Untersuchung.

2. Die flüssige, stark rechtsdrehende Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa) ergab bei der gleichen Behandlung die ebenfalls stark rechtsdrehende Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom nicht ganz höchsten Smp. 69–71°²⁾ (VIIa), die als Nebenprodukt ausgehend von Carbinol (II) bereits in geringerer Menge erhalten worden war. Der Methylester zeigte wiederum die gleichen Daten (Sdp. und d) wie derjenige der inaktiven Säure vom

¹⁾ Die partielle Racemisierung bei 1) ist nicht auf die energischere Behandlung mit Ameisensäure, sondern wohl darauf zurückzuführen, dass bei den zeitlich stark auseinanderliegenden Versuchen 1 und 2 nicht die gleiche Sendung von Iron als Ausgangsmaterial verwendet worden war.

²⁾ Der höchste Smp. beträgt 74–75°, siehe unter A 1) und B 3).

bei 295—296° schmelzendes Produkt, das nach der Analyse (XVII) entsprechen dürfte und sich durch Kondensation des Amins (XIX) mit dem Bromamid gebildet hätte. Erwähnenswert ist noch, dass bei der energischen Verseifung des Säureamids mit Salzsäure bei 170—180° eine linksdrehende, bei 86—87° schmelzende Form der Säure (VII) erhalten wurde, die wir mit (VIIb) bezeichnen. Diese zeigte bei der Mischprobe mit der inaktiven Säure (VII) vom Smp. 88—89° eine Schmelzpunktserniedrigung.



2. Über das Säurehydrazid nach *Curtius*. Die Darstellung des Amins (XIX) gelang in diesem Fall, doch wurde auch hier in beträchtlicher Menge eine aus zwei Molekeln Ausgangsprodukt entstandene Verbindung beobachtet, die fast den gleichen Smp. besitzt wie (XVII), bei der Mischprobe damit jedoch eine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Da die Substanz auch die gleiche prozentuale Zusammensetzung aufweist wie (XVII), könnte vielleicht der symmetrische Harnstoff (XVIII) vorliegen.

3. Aus der Säure durch Behandeln mit Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure nach *Schmid*¹⁾. Hier verlief die Aminbildung glatt. Das Amin zeigte fast den gleichen Sdp. wie das bei 2. erhaltene (106° bei 40 mm), lieferte aber nicht die gleichen kristallisierten Derivate. Es liegt also wohl Stereoisomerie vor. Aus der linksdrehenden Form (VIIb) der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ erhielt man dagegen das gleiche Amin wie aus (VIIa) bei 2. (identifiziert durch Smp. und Mischprobe der Pikrate, Harnstoffe und Pikrate der Dimethyl-derivate).

E. Abbau des Amins $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ (XIX) über die Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ zur Dicarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Das nach D 2. dargestellte Amin $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ lieferte bei der erschöpfenden Methylierung nur ein dimethyliertes Produkt, das beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120° keine merkbare Bildung des quartären Trimethylammoniumjodids zeigte.

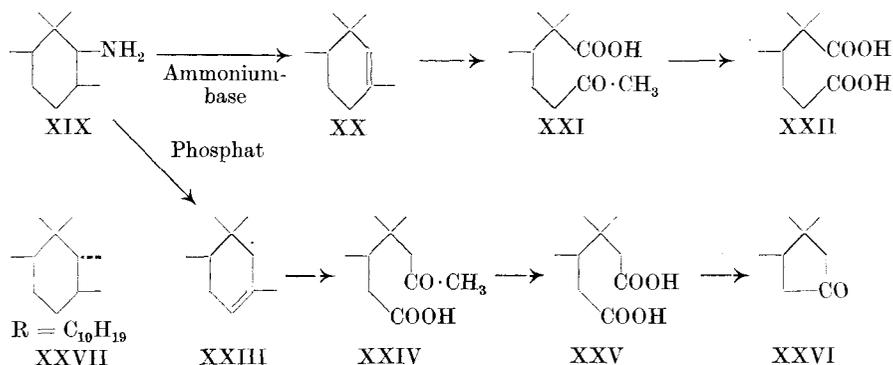
Das aus Amin von D 3. erhaltene Dimethylderivat addierte dagegen, wenn auch schwer, Methyljodid. Die aus dem quartären Jodid hergestellte Ammoniumbase lieferte beim Erhitzen einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Aus den sauren Ozonidspaltprodukten des letzteren wurde, über das bei 140—141° schmelzende Semicarbazon des Methyl-esters, in schlechter Ausbeute eine Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ isoliert. Bei der Oxydation dieser Säure mit Bromlauge konnten keine kristallisierten Produkte erhalten werden.

¹⁾ D.R.P. Nr. 500435, Frdl. 17, 2612 (1930).

Da die beschriebene Abbaureihe unbefriedigend verlief, wurde nun das Phosphat desamins hergestellt und der Pyrolyse bei 330° unterworfen. Der dabei gebildete Kohlenwasserstoff gab nach Ozonisation und Nachoxydation mit Kaliumpermanganat ein Gemisch saurer Produkte, aus dem durch fraktionierte Destillation der Methylester zwei Individuen abgetrennt werden konnten:

1. Eine Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ vom Smp. 121–122°, welche sich nach Smp. und Mischung als identisch erwies mit β,β,γ -Trimethyl-adipinsäure (XXV). Diese Verbindung war uns vom Abbau des Ions mit Ozon und Chromsäure her bereits bekannt. Sie war dort bei der stufenweisen Überführung der β,β,γ -Trimethyl-pimelinsäure zur Trimethyl-bernsteinsäure als erste Zwischenstufe¹⁾ erhalten worden. Durch Erhitzen auf 350° bildete sich 2,2,3-Trimethyl-cyclopentanon (XXVI), dessen Semicarbazon ebenfalls identisch war mit dem früher beim Abbau des Ions gewonnenen Präparat¹⁾.

2. Eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, die als Semicarbazon ihres Methylesters vom Smp. 115–117° isoliert wurde. Die nach saurer Hydrolyse des Derivates und Verseifung des erhaltenen Esters gewonnene freie Ketosäure lieferte bei der Oxydation mit Bromlauge die gleiche Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ vom Smp. 121–122° wie bei 1.



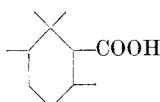
Da die Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ die Formel (XXV) (β,β,γ -Trimethyl-adipinsäure) besitzt, muss der bei der Phosphat-pyrolyse erhaltenen Ketosäure die Konstitution (XXIV) und dem Kohlenwasserstoff (XXIII) zukommen. Für das Amin kommt nur Formel (XIX) in Frage. Man muss also annehmen, dass unter den energischen Bedingungen der Phosphatzerersetzung Verschiebung der durch Abspaltung von Ammoniak gebildeten Doppelbindung stattgefunden hatte. Bei der thermischen Spaltung der quartären Ammoniumbase tritt dagegen diese Verschiebung offenbar nicht ein. Da der nach dieser Methode erhaltene Kohlenwasserstoff eine von (XXIV) ver-

¹⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, *Helv.* **25**, 188 (1942).

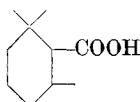
schiedene Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ liefert, besitzt diese wohl Konstitution (XXI) und der Kohlenwasserstoff entspricht (XX). Die Dicarbonsäure (XXII) konnte jedoch, wie erwähnt, nicht rein erhalten werden.

Aus diesen Resultaten geht einwandfrei hervor, dass das Iron einen Sechsring besitzt. R ($=C_{10}H_{19}$) bedeutet also in allen vorhergehenden Formeln den 1,1,2,5-Trimethyl-cyclohexauring (XXVII) und die Seitenkette befindet sich in 6-Stellung (durch punktierte Linie bezeichnet).

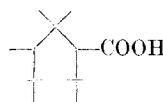
Übrigens spricht auch die schon unter B und C erwähnte schwere Verseifbarkeit des Esters von Säure $C_{11}H_{20}O_2$ (VII bzw. VIIa) für das Vorliegen eines Sechsrings. Dieser Ester ist nämlich gegen Alkali ebenso resistent wie derjenige der Dihydro-cyclogeraniumsäure (XXVIII), während der Ester einer von einem Siebenring abgeleiteten Säure (XXIX) reaktionsfähiger sein müsste, da er nur einseitig sterisch gehindert ist.



VII, VIIa



XXVIII

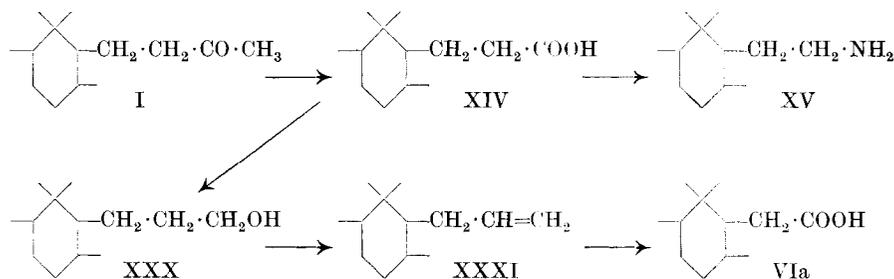


XXIX

F. Oxydation von Tetrahydro-iron mit Bromlauge zur Säure $C_{13}H_{24}O_2$ (XIV) und Abbau der letztern zum Amin $C_{12}H_{25}N$ (XV) und zur Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa).

Da die in den früheren Kapiteln beschriebenen Abbauprobe zum Teil unter energischen Bedingungen durchgeführt worden waren, wobei Umlagerungen und Isomerisierungen nicht ausgeschlossen sind, wurde folgende weitere Abbaureihe durchgeführt, um die erhaltenen Resultate zu überprüfen.

Tetrahydro-iron wurde mit Natriumhypobromit-Lösung bei 60 bis 70° zur Säure $C_{13}H_{24}O_2$ oxydiert. Diese sog. „Tetrahydro-ironsäure“, welche schon früher von *Ruzicka*¹⁾ hergestellt worden war und die bei 72–73° schmilzt, ist identisch mit der durch Verseifen des Isoxims von der *Beckmann*'schen Umlagerung des Tetrahydro-ironoxims erhaltenen Säure (XIV) (vgl. unter C). α_D beträgt +39,3°.



¹⁾ Helv. 2, 352 (1919).

Daneben wurde in geringer Menge eine zweite Säure der gleichen Bruttoformel $C_{13}H_{24}O_2$ vom Smp. 112–113° (XIVa) und $\alpha_D = +4,2^\circ$ isoliert, welche wohl ein optisches Isomeres der Säure vom Smp. 72–73° darstellt, da die Ester der beiden Säuren gleiche Konstanten aufweisen (Sdp. 92–94°, 0,3 mm). Ferner gelang es, über den Methyl ester einer aus den Vorläufern erhaltenen Fraktion von Sdp. 100–103° (10 mm) und energische Verseifung dieses Esters etwas Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 74–75° (VIIa) abzutrennen, die sich als identisch erwies mit dem beim *Wieland*'schen Abbau der optisch aktiven Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa) über das tertiäre Carbinol (VIII) erhaltenen Produkt.

Die Säure $C_{13}H_{24}O_2$ wurde auf verschiedene Weise weiter untersucht:

1. Abbau über das Azid zum Amin $C_{12}H_{25}N$ (XV). Sowohl Umsetzen des Chlorids der Säure mit aktivem Natriumazid (a) und Verkochen des Azids mit Salzsäure¹⁾ als auch Behandeln der Säure mit Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure (b) lieferte das gleiche Amin $C_{12}H_{25}N$ (XV), welches aus Tetrahydro-ironoxim über die *Beckmann*'sche Umlagerung erhalten worden war; die Identifikation wurde mit Hilfe der entsprechenden Harnstoffderivate und der Pikrate ausgeführt.

2. Abbau zur Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa). Der Ester der Säure (XIV) wurde nach *Bouveault* zum Alkohol $C_{13}H_{26}O$ (XXX) reduziert und aus letzterem über das Xanthogenat nach *Tschugaeff* der Kohlenwasserstoff (XXXI) hergestellt. Daraus erhielt man durch Einwirkung von Ozon in schlechter Ausbeute eine bei 62–63° schmelzende Säure, die mit der früher aus Tetrahydro-iron über das tertiäre Carbinol (II) gewonnenen Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa) identisch war.

3. Abbauprobe bis zu einem cyclischen Keton (XXXIV). Diese Versuche, welche mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurden, hatten keinen Erfolg (vgl. dagegen Abschnitt G).

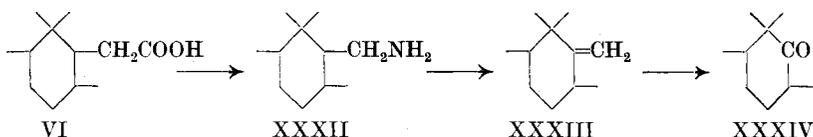
G. Abbau der Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VI) zum cyclischen Keton $C_{10}H_{18}O$ (XXXIV).

Das unter F 3. angestrebte Ziel wurde ausgehend von Säure $C_{12}H_{22}O_2$ auf folgendem Weg erreicht:

Die optisch inaktive Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 122–123° (VI) wurde mittels der modifizierten *Curtius*'schen Methode in das Amin $C_{11}H_{23}N$ (XXXII) übergeführt. Der über die quartäre Ammoniumbase hergestellte Kohlenwasserstoff (XXXIII) lieferte bei der Ozonisation ein Keton $C_{10}H_{18}O$, welches mit Hilfe des Semicarbazons vom Smp. 214–215° als 1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexanon-(6) (XXXIV) identifiziert werden konnte. Der Vergleich geschah mit einem Präparat, das durch Hydrieren des Oxymethylenacetats von 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanon-(6) hergestellt worden war²⁾.

¹⁾ C. Nägeli und E. Vogt, Helv. 15, 60 (1932).

²⁾ Vgl. nächste Mitteilung (18. dieser Reihe): Helv. 30, 2199 (1947).



Auch dieses Ergebnis zeigt wieder in eindrucklicher Weise, dass das Tetrahydro-iron und damit auch das Iron einen 1,1,2,5-tetramethylierten Cyclohexanring besitzt, und dass die Seitenkette vom Kohlenstoffatom 6 ausgeht.

II. Abbau eines Tetrahydro-irons mit geringer optischer Drehung.

Aus den Mutterlaugen des Tetrahydro-ironsemicarbazons vom Smp. 203—204° lassen sich noch gewisse Mengen tiefer schmelzender Präparate gewinnen¹⁾, aus denen man ein Keton von geringerer optischer Drehung erhält. Ein Tetrahydro-iron von $\alpha_D = +5^\circ$ aus einem Semicarbazon vom Smp. 173—175° wurde ebenfalls mit Bromlauge zur entsprechenden Tetrahydro-ironsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ abgebaut, welche in diesem Falle nicht krystallisierte. Das aus der flüssigen Säure durch Abbau über das Azid erhaltene Amin $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ erwies sich ebenfalls als verschieden von der oben unter F beschriebenen Base der gleichen Bruttoformel, da die Pikrate der beiden Amine bei der Mischprobe eine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Das Amin wurde dann auf die unter C beschriebene Art zur Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ abgebaut, welche aber wiederum nicht krystallisierte. Sie wurde durch das Anilid vom Smp. 174—176° charakterisiert.

J. Dehydrierung der Säuren $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ und von Tetrahydro-iran.

Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ („Tetrahydro-ironsäure“) gab beim Dehydrieren mit Selen bei 350° einen Kohlenwasserstoff, der bei der nachfolgenden Oxydation mit Kaliumpermanganat Mellophansäure (1,2,3,4-Benzol-tetracarbonsäure) lieferte.

Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ergab auf diesem Wege ebenfalls Mellophansäure, gleichgültig, ob man von der inaktiven Form (VI) oder dem rechtsdrehenden Isomeren (VIa) ausging. Im ersten Fall wurde noch etwas Trimellithsäure (1,2,4-Benzol-tricarbonsäure) isoliert, die durch Abspaltung der carboxylhaltigen Seitenkette entstanden war.

Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ lieferte erwartungsgemäss Trimellithsäure, da die am Ring direkt gebundene Carboxylgruppe abgespalten wird.

Tetrahydro-iran, der aus Tetrahydro-ironsemicarbazon durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* erhältliche Kohlenwasserstoff, ist schwerer dehydrierbar als die genannten Säuren. Während letztere bei 350° mit Selen reagieren, ist hier zur Dehydrierung eine Tempe-

¹⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich, Helv. **24**, 1437 (1941).

ratur von ca. 400° nötig. Bei der Oxydation des Dehydrierungsproduktes entstand Mellophansäure, wie bei den Säuren $C_{13}H_{24}O_2$ und $C_{12}H_{22}O_2$.

Die Mellophansäure wurde in allen Fällen als Tetramethylester durch Vergleich mit einem Kontrollpräparat identifiziert. Die Trimellithsäure wurde dagegen, da ihr Trimethylester flüssig ist, als solche und als Anhydrid nachgewiesen.

Die Dehydrierungsergebnisse können nicht als Beweis für den Sechsring gewertet werden, da beim Dehydrieren Umlagerungen eines Siebenringes in einen Sechsring stattfinden können.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Sucers*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Wieland'scher Abbau von Tetrahydro-iron (I) zur Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VI).

Umsetzung von Tetrahydro-iron²⁾ mit Methylmagnesiumjodid.

Zur *Grignard*'schen Lösung, die aus 14 g Methyljodid und 3 g Magnesium in 70 cm³ Äther bereitete wurde, setzte man unter Eiskühlung und Schütteln eine Lösung von 10 g Tetrahydro-iron in 50 cm³ Äther tropfenweise zu. Nach einigem Stehen kochte man noch ½ Stunde am Rückfluss. Nach der Aufarbeitung wurde nacheinander mit Natriumhydrogensulfidlösung und Natronlauge gewaschen. Fast das ganze Umsetzungsprodukt siedete bei 140–141° (12 mm) und erstarrte nach einiger Zeit. Das bei 45–48° schmelzende Carbinol (II) liess sich nicht aus einem Lösungsmittel kristallisiert gewinnen, so dass auf eine Reinigung verzichtet werden musste.

$$d_4^{20} = 0,9101; n_D^{20} = 1,4763; M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{30}O = 70,79; \text{Gef. } 70,20$$

Oxydation des Carbinols (II) mit Chromtrioxyd. 5 g Carbinol wurden in 50 cm³ Eisessig bei 80–85° allmählich mit einer Lösung von 5,7 g Chromtrioxyd (= 3 Atome Sauerstoff) in 50 cm³ Eisessig und 10 cm³ Wasser versetzt. Das Chromtrioxyd wird dabei nur langsam verbraucht. Zum Schluss wurde nochmals mit 0,9 g Chromtrioxyd bis zur reinen Grünfärbung auf 90° erhitzt. Nach dem Absaugen des Eisessigs im Vakuum wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther digeriert und dann mit Lauge in saure und neutrale Anteile zerlegt. Man erhielt 2,8 g eines von 140–160° (12 mm) siedenden neutralen Gemisches und 1,3 g Säure. Mit den neutralen Anteilen wurde die Oxydation wiederholt und dabei wieder ein ähnliches Resultat erhalten. Die sauren Oxydationsprodukte siedeten in beiden Fällen bei etwa 160–170° (12 mm) als dickflüssiges Öl, das nach einiger Zeit teilweise erstarrte. Die durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigte Säure (VI) schmolz bei 122–123°. Zur Analyse wurde aus 80-proz. Methanol umkrystallisiert, wobei der Smp. auf 123–124° stieg.

3,565; 3,830 mg Subst. gaben 9,512; 10,208 mg CO₂ und 3,564; 3,827 mg H₂O

$$\begin{array}{rcc} C_{12}H_{22}O_2 & \text{Ber. C } 72,68 & \text{H } 11,18\% \\ & \text{Gef. ,, } 72,81; 72,74 & \text{,, } 11,19; 11,18\% \\ & & \alpha_D = 0. \end{array}$$

1. Energische Wasserabspaltung aus dem Carbinol (II).

Schon beim Destillieren des Carbinols tritt meistens teilweise Wasserabspaltung ein, so dass auf eine Analyse des Destillats verzichtet werden musste. Zur vollständigen

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

²⁾ Über die Darstellung von Tetrahydro-iron siehe *L. Ruzicka*, *Helv.* **2**, 352 (1919); *L. Ruzicka, C. F. Seidel* und *G. Firmenich*, *Helv.* **24**, 1437 (1941).

Wasserabspaltung kochte man 35 g des Carbinols mit 90 cm³ 85-proz. Ameisensäure 3 Stunden am Rückfluss. Der in sehr guter Ausbeute erhaltene Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation über Natrium gereinigt, wonach er bei 120–122° (11 mm) siedete:

$$d_4^{13} = 0,8598; n_D^{13} = 1,4781; M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{28} [\bar{i}] = 68,80 \text{ Gef. } 68,60$$

Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches (III–V). 12 g desselben wurden in 100 cm³ Kohlenstofftetrachlorid mit Ozon gesättigt. Nach Zusatz von Wasser wurde am kochenden Wasserbade das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand noch einige Stunden weiter erwärmt. Nach dem Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Soda-lösung erhielt man 5,3 g saurer und 7,0 g neutraler Anteile. Letztere enthalten als flüchtigen Anteil Acetonperoxyd (Smp. 131°). Der Siedepunkt der neutralen Produkte lag bei 120–170° (12 mm). Beim Behandeln derselben mit Semicarbazid erhielt man 1,2 g eines Semicarbazons, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 203° schmolz und mit dem Tetrahydro-iron-semicarbazon gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes erleidet. Das durch Ausziehen derjenigen Anteile der neutralen Produkte, die kein Semicarbazon bildeten, mit Petroläther erhaltene Gemisch digerierte man 2 Stunden mit 6-proz. wässriger Natronlauge unter Rühren am kochenden Wasserbade. Man erhielt so, ausgehend von 45 g neutraler Ozonidspaltprodukte, nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung 14 g Säuren, die anscheinend aus vorhandenen Peroxyden entstanden sind. Eine Wiederholung dieser Behandlung mit Alkali ergab nur noch 0,5 g Säure. Diese 14,5 g Säuren siedeten zur Hälfte bei etwa 125–135° (0,2 mm), während der Rest teilweise bis gegen 180° (0,2 mm) übergeht und in der Hauptsache als Rückstand zurückbleibt. Die bei 125–135° siedende Fraktion erstarrt beim Stehen teilweise. Durch Waschen mit Petroläther konnten die Krystalle von Öl befreit werden. Umkrystallisieren aus Petroläther lieferte bei 122° schmelzende Krystalle, die mit der oben beschriebenen Säure C₁₂H₂₂O₂ (VI) des gleichen Schmelzpunktes nach der Mischprobe identisch waren. Die neben diesen Krystallen vorhandenen flüssigen Anteile, die den grössten Teil der Fraktion bilden, wurden nochmals destilliert und eine Mittelfraktion vom Sdp. 127–129° (0,2 mm) analysiert.

0,0810; 0,1129 g Subst. gaben 0,2145; 0,2996 g CO₂ und 0,0764 g; 0,1067 g H₂O

$$\begin{array}{l} C_{12}H_{22}O_2 \quad \text{Ber. C } 72,66 \quad \text{H } 11,20\% \\ \text{Gef. ,, } 72,27; 72,40 \quad \text{,, } 10,55; 10,58\% \end{array}$$

Die ursprünglichen sauren Ozonidspaltprodukte erstarrten beim Stehen teilweise. Man konnte so durch Digerieren mit Petroläther aus 35 g Rohsäure 10 g Krystalle erhalten, die sich nach dem Umkrystallisieren als identisch mit der bei 122° schmelzenden Säure erwiesen. Von den flüssigen Anteilen siedet die Hälfte bei etwa 125–130° (0,2 mm).

Methylester der sauren Ozonidspaltprodukte. Gearbeitet wurde durch Kochen der Silbersalze mit Methyljodid. Die Daten der einzelnen Ester waren:

a) Aus der Säure vom Smp. 122–123°.

Sdp. 125–126° (11 mm), $d_4^{16} = 0,9685$; $n_D^{16} = 1,4680$; M_D Ber. für C₁₃H₂₄O₂ = 61,44; Gef. 60,93; $\alpha = +0,3^\circ$.

21,356 mg Subst. verbrauchten bei 8-stündigem Kochen mit überschüssiger 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 1,016 cm³ 0,1-n. Lauge.

$$C_{13}H_{24}O_2 \text{ Äquiv.-Gew. Ber. } 212 \text{ Gef. } 210,2$$

b) Aus den flüssigen Anteilen der sauren Ozonidspaltprodukte.

Sdp. 125–128° (11 mm), $d_4^{16} = 0,9682$; $n_D^{16} = 1,4669$; M_D Ber. für C₁₃H₂₄O₂ 61,44; Gef. 60,82; $\alpha_D = +21,7^\circ$; Äquiv.-Gew. Gef. 211.

c) Aus den flüssigen Säuren von der Alkalibehandlung der neutralen Ozonidspaltprodukte.

$$\text{Sdp. } 125\text{--}128^\circ \text{ (11 mm), } d_4^{16} = 0,9681; n_D^{16} = 1,4678; \alpha_D = +21^\circ$$

Bei der alkalischen Verseifung liefert der Ester a glatt die kristallisierte Ausgangssäure, während die Ester b und c dabei flüssige Säuren ergeben, die beim Stehen nur zum ganz geringen Teil kristallisieren.

Isolierung der Säure $C_{11}H_{20}O_2$ (VIIa). Die bei einer Wiederholung der Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches (III–V) erhaltenen sauren Spaltprodukte wurden mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Dabei blieb eine kleine Menge Säure unverändert und trat auch bei Wiederholung der Behandlung mit methylalkoholischer Schwefelsäure nicht in Reaktion. Diese Säure siedete bei $102-105^\circ$ (0,3 mm), das Destillat kristallisierte teilweise. Die Krystalle waren nach Smp. ($74-75^\circ$) und Mischprobe identisch mit der Säure $C_{11}H_{20}O_2$ (VIIa), welche weiter unten beschrieben ist (siehe unter B).

2. Mildere Wasserabspaltung aus dem Carbinol (II).

228 g Carbinol wurden mit 500 cm^3 85-proz. Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am kochenden Wasserbade gerührt. Nach Fällen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Waschen mit Sodälösung siedeten unter 11 mm Druck 186 g des Reaktionsproduktes bei $120-122^\circ$ und 20 g bis 140° . Nach dem Destillieren über Natrium zeigte der bei 121° (11 mm) siedende Kohlenwasserstoff $d_4^{20} = 0,8618$.

Ozonisation dieses Kohlenwasserstoffs. Gearbeitet wurde in etwa 10-proz. Lösung in Kohlenstofftetrachlorid. Beim Spalten des Ozonids durch Erhitzen mit Wasser am kochenden Wasserbade erhielt man aus 200 g Kohlenwasserstoff 106 g saure und 30 g neutrale Produkte. Letztere wurden 2 Stunden mit 5-proz. Natronlauge am Wasserbade erhitzt, wobei man noch 10 g Säure gewann, die sich wie die direkten sauren Spaltprodukte verhielten und daher zusammen mit denselben verarbeitet wurden. Die nach der alkalischen Behandlung neutral gebliebenen Anteile siedeten zur Hälfte von $110-150^\circ$ (12 mm) und der Rest blieb als Destillationsrückstand zurück. Aus dem Destillat erhielt man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein bei $208-209^\circ$ schmelzendes Semicarbazon, das zwar einige Grade höher schmolz als das Tetrahydro-iron-semicarbazon, aber mit demselben keine Schmelzpunkterniedrigung zeigte.

4,528; 4,878 mg Subst. gaben 11,185; 12,01 mg CO_2 und 4,45; 4,71 mg H_2O
 1,721 mg Subst. gaben $0,243\text{ cm}^3 N_2$ (21° , 737 mm)
 $C_{15}H_{29}ON_3$ Ber. C 67,38 H 10,92 N 15,71%
 Gef. „ 67,37; 67,15 „ 11,00; 10,81 „ 15,90%

Die sauren Ozonidspaltprodukte wurden bei 10 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge bei $163-164^\circ$ überging.

4,013 mg Subst. gaben 10,695 mg CO_2 und 4,00 mg H_2O
 4,928 mg Subst. verbrauchten $2,424\text{ cm}^3$ 0,01-n. Natronlauge
 $C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,66 H 11,20% Äquiv.-Gew. 198,2
 Gef. „ 72,68 „ 11,16% „ „ 203,0

Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnten aus dem fast völlig kristallisierenden Produkt leicht bei $65-66^\circ$ schmelzende Krystalle (VIa) erhalten werden, die sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderten.

4,128 mg Subst. gaben 11,01 mg CO_2 und 4,11 mg H_2O
 $C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,66 H 11,20%
 Gef. „ 72,74 „ 11,14%

Methylester der Säure $C_{12}H_{22}O_2$. a) Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure findet glatte Esterbildung statt. Der Methylester siedet bei 121° (12 mm).

$d_4^{20} = 0,9627$; $n_D^{20} = 1,4678$; M_D Ber. für $C_{13}H_{24}O_2 = 61,44$ Gef. 61,25; $\alpha_D = +28^\circ$

b) Über das Silbersalz mit Methyljodid bereiteter Methylester siedete bei 119° (10 mm).

$d_4^{19} = 0,9630$; $n_D^{19} = 1,4669$; M_D Gef. = 61,12; $\alpha_D = +28^\circ$

4,182 mg Subst. gaben 11,28 mg CO₂ und 4,31 mg H₂O
 0,2005 g Subst. verbrauchten bei 4-stünd. Kochen mit 25 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge 9,1 cm³ davon.

C ₁₃ H ₂₄ O ₂	Ber. C 73,52	H 11,40%	Äquiv.-Gew. 212,2
	Gef. „ 73,56	„ 11,53%	„ „ 220

B. Wieland'scher Abbau der Säure C₁₂H₂₂O₂ zum niedrigeren Homologen C₁₁H₂₀O₂.

Überführung der Methylester der Säure C₁₂H₂₂O₂ (VI) vom Smp. 122° und ihrer flüssigen Isomeren in tertiäre Carbinole und Ozonisation der aus den letzteren hergestellten Kohlenwasserstoffe.

1. Ausgehend von krystallisierter Säure Smp. 122°. 8 g des Methylesters wurden in üblicher Weise mit der *Grignard'schen* Lösung aus 22 g Methyljodid umgesetzt und zum Schluss noch 3 Stunden gekocht. Das ganze Reaktionsprodukt wurde zur Verseifung etwa nicht umgesetzter Anteile des Methylesters einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, wobei nur ein geringer Verlust an neutraler Substanz eintrat. Beim Destillieren erhielt man 7,6 g eines von 128–132° (11 mm) siedenden Öls. Die Hauptmenge (Sdp. 130–131°, 11 mm) zeigt folgende Daten:

$$d_4^{21} = 0,9185; n_D^{21} = 1,4794; M_D \text{ Ber. für } C_{14}H_{28}O \text{ 66,17, Gef. 65,61; } \alpha_D = +0,8^\circ$$

Dieses Carbinol (VIII) wurde mit der 2½-fachen Menge 85-proz. Ameisensäure 2 Stunden am kochenden Wasserbade kräftig gerührt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff (IX und X) siedete nach dem Destillieren über Natrium bei 101–102° (11 mm):

$$d_4^{21} = 0,8496; n_D^{21} = 1,4742; M_D \text{ Ber. für } C_{14}H_{26} \overline{I} \text{ 64,18, Gef. 64,30; } \alpha_D = +0,6^\circ$$

5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in Kohlenstofftetrachloridlösung ozonisiert. Bei der Aufarbeitung wie oben erhielt man 2,8 g neutrale und 3 g saure Produkte. Letztere krystallisieren teilweise und geben nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Methylalkohol eine konstant bei 88–89° schmelzende Säure (VII).

4,030; 4,191 mg Subst. gaben 10,59; 11,03 mg CO₂ und 4,00; 4,17 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O ₂	Ber. C 71,66	H 10,96%
	Gef. „ 71,67; 71,78	„ 11,11; 11,13%

Die neutralen Ozonidsplaltprodukte gaben beim Erwärmen mit 5-proz. Natronlauge nur geringe Mengen saurer Produkte und wurden nicht weiter untersucht.

Der aus einem Präparat der eben beschriebenen Säure (VII) (Smp. 88–89°) über das Silbersalz bereitete *Methylester* siedete bei 101–102° (11 mm).

$$d_4^{20} = 0,9565; n_D^{20} = 1,4602; M_D \text{ Ber. für } C_{12}H_{22}O_2 \text{ 57,07, Gef. 56,80; } \alpha_D = 0$$

0,2063 g Subst. verbrauchten bei 5-stünd. Kochen mit 25 cm³ 0,1-n. alkoholischer Natronlauge nur 0,2 cm³ derselben, wonach also praktisch keine Verseifung stattgefunden hat.

2. Ausgehend von dem bei 125–128° (11 mm) siedenden Methylester des flüssigen Säuregemisches. Zur Verwendung kamen die im vorigen Abschnitt mit b und c bezeichneten Präparate. Die Verarbeitung geschah in dem eben beschriebenen Arbeitsgang. Die Daten des daraus erhaltenen Carbinols waren:

Sdp. 129–132° (11 mm); $d_4^{19} = 0,9215; n_D^{19} = 1,4791; M_D \text{ Ber. für } C_{14}H_{28}O \text{ 66,17, Gef. 65,35; } \alpha_D = +18^\circ.$

Die Daten des beim Erhitzen mit Ameisensäure gewonnenen Kohlenwasserstoffs waren:

Sdp. 100–103° (11 mm); $d_4^{22} = 0,8517; n_D^{22} = 1,4730; M_D \text{ Ber. für } C_{14}H_{26} \overline{I} = 64,18, Gef. 64,01; } \alpha_D = +17,8^\circ.$

Die beim Ozonisieren von 9 g des Kohlenwasserstoffs erhaltenen 5,4 g saurer Anteile siedeten in der Hauptsache zwischen 150–160° (12 mm) und krystallisierten teilweise.

Durch Abpressen auf Ton wurden die Krystalle von Öl getrennt und dann durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol weiter gereinigt. Analysiert wurden 2 Präparate vom Smp. 67–69° und 69–71°.

Säure vom Smp. 67–69°.

3,792 mg Subst. gaben 9,99 mg CO₂ und 3,675 mg H₂O
 $C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,66 H 10,96%
 Gef. „ 71,85 „ 10,85%

Säure vom Smp. 69–71°.

3,908; 3,455 mg Subst. gaben 10,26; 9,06 mg CO₂ und 3,89; 3,41 mg H₂O
 Gef. C 71,61; 71,52 H 11,14; 11,05%

Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Isomeren vom Smp. 88–89° beginnt von 69° an zu schmelzen.

Der aus einem Präparat der Säure vom Smp. 68–70° über das Silbersalz bereitete Methylester hatte die Daten:

Sdp. 101–102° (11 mm); $d_4^{23} = 0,9540$; $n_D^{23} = 1,4585$; M_D Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$ 57,07, Gef. 56,79; $\alpha_D = +7,6^\circ$.

0,2000 g Subst. verbrauchten bei 5-stünd. Kochen mit 25,0 cm³ 0,1-n. alkoholischer Lauge kein Alkali.

3. Ausgehend von krystallisierter Säure (VIa) Smp. 65–66°. 43 g des Methylesters der Säure $C_{12}H_{22}O_2$ wurden mit der *Grignard*'schen Verbindung aus 24 g Magnesium und 116 g Methyljodid umgesetzt und schliesslich 3 Stunden gekocht. Neben 2 g bei 123–124° (9 mm) siedendem Vorlauf wurden 39 g Carbinol vom Sdp. 124–127° erhalten, $d_4^{16} = 0,9237$.

4,549 mg Subst. gaben 13,19 mg CO₂ und 5,395 mg H₂O
 $C_{14}H_{28}O$ Ber. C 79,14 H 13,29%
 Gef. „ 79,08 „ 13,28%

Dieses Carbinol wurde 2½ Stunden mit 85-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbade gerührt. Nach dem Destillieren des entstandenen Kohlenwasserstoffs wurde ein kleiner Nachlauf nochmals mit Ameisensäure behandelt. Durch Destillieren über Natrium gereinigter Kohlenwasserstoff (33 g aus 39 g Carbinol) siedete bei 96–98° (10 mm).

$d_4^{20} = 0,8537$; $n_D^{20} = 1,4738$; M_D Ber. für $C_{14}H_{26}$ |₁ = 64,18 Gef. 63,95

Ozonisation. 36 g des Kohlenwasserstoffs ozonisierte man in etwa 10-proz. Lösung in Kohlenstofftetrachlorid; man erhielt so 20 g saurer und 17 g neutraler Spaltprodukte. Bei der Destillation der sauren Anteile bei 0,1 mm Druck siedete die Hauptmenge (15 g) bei 105–107° und krystallisierte fast vollständig. Ein geringer Vorlauf und ein bis 120° siedender Nachlauf (zusammen 2 g) krystallisierten teilweise. Umkrystallisieren aus 70-proz. Methylalkohol lieferte eine bei 74–75° schmelzende Säure.

$[\alpha]_D = +13^\circ$ (0,367 g Substanz in 5 cm³ Benzol)

4,250 mg Subst. gaben 11,125 mg CO₂ und 4,18 mg H₂O
 7,995 mg Subst. verbrauchten 4,549 cm³ 0,01-n. Natronlauge
 $C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,66 H 10,96% Äquiv.-Gew. 184
 Gef. „ 71,40 „ 11,01% „ „ 176

Mit der oben beschriebenen Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 88–89° tritt eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes ein, nicht dagegen mit der oben beschriebenen Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 69–71° (VIIa).

Anilid. Dieses schmolz nach Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 183–184°.

Der übers Silbersalz bereitete Methylester siedete bei 98–100° (10 mm).

$d_4^{19} = 0,9576$; $n_D^{19} = 1,4605$; M_D Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$ 57,07, Gef. 56,74; $\alpha_D = +10^\circ$.

3,457 mg Subst. gaben 9,18 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O
 $C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,66 H 11,21%
 Gef. „ 72,42 „ 11,24%

Bei 15-stündigem Kochen des Esters mit 0,5-n. methylalkoholischer Kalilauge trat kein Alkaliverbrauch ein.

Untersuchung der bei der Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches (IX und X) entstandenen Neutralteile.

Die bei der Verarbeitung von ca. 80 g Methyl ester der Säure $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 65–66° (c) erhaltenen 36 g betragenden Neutralteile waren ziemlich dünnflüssig und zeigten schwache Peroxydreaktion. Eine beträchtliche Menge Krystalle, die sich am Kolbenboden beim langen Stehen abgeschieden hatte, wurde abfiltriert und zeigte nach Waschen mit Pentan den Smp. 183–184°. Das Öl wurde kurze Zeit mit 5-proz. NaOH am Wasserbad erwärmt und aus der Lauge 3 g saure Produkte gewonnen, wovon 1,4 g bei 110–150° (0,3 mm) destillierten. Die neutral gebliebenen Teile wurden 2mal im *Widmer*-Kolben fraktioniert.

1. 10 mm 75–78° 0,4 g; 2. 78–83° 4,0 g; 3. 83–95° 1,0 g; 4. 95–115° 1,2 g; 5. 115–125° 3,1 g; 0,04 mm; 6. 73–78° 3,1 g; 7. 78–95° 1,8 g; Rückstand ca. 12 g.

Mit den Fraktionen 1 und 2 ging etwas Acetonperoxyd über, Schmelzpunkt nach Waschen mit Pentan 132–133°. Die Fraktionen 4, 5 und 6 krystallisierten schon nach der ersten Destillation. Die Krystalle schmolzen nach Absaugen und Waschen mit Pentan roh bei 178–180°. Die Substanz wurde aus Benzol bis zum konstanten Smp. 183–184° umkrystallisiert. Sie zeigte schwache Peroxydreaktion.

4,748; 3,379 mg Subst. gaben 12,86; 9,16 mg CO_2 und 4,99; 3,54 mg H_2O
 $C_{13}H_{24}O_2$ (Peroxyd) Ber. C 73,52 H 11,40%
 Gef. „ 73,87; 73,93 „ 11,76; 11,73%

Die flüssigen Anteile der Fraktionen 5 und 6 lieferten ein Semicarbazon, das nach 2mal Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 204–205° schmolz.

3,181 mg Subst. gaben 7,76 mg CO_2 und 3,13 mg H_2O
 $C_{14}H_{27}ON_3$ (aus $C_{13}H_{24}O$) Ber. C 66,36 H 10,74%
 Gef. „ 66,53 „ 11,01%

Fraktion 2 vom Sdp. 78–83° (10 mm) zeigte folgende Konstanten:

$d_4^{22} = 0,9454$; $n_D^{20} = 1,4650$; $[z]_D = -8,2^0$

Dichte und Refraktion stimmen gut überein mit den entsprechenden Daten einer gleichsiedenden Fraktion des Neutralen, die bei der Ozonisation des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{22}$, aus Amin $C_{12}H_{25}N$ (aus Tetrahydro-ironoxim) erhalten wurde (siehe unter C). Es gelang nicht, diese Fraktion, die offenbar aus Aldehyd bestand, mit Kaliumpermanganat zur Säure zu oxydieren. In Acetonlösung bei Zimmertemperatur wurde die Permanganatlösung nicht entfärbt.

Mit Platinoxyd in Eisessig konnte der Aldehyd nicht zum Alkohol hydriert werden, auch nicht bei wiederholtem Zusatz von frischem Katalysator. Es wurde bloss ungefähr der vierte Teil der theoretischen Menge Wasserstoff aufgenommen.

Die Reduktion mit Natriumamalgam in Eisessig lieferte nur eine minime Ausbeute an Alkohol, der mit Triäthylborat von der Hauptmenge nicht angegriffenen Aldehyds abgetrennt wurde (aus 2 g Aldehydfraktion 0,1 g Öl vom Sdp. 87–89°, 10 mm). Dagegen gelang die Reduktion mit Natrium (30-facher Überschuss) und absolutem Alkohol. Das Produkt siedete nach der Aufarbeitung bei 85–90° (12 mm).

6,64; 7,40 mg Subst. gaben (5 Min. auf 80° erhitzt) 1,10 cm³ CH_4 (22°, 709 mm); 1,20 cm³ CH_4 (22°, 709 mm)

$C_{11}H_{22}O$ Ber. akt. OH 10,0 Gef. akt. OH 10,81; 10,63%

C. Beckmann'sche Umlagerung des Tetrahydro-ironoxims und Abbau des erhaltenen Amins $C_{12}H_{25}N$ (XV) zur Säure $C_{11}H_{20}O_2$ (VIIa).

Oxim. 10 g Tetrahydro-iron kochte man in 40 cm³ Alkohol mit 5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 6 g Natriumhydrogencarbonat einige Stunden am Wasserbad. Das Oxim siedet bei 122–123° (0,1 mm), $d_4^{20} = 0,9625$.

4,427 mg Subst. gaben 12,12 mg CO₂ und 4,75 mg H₂O

C₁₄H₂₇ON Ber. C 74,61 H 12,08%
Gef. C 74,67 „ 12,01%

Beim Stehen erstarrt das dickflüssige Öl und liefert bei langsamem Verdunsten einer Lösung in 90-proz. Methylalkohol glänzende Blättchen vom Smp. 81—83°.

Isoxim (XII und XIII). 60 g Oxim wurden in Portionen von 5 g mit je 10 cm³ Schwefelsäure, die durch Mischen von 4 Vol. konz. Säure und 1 Vol. Wasser bereitet war, kurz aufgeköcht und auf Eis gegossen. Nach dem Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung erhielt man 50 g neutrales Produkt, das fast vollständig bei 150—155° (0,1 mm) als zähflüssiges Öl siedete.

Verseifung. Die Gesamtmenge des Isoxims wurde mit 300 cm³ konz. Salzsäure im Ölbade 15 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch bildete nach dem Erkalten eine Krystallmasse. Aufgearbeitet wurde durch Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Äther. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge konnten die sauren Verseifungsprodukte gewonnen werden. Im Äther blieben geringe Mengen neutraler Produkte gelöst. Durch Übersättigen der salzsauren Lösung mit Kalilauge wurde die Base in Freiheit gesetzt und dann in Äther aufgenommen. Die erhaltenen 5 g saures Produkt (XIV) krystallisierten vollständig. Umkrystallisieren aus 80-proz. Methylalkohol lieferte konstant bei 72—73° schmelzende Krystalle.

3,726 mg Subst. gaben 10,015 mg CO₂ und 3,78 mg H₂O

C₁₃H₂₄O₂ Ber. C 73,52 H 11,40%
Gef. „ 73,30 „ 11,35%

Von den erhaltenen 30 g basischer Produkte siedeten 25 g bei 110—120° (10 mm). Die bei 114° (10 mm) siedende Hauptfraktion des Amins (XV) wurde untersucht.

3,790 mg Subst. gaben 10,94 mg CO₂ und 4,63 mg H₂O

C₁₂H₂₅N Ber. C 78,59 H 13,75%
Gef. „ 78,72 „ 13,67%

$d_4^{20} = 0,8958$; $n_D^{20} = 1,4811$, M_D Ber. für C₁₂H₂₅N = 58,83, Gef. 58,26

Derivate des Amins. a) Harnstoffderivat: 0,2 g Base wurden in 2 cm³ norm. Salzsäure gelöst und zur Trockene verdampft. Dazu fügte man 0,12 g Kaliumcyanat, in wenig kaltem Wasser gelöst und erwärmte 2 Stunden am Wasserbad. Das Abscheidungsprodukt schmolz nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther-Gemisch bei 115—116°.

b) Pikrat. Smp. 212—213°, aus Alkohol.

c) Anilid. Die wässrigen Lösungen von der Aufarbeitung wurden zusammengegeben, mit Salzsäure angesäuert und im Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Aus dem Extrakt wurde durch Erwärmen mit Thionylchlorid, Verdünnen mit absolutem Äther, Zufügen von Anilin und längeres Schütteln mit 8-proz. Salzsäure das Anilid bereitet. Man erhielt so 3,5 g Rohprodukt vom Smp. 112°. Umkrystallisieren aus Benzol lieferte reines Acetanilid (Smp. und Mischprobe 114°).

Weiterer Abbau des Amins (XV) über die Ammoniumbase.

10 g des Amins (XV) wurden mit je 4 Mol Methyljodid und Natriumäthylat behandelt, wobei man die Reagentien molweise nacheinander zufügte. Aufgearbeitet wurde durch Absaugen des Methylalkohols im Vakuum, Versetzen mit Wasser und Abfiltrieren des schwer löslichen quaternären Jodids (= 18 g). Dieses wurde mit Wasser gewaschen und dann aus einem Gemisch von 1 Teil Methylalkohol und 2 Teilen Wasser umkrystallisiert. Die farblosen Blättchen schmolzen bei 295—296° unter Zersetzung; weiteres Um-lösen änderte den Schmelzpunkt nicht.

4,077 mg Subst. gaben 7,57 mg CO₂ und 3,225 mg H₂O

C₁₅H₃₂NJ Ber. C 50,97 H 9,11%
Gef. „ 50,64 „ 8,85%

12 g quaternäres Ammoniumjodid vom Smp. 295° wurden mit 50 cm³ Wasser und mit Silberoxyd, das aus 12 g Silbernitrat bereitet war, 2 Stunden geschüttelt. Das Ammoniumsalz war danach vollständig verschwunden. Nach dem Abfiltrieren vom Silberjodid dampfte man die wässrige Lösung in einem geräumigen Kolben im Vakuum ein. Zur Zersetzung der Ammoniumbase erhitzte man bei 10 mm Druck auf etwa 160° und kondensierte die flüchtigen Produkte in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage. Nach dem Trennen mit verdünnter Salzsäure in basische und neutrale Anteile wurden beide destilliert. Aus zusammen 34 g quaternärem Ammoniumjodid erhielt man 9 g destillierten Kohlenwasserstoff und 6 g Amin. Das Amin lieferte beim Versetzen mit Methyljodid wieder das ursprüngliche, bei 295° schmelzende Produkt. Der Kohlenwasserstoff (XIV) siedete bei 69–70° (10 mm).

$d_4^{20} = 0,8447$; $n_D^{20} = 1,4680$; M_D Ber. für C₁₂H₂₂ $\bar{1} = 54,95$; Gef. 54,73

3,822 mg Subst. gaben 12,125 mg CO₂ und 4,61 mg H₂O

C₁₂H₂₂ Ber. C 86,65 H 13,35%

Gef. „ 86,58 „ 13,50%

Ozonisation. 5 g Kohlenwasserstoff wurden in 50 cm³ Kohlenstofftetrachlorid, das man vorher durch Destillation über Phosphorpentoxyd gereinigt hatte, ozonisiert. Das Lösungsmittel wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum fast völlig abgedunstet. Den Rückstand versetzte man mit 15 cm³ Wasser und erwärmte ihn in einem Ölbad auf etwa 70°, wo die Zersetzung beginnt. Es waren Vorlagen vorgeschaltet, die mit Eis-Kochsalz und Kohlendioxyd-Äther gekühlt wurden. Die Temperatur des Bades steigerte man allmählich auf 120°, wobei die Hauptmenge des Wassers überdestillierte. Im Destillat konnte man reichliche Mengen Formaldehyd als p-Nitrophenylhydrazon (Smp. und Mischprobe 180°) nachweisen. Die Spaltungsprodukte wurden durch Schütteln mit Äther und Natronlauge in saure (= 2,0 g) und neutrale (2,5 g) Anteile getrennt. Die ersteren siedeten fast vollständig bei 102–103° (0,2 mm) und erstarrten rasch. Umkrystallisieren aus 70-proz. Methylalkohol lieferte eine bei 74–75° konstant schmelzende Säure, die mit der oben beschriebenen C₁₁H₂₀O₂ (VIIa) vom gleichen Schmelzpunkt nach der Mischprobe identisch war. Die neutralen Anteile zeigten Peroxydreaktion (Natriumjodid und Stärke) und wurden daher 1 Stunde mit 5-proz. Natronlauge am kochenden Wasserbade erwärmt. Die Peroxydreaktion war jetzt negativ. Die Hauptmenge der neutralen Produkte siedete bei 78–80° (10 mm). Es konnte daraus ein nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 223–224° schmelzendes Semicarbazon erhalten werden.

4,093 mg Subst. gaben 9,605 mg CO₂ und 3,735 mg H₂O

C₁₂H₂₃ON₃ aus C₁₁H₂₀O Ber. C 63,96 H 10,29%

Gef. „ 64,04 „ 10,21%

Es ist dies wahrscheinlich das Semicarbazon des der Säure C₁₁H₂₀O₂ entsprechenden Aldehyds C₁₁H₂₀O.

D. Abbau der Säure C₁₁H₂₀O₂ (VIIa) zum Amin C₁₀H₂₁N (XIX).

1. Aus dem Säureamid mit Bromlauge.

20 g Säure C₁₁H₂₀O₂ (Smp. des angewandten Präparates 72–74°) wurden mit 34 g Thionylchlorid und 50 cm³ Petroläther gekocht und nach dem Absaugen der flüchtigen Produkte im Vakuum destilliert. Das Säurechlorid siedete bei 100–102° (10 mm) (= 21 g). Man löste es in 50 cm³ Benzol auf und sättigte die Lösung durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas. Umkrystallisieren aus 70-proz. Methylalkohol und dann aus Benzol lieferte das bei 142° schmelzende Säureamid.

3,904 mg Subst. gaben 10,31 mg CO₂ und 4,12 mg H₂O

C₁₁H₂₁ON Ber. C 72,04 H 11,57%

Gef. „ 72,02 „ 11,75%

3,2 g Brom wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 5,6 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser umgesetzt. Man fügte 3,6 g Säureamid zu, das mit Wasser zu einer Paste angerührt war. Nach kurzem Digerieren filtrierte man von 0,8 g ungelöstem Säureamid

ab und erhitzte am kochenden Wasserbade, bis die gelbe Farbe verschwunden war. Es schieden sich dabei Öltröpfchen ab, die nach kurzer Zeit erstarrten. Dieses Produkt wurde abfiltriert, mit Äther gut gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Smp. lag bei 294—295° (0,6 g).

4,045; 3,569 mg Subst. gaben 11,05; 9,745 mg CO₂ und 4,30; 3,79 mg H₂O
2,927 mg Subst. gaben 0,223 cm³ N₂ (20,5°, 727 mm)

C ₂₁ H ₄₀ ON ₂	Ber. C 74,94	H 11,99	N 8,33%
	Gef. „ 74,50; 74,47	„ 11,93; 11,88	„ 8,48%

Die Zusammensetzung entspricht einem Produkt entstanden aus 1 Mol Bromamid und 1 Mol Amin bzw. dem eines symmetrischen Harnstoffs. Infolge der Verschiedenheit mit dem bei 296—297° schmelzenden Produkt vom Curtius'schen Abbau¹⁾ liegt hier wahrscheinlich Verbindung (XVII) vor.

Der ätherischen Lösung konnten durch Ausschütteln mit Salzsäure und Übersättigen der salzsauren Lösung mit Lauge 0,5 g Amin entzogen werden. In der ätherischen Lösung blieben schmierige neutrale Produkte.

Isomerisierung der Säure C₁₁H₂₀O₂ (VIIa) vom Smp. 74—75° durch Erhitzen ihres Amids mit konz. Salzsäure. Das bei 142° schmelzende Amid dieser Säure blieb beim Kochen mit konz. Salzsäure unverändert. Bei 3-tägigem Erhitzen von 5 g Amid mit 10 cm³ konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 170—180° trat dagegen fast völlige Verseifung ein. Die erhaltene Säure schmolz nach Umkrystallisieren aus 70-proz. Methylalkohol konstant bei 86—87° und gab mit dem oben erwähnten Präparat vom Smp. 88—89° gemischt eine Schmelzpunktserniedrigung.

$[\alpha]_D = -25^\circ$ (c = 10% in Alkohol)

3,912 mg Subst. gaben 10,25 mg CO₂ und 3,87 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O ₂	Ber. C 71,66	H 10,96%
	Gef. „ 71,46	„ 11,07%

Methylester. Der mit Diazomethan hergestellte Methylester siedete bei 101—102° (10 mm).

$d_4^{21} = 0,9513$; $n_D^{21} = 1,4565$; Ber. M_D für C₁₂H₂₂O₂ 57,07; Gef. 56,72

3,481 mg Subst. gaben 9,27 mg CO₂ und 3,42 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Ber. C 72,66	H 11,21%
	Gef. „ 72,63	„ 10,99%

Bei 2-stündigem Kochen des Esters mit 0,13-n. alkoholischer Kalilauge wurde kein Alkali verbraucht.

2. Curtius'scher Abbau der Säure C₁₁H₂₀O₂ (VIIa) (Smp. 74° und tiefer) über das Hydrazid.

Hydrazid. 8 g des Säurechlorids wurden zu 20 g wasserfreiem Hydrazin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und andauerndem Schütteln tropfenweise zugegeben. Es scheidet sich dabei eine feste Substanz ab, die sich zusammenballt. Das Reaktionsgemisch wurde oft mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge und Kochsalz versetzt und das abgeschiedene Hydrazid in Äther aufgenommen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol lag der Smp. bei 155—156°. Die in Nadelchen krystallisierende Substanz (= 3,6 g) ist in Alkohol leicht löslich. Aus den Mutterlauge erhielt man noch etwa 3 g amorphes Produkt.

3,829 mg Subst. (Smp. 155—156°) gaben 9,35 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	Ber. C 66,61	H 11,20%
	Gef. „ 66,60	„ 11,22%

In der ätherischen Lösung sind noch geringe Mengen eines neutralen Produktes enthalten. Wenn man gleiche Gewichtsmengen Säurechlorid und Hydrazin umsetzt, so

¹⁾ Siehe unter 2.

nehmen diese neutralen Anteile auf Kosten des Hydrazids zu. Die neutrale Substanz scheidet sich aus der Benzollösung gallertartig ab und wurde nochmals aus wässrigem Methylalkohol umgelöst. Deren Zersetzungspunkt liegt bei etwa 250°. Die Analyse stimmt auf das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Hydrazin mit 2 Mol Säurechlorid.

3,898 mg Subst. gaben 10,34 mg CO₂ und 3,82 mg H₂O
 $C_{22}H_{40}O_2N_2$ Ber. C 72,46 H 11,06%
 Gef. „ 72,34 „ 10,97%

Bei der letztgenannten Arbeitsweise wurde noch eine geringe Menge eines in Äther sehr schwer löslichen Produkts beobachtet, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 305–310° schmolz und nicht weiter untersucht wurde.

Umsetzung des Azids. 2 g Hydrazid vom Smp. 154° wurden in 20 cm³ Wasser und 10 cm³ 1-n. Salzsäure gelöst. Nach Überschichten mit Äther fügte man dazu unter Eiskühlung und Rühren langsam eine Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 15 cm³ Wasser. Das Reaktionsgemisch zog man mehrmals mit Äther aus und schüttelte die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser. Da schon bei 1-stünd. Trocknen mit Calciumchlorid eine schwache Gasentwicklung auftrat, wurde die ätherische Lösung mit absolutem Alkohol versetzt und nach dem Abdestillieren des Äthers 8 Stunden gekocht. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Alkohols nahm man den Rückstand in Äther auf und schüttelte mit verdünnter Salzsäure aus. Übersättigen der salzsauren Lösung mit Lauge lieferte nur Spuren basischer Anteile, die Amingeruch aufwiesen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der sich vollständig in Petroläther löste. Nach 20-stündigem Kochen des letzteren mit konz. Salzsäure war fast alles gelöst. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser einige Mal mit Äther ausgeschüttelt. Das dabei in Äther übergehende, neutrale Produkt ist fest und besteht aus einem Gemisch, wovon ein Teil in Benzol schwerlöslich war und beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol konstant bei 296–297° schmolz. Gemischt mit der gleich schmelzenden Verbindung vom *Hoffmann'schen* Abbau trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 5° ein. Es liegt hier wahrscheinlich der symmetrische Harnstoff (XVIII) vor.

3,694 mg Subst. gaben 10,04 CO₂ und 3,98 mg H₂O
 $C_{21}H_{40}ON_2$ Ber. C 74,94 H 12,00%
 Gef. „ 74,17 „ 12,05%

Die nach dem Versetzen der salzsauren Lösung mit Lauge und Aufnehmen in Äther erhaltenen neutralen Produkte liefern beim Destillieren 1 g des bei 70–74° (10 mm) siedenden, flüssigen Amins (XIX) (fast 60% Ausbeute). Als Destillationsrückstand blieben etwa 0,1 g Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol durch Smp. und Mischprobe 142° sowie Analyse (Gef. C 71,94; H 11,40%) mit dem oben beschriebenen Amid der Säure C₁₁H₂₀O₂ identisch waren. Das Amin wurde nochmals für die Analyse destilliert, wobei es bei 104–105° (40 mm) siedete.

3,981 mg Subst. gaben 11,265 mg CO₂ und 4,855 mg H₂O
 $C_{10}H_{21}N$ Ber. C 77,32 H 13,66%
 Gef. „ 77,17 „ 13,64%

Bei einem anderen Versuch (ausgehend von den Mutterlaugen des reinen Hydrazids), der genau gleich ausgeführt war, krystallisierte der Rückstand nach dem Verdunsten des Alkohols von der Spaltung des Azids. Die Krystalle konnten durch Petroläther vom sirupösen Urethan getrennt und aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt lag bei 176–177° und die Analyse stimmte auf ein Säureamid.

3,964 mg Subst. gaben 10,45 mg CO₂ und 4,10 mg H₂O
 3,853 mg Subst. gaben 0,271 cm³ N₂ (20°, 718 mm)
 $C_{11}H_{21}ON$ Ber. C 72,04 H 11,57 N 7,65%
 Gef. „ 71,90 „ 11,57 „ 7,74%

Derivate des Amins (XIX), a) Harnstoff. Das Hydrochlorid der Base wurde in wässriger Lösung mit Kaliumcyanat erwärmt. Die zuerst ölige Abscheidung kristallisierte nach 2-stündigem Erhitzen. Umkristallisieren aus Essigester-Cyclohexangemisch (1:1) lieferte Nadelchen vom Smp. 158—159°.

3,799 mg Subst. gaben 9,265 mg CO₂ und 3,775 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	Ber. C 66,61	H 11,20%
	Gef. „ 66,52	„ 11,10%

b) Pikrat. 0,2 g Amin wurden mit einer warm gesättigten Lösung von 0,3 g Pikrinsäure in Alkohol zusammengegeben und dann durch Zusatz von wenig Wasser und Stehenlassen das Pikrat abgeschieden. Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol lieferte konstant bei 200—201° schmelzende gelbe Blättchen.

3. Aus der Säure (VII und VIIa) durch Behandeln mit Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure nach Schmid¹⁾.

8 g der Säure, die z. T. kristallisierte Anteile (Gemisch von VII und VIIa) enthielt, wurden in 15 g konz. Schwefelsäure kalt gelöst, mit 15 cm³ Chloroform versetzt und dazu bei 40° eine Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung, die aus 6,5 g Natriumazid bereitet und in 40 cm³ Chloroform gelöst war²⁾, allmählich zugetropft. Die Temperatur des Gemisches wurde noch 10 Stunden bei 40—45° gehalten. Nach der Abtrennung der Chloroformschicht verdünnte man die Schwefelsäure mit Wasser, machte alkalisch und zog das Amin mit Äther aus. Zur besseren Befreiung von Beimengungen löste man das rohe Amin in verdünnter Salzsäure, schüttelte mit Äther aus, übersättigte die salzsaure Lösung wieder mit Lauge und nahm das Amin in Äther auf. Man erhielt beim Destillieren des letzteren 5,8 g Öl vom Sdp. 109—110° (40 mm).

Derivate des Amins (XIX). Der wie oben hergestellte Harnstoff schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Cyclohexan bei 140—144° und gab mit dem oben beschriebenen Präparat vom Smp. 158—159° eine Schmelzpunktserniedrigung.

3,911 mg Subst. gaben 9,555 mg CO₂ und 3,865 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	Ber. C 66,61	H 11,20%
	Gef. „ 66,63	„ 11,06%

Das Pikrat dieses Amins schmolz nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol bei 182—184° (gelbe Nadeln). Die Mischprobe mit dem Pikrat vom Smp. 200° war schon unter 170° geschmolzen.

4. Aus der Säure (VIIb) (linksdrehende Form von VII bzw. VIIa) nach der gleichen Methode.

Das Amin siedete bei 107—108° (40 mm). Die folgenden Derivate wurden wie oben hergestellt und gereinigt. Das Pikrat schmolz bei 200—201°, der Harnstoff bei 157—158° und das Pikrat des dimethylierten Amins bei 206—207°. Die Mischproben mit den genau gleich (bzw. ± 1° verschieden) schmelzenden Derivaten des Amins aus der Säure vom Smp. 74—75° gaben keine Schmelzerniedrigung.

Das Amin liess sich nicht in das quart. Ammoniumjodid überführen.

E. Abbau des Amins C₁₀H₂₁N (XIX) über die Ketosäure C₁₀H₁₈O₃ zur Dicarbonsäure C₉H₁₆O₄.

Methylierung des Amins (XIX) von D 2. 0,5 g des Amins (XIX) wurden mit Methyljodid und Natriummethylat in der schon unter C beschriebenen Weise behandelt,

¹⁾ D.R.P. Nr. 500435, *Frdl.* 17, 2612 (1930).

²⁾ Zur Herstellung dieser Lösung löste man das Natriumazid in der 5-fachen Menge Wasser und fügte dazu unter schwachem Erwärmen das gleiche Gewicht konz. Schwefelsäure, in der 6-fachen Menge Wasser gelöst. Man destillierte die Stickstoffwasserstoffsäure solange in eine Vorlage zu 40 cm³ Chloroform, bis die Temperatur des Dampfes 90° betrug. Die Chloroformlösung wurde schliesslich mit Calciumchlorid getrocknet.

wobei zum Schlusse ein Überschuss von Methyljodid vorhanden war. Beim Erkalten fallen Blättchen aus, die aus Wasser unter Zusatz von wenig Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Hydrojodids des dimethylierten Amins (XVIII) lag bei 250—251°.

3,969 mg Subst. gaben 6,745 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₆ NJ	Ber. C 46,30	H 8,43%
Gef. „	46,35	„ 8,49%

Die alkoholische Mutterlauge des Hydrojodids wurde eingedunstet und mit Lauge versetzt. Aus dem dabei abgeschiedenen 0,2 g öligen, dimethylierten Amin (XVIII) konnte mit heiss gesättigter Pikrinsäurelösung in Alkohol ein krystallisiertes Pikrat erhalten werden, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205—206° schmolz.

4,171 mg Subst. gaben 7,97 mg CO₂ und 2,55 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₈ O ₇ N ₄	Ber. C 52,42	H 6,85%
Gef. „	52,15	„ 6,84%

Auch beim Behandeln des dimethylierten Amins mit überschüssigem Methyljodid bei 120° wurde keine Addition beobachtet.

Methylierung des Amins von D 3. Dieses Amin wurde mit 3 Mol Methyljodid erschöpfend methyliert. Zum Schlusse wurde solange mit überschüssigem Methyljodid gekocht, bis die Reaktion neutral war. Den Methylalkohol dampfte man im Vakuum bei tiefer Temperatur ab, machte den Rückstand mit Natronlauge alkalisch und schüttelte mit Äther aus. Die Menge des erhaltenen dimethylierten Amins war gleich der des Ausgangsamins.

Das Pikrat, das wie oben hergestellt und umkrystallisiert wurde, schmolz bei 180—183°. Mit dem obigen bei 205° schmelzenden Präparat gemischt tritt keine Schmelzpunkts-erniedrigung ein.

4,107 mg Subst. gaben 7,83 mg CO₂ und 2,47 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₈ O ₇ N ₄	Ber. C 52,42	H 6,85%
Gef. „	52,00	„ 6,73%

Das oben erhaltene dimethylierte Amin wurde im Einschlussrohr mit Methyljodid auf 100° erhitzt. Der erstarrte Rohrinhalt wurde in Methanol gelöst. Die nach Konzentrieren der Lösung ausgefallenen Krystalle schmolzen nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 250—251°. Sie bestanden aus dem Hydrojodid des dimethylierten Amins, das nach der Mischprobe mit dem Präparat von der Methylierung von D 2 vom gleichen Schmelzpunkt identisch war. Durch Versetzen der methylalkoholischen Mutterlauge mit Äther, Umkrystallisieren der ausgefallenen Substanz aus Wasser und hierauf aus einem Gemisch von Chloroform und Essigester, wurde das etwas unscharf zwischen 240 und 245° schmelzende quartäre Ammoniumjodid erhalten.

3,910 mg Subst. gaben 6,83 mg CO₂ und 3,13 mg H₂O

C ₁₃ H ₂₈ NJ	Ber. C 48,00	H 8,68%
Gef. „	47,64	„ 8,96%

Wird die erschöpfende Methylierung in Äthylalkohol durchgeführt und die nicht zu stark verdünnte alkalische Lösung (nach dem Ausziehen des dimethylierten Amins mit Äther) noch mit 20-proz. Natronlauge versetzt, so wird das quartäre Ammoniumjodid ausgesalzt. Dasselbe wurde filtriert und aus Chloroform-Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Jodids lag bei 252—255°.

Weiterer Abbau des quartären Ammoniumjodids vom Smp. 252—255°.

Dieses Produkt, das man bei Durchführung der erschöpfenden Methylierung bei erhöhter Temperatur, also in äthylalkoholischer Lösung oder noch besser beim Arbeiten unter Druck bei 100—120°, in reichlicher Menge erhalten kann, wurde mehrere Stunden in wässriger Lösung mit Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtrieren dampfte man die wässrige Lösung im Vakuum zur Trockene und erhitzte den Rückstand auf 100—130°.

Die flüchtigen Zersetzungsprodukte trennte man durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure und Äther in neutrale und basische Anteile (0,8 g bzw. 5,6 aus 13 g Jodid). Das basische Produkt, das wohl das dimethylierte Amin war, erhitzte man wieder mit Methyljodid im Einschlussrohr und wiederholte mit dem so hergestellten quartären Ammoniumjodid die Zersetzung. Man stellte so durch mehrmalige Wiederholung der Operation etwas mehr Kohlenwasserstoff her, der durch zweimalige Destillation der neutralen Zersetzungsprodukte über Natrium gereinigt wurde. Der Sdp. lag bei 158–160° (720 mm); $d_4^{22} = 0,8162$.

Ozonisation. 1 g Kohlenwasserstoff wurde in 8 cm³ Kohlenstofftetrachlorid ozonisiert und die durch Erhitzen mit Wasser zersetzte Ozonidlösung unter Eiskühlung bis zur Violettfärbung mit 3-proz. Permanganatlösung versetzt, wozu etwa 0,12 g Kaliumpermanganat nötig waren. Man trennte dann in neutrale und saure Anteile. Letztere wurden durch erschöpfende Extraktion mit Äther isoliert. Da eine kleine Probe mit p-Nitrophenylhydrazin eine Umsetzung zeigte, erhitzte man zur Zerlegung etwa daneben vorhandener Peroxyde 2 Stunden mit 5-proz. Natronlauge am Wasserbade. Die Lösung wurde wieder mit verdünnter Permanganatlösung unter Eiskühlung bis zur Violettfärbung versetzt (Verbrauch 0,3 g Kaliumpermanganat). Die schliesslich durch Extraktion der angesäuerten Lösung gewonnenen 0,6 g Säure wurden mit Diazomethan verestert. Nach zweimaliger Destillation siedete die Hälfte des Esters bei 125–127° (15 mm). Da derselbe nach den Analysendaten ein Gemisch war, bereitete man daraus das Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Methylalkohol konstant bei 140° schmolz.

4,040 mg Subst. gaben 8,34 mg CO₂ und 3,27 mg H₂O

2,122 mg Subst. gaben 0,322 cm³ N₂ (21°, 715 mm)

C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N ₃	Ber. C	56,01	H	9,02	N	16,33%
	Gef. „	56,34	„	9,05	„	16,57%

Die Bromlaugeoxydation der Ketosäure lieferte keine brauchbaren Ergebnisse.

Abbau desamins C₁₀H₂₁N (XIX) aus der Säure C₁₁H₂₀O₂ (VIIa) vom Smp. 74–75° über das Phosphat.

5 g Amin wurden mit einer Lösung von 5,3 g 85-proz. Phosphorsäure in wenig Wasser versetzt und dann bei gewöhnlichem Druck in einem Destillierkölbchen zur Trockne verdampft. Beim Versuch, im Vakuum zu arbeiten, trat starkes Schäumen ein. Den Rückstand erhitzte man im Stickstoffstrom auf 320–330° und die Zersetzungsprodukte kondensierte man in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage. Durch Aufarbeiten mit Äther und verdünnter Salzsäure erhielt man nach dem Verdunsten des Äthers 3 g rohen Kohlenwasserstoff (XXIII). Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Lauge wurde 1 g Amin regeneriert. Der reine Kohlenwasserstoff siedete nach zweimaligem Destillieren über Natrium bei 158–159° (720 mm); $d_4^{19} = 0,8183$.

3,833 mg Subst. gaben 12,215 mg CO₂ und 4,50 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₈	Ber. C	86,87	H	13,12%
	Gef. „	86,97	„	13,16%

Ganz ähnlich war das Ergebnis bei Anwendung des dimethyliertenamins. Der durch Destillieren über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoff siedete bei 158–160°; $\alpha_D = -1^\circ$.

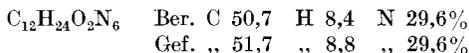
$d_4^{23} = 0,8145$; $n_D^{23} = 1,4543$; M_D Ber. für C₁₀H₁₈ |₁ = 45,81, Gef. 45,99

Aus dem dabei regenerierten dimethylierten Amin wurde wieder das Pikrat hergestellt, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Pikrat des ursprünglichen dimethyliertenamins identisch war.

Ozonisation. 6 g Kohlenwasserstoff (XXIII) wurden in Kohlenstofftetrachlorid ozonisiert. Das Lösungsmittel wurde zum grossen Teil im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung versetzt und mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zuerst bei 0° und dann bei etwa 13° tropfenweise versetzt bis die Violettfärbung etwa ½ Stunde

bestehen blieb, wozu etwa 1,8 g Permanganat nötig waren. Bei der Aufarbeitung, verbunden mit erschöpfender Extraktion des sauren Anteils, erhielt man 3 g der letzteren und 3,5 g neutraler Produkte.

Die neutralen Anteile oxydierte man nochmals in der gleichen Weise mit einer Acetonlösung von Kaliumpermanganat, wobei wieder 1,7 g Oxydationsmittel verbraucht wurden. Die Aufarbeitung lieferte 0,6 g Säuren. Nach zweimaligem Destillieren der neutralen Produkte, wovon ein grosser Teil bei 110–120° (10 mm) siedete, wurde aus den einzelnen Fraktionen das Semicarbazon hergestellt. Nur das aus der erwähnten Hauptfraktion erhaltene Umsetzungsprodukt war krystallisiert und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 203–204°.

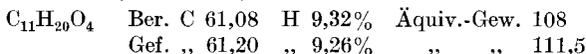


Es liegt hier vielleicht das nicht ganz reine Disemicarbazon des Keto-aldehyds vor, welcher der im sauren Anteil enthaltenen Ketosäure (XXIV) entspricht.

Die sauren Anteile wurden einige Stunden mit 5-proz. Natronlauge am Wasserbade erhitzt, um etwa vorhandene Peroxyde zu zerstören, und dann mit Diazomethan verestert. Die Hauptmenge der Methyl ester siedete bei 120–150° (12 mm). Nach der Behandlung mit Semicarbazid und Verdunsten des Reaktionsgemisches blieb ein öliges Produkt zurück, das bei mehrtägigem Stehen teilweise krystallisierte. Durch Digerieren mit Petroläther wurden die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Estergemisches abgetrennt. Man erhielt so etwa 1 g Ester, wovon eine nach zweimaligem Destillieren bei 125–126° (12 mm) siedende Mittelfraktion analysiert wurde und auf den Dimethylester der Dicarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ stimmte.

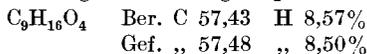
4,180 mg Subst. gaben 9,38 mg CO_2 und 3,46 mg H_2O

12,96 mg Subst. wurden 2 Stunden mit 2,5 cm³ 0,2 cm³ 0,2-n. alkoholischer Natronlauge gekocht. Verbrauch 0,5813 cm³ 0,2-n. NaOH.



Eine bei 123–135° (12 mm) siedende Fraktion des Estergemisches wurde durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge verseift und die erhaltene Säure mit Benzol und wenig Cyclohexan längere Zeit stehen gelassen, wobei allmählich Krystallisation eintrat. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Cyclohexan (3:1) lieferte ein Präparat, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit der bei 121–122° schmelzenden Dicarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (XXV) identisch war, die beim Abbau des Ions erhalten wurde¹).

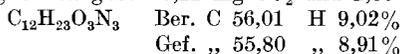
3,331 mg Subst. gaben 7,02 mg CO_2 und 2,53 mg H_2O



Die ganzen Mutterlauge dieser Säure, zusammen mit den amorph gebliebenen Anteilen wurden durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf 350–360° cyclisiert. Die dabei entstehenden neutralen Anteile lieferten ein Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem bei 207–208° schmelzenden Semicarbazon des 1,1,2-Trimethyl-cyclopentan-(4)-ons (XXVI), das beim Abbau des Ions erhalten wurde, identisch war¹).

Das in Petroläther nicht gelöste halb feste Produkt von der Semicarbazonherstellung lieferte beim Behandeln mit wenig Äther geringe Mengen Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 115–117° unscharf schmolzen. Es liegt das Semicarbazon des Methylesters der Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (XXIV) vor.

3,553 mg Subst. gaben 7,21 mg CO_2 und 2,83 mg H_2O



¹) Helv. **25**, 200 (1942). Berichtigung: der dort angegebene Schmelzpunkt von 221–223° für das 1,1,2-Trimethyl-cyclopentanon-semicarbazon ist zu hoch; der richtige Smp. ist 207–208°.

Das ganze in Petroläther unlösliche Semicarbazongemisch erhitzte man $\frac{3}{4}$ Stunden am Wasserbade mit 5-proz. Salzsäure und nahm dann das entstandene Öl in Petroläther auf. Die Substanz war nun stickstofffrei. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 125–127° (12 mm) wurde nach 2-maligem Destillieren für die Analyse aufgefangen und dabei als Methylester der Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ (XXIV) erkannt.

3,537 mg Subst. gaben 8,55 mg CO_2 und 3,18 mg H_2O

12,74 mg Subst. verbrauchten bei 2-stünd. Kochen mit 2,5 cm^3 alkoholischer Natronlauge 0,3199 cm^3 derselben.

$C_{11}H_{20}O_3$	Ber. C 65,97	H 10,07	Äquiv.-Gew. 200
	Gef. „ 65,93	„ 10,06	„ „ 199

Oxydation der Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ (XXIV). Die nach dem Verseifen des Esters durch Kochen mit alkoholischer Lauge gewonnene Ketosäure kristallisierte auch nach jahrelangem Stehen nicht. 1,5 g der amorphen Säure wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer Hypobromitlösung, hergestellt aus 7,5 g Brom und 7,5 g Natriumhydroxyd in 75 cm^3 Wasser, 15 Stunden stehen gelassen. Nach dem Ausziehen neutraler Produkte mit Äther wurde mit Natriumhydrogensulfit und Schwefelsäure versetzt, wonach man die sauren Produkte mit Äther extrahierte. Die mit Diazomethan hergestellten Methylester wurden fraktioniert destilliert, wobei die Hauptmenge bei 120–130° (10 mm) siedete. Eine Analyse (Gef. C 60,1; H 9,1%) zeigte, dass hier wohl der Dimethylester der Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ (XXV) vorliegt ($C_{11}H_{20}O_4$). Die durch Verseifen mit alkoholischer Lauge aus dieser Fraktion gewonnene Säure kristallisierte nach kurzer Zeit. Die Krystalle wurden mit einem Benzol-Cyclohexangemisch (3:1) gewaschen und dann aus demselben mehrmals umkristallisiert. Die schliesslich erhaltene Säure war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit der oben beschriebenen Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ vom Smp. 121–122°, die beim Abbau des Irons erhalten wurde.

F. Abbau des Tetrahydro-irons mit Natriumhypobromit zur Säure $C_{13}H_{24}O_2$ (XIV)¹⁾ und Abbau der letztern zum Amin $C_{12}H_{25}N$ (XIII) und zur Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa).

Darstellung der Säure $C_{13}H_{24}O_2$.

15 g Tetrahydro-iron wurden mit einer Lösung von Natriumhypobromit aus 75 g Natronlauge, 750 cm^3 Wasser und 75 g Brom in zwei Portionen unter Erwärmen auf 60–70° 2 $\frac{1}{2}$ Stunden geschüttelt. Schon nach einer Stunde schied sich reichlich Natriumsalz ab. Nach Abkühlen mit Eis wurde Natriumhydrogensulfit zugesetzt und die noch alkalische Lösung zur Entfernung neutraler Bestandteile mit Äther ausgeschüttelt. Nach Ansäuern und Ausäthern wurden 14,5 g rohe Säure erhalten, welche nach 2-maliger Destillation im Hochvakuum folgende Fraktionen ergab:

1. 132–137° (0,2 mm), 9,3 g; 2. 137 bis ca. 170° 1,6 g

Fraktion 1 kristallisierte und wurde aus 75-proz. Methanol umkristallisiert. Nach 2-maligem Umkristallisieren lag der Smp. bei 72–73°. Aus der Mutterlauge wurden noch Krystalle vom Smp. 67–69° gewonnen. Die Mischprobe der Säure vom Smp. 72–73° gab mit der Säure $C_{13}H_{24}O_2$ (XIV) vom gleichen Schmelzpunkt aus Tetrahydro-ironoxim keine Schmelzpunkterniedrigung.

Die neutralen Bestandteile bestanden in der Hauptsache aus Bromoform und wenig unverändertem Tetrahydro-iron.

Hierauf wurden 4 Portionen von je 10 g Tetrahydro-iron auf die gleiche Art mit Natriumhypobromit oxydiert und 40 g Rohsäure erhalten. Da diese fest wurde, kristallisierte man die Hälfte davon direkt, ohne vorhergehende Destillation, aus 75-proz. Methanol und erhielt eine kleine Menge Säure vom konstanten Smp. 112–113° (XIVa).

3,18 mg Subst. gaben 8,57 mg CO_2 und 3,22 mg H_2O

$C_{13}H_{24}O_2$	Ber. C 73,53	H 11,39%
	Gef. „ 73,50	„ 11,33%

¹⁾ L. Ruzicka, Helv. 2, 361 (1919).

Alle übrige Säure wurde dann mit Diazomethan verestert und einmal im *Claisen*- und dann noch einmal im *Widmer*-Kolben fraktioniert und dabei erhalten: 1. 60–65° (0,24 mm) 1 g; 2. 65–90° (0,24 mm) 2,8 g; 3. 85–88° (0,15 mm) 26 g; 4. 90–105° (0,3 mm) 1,6 g; 5. 105–120° (0,3 mm) 2,4 g; 6. 120–130° (0,3 mm) 3,6 g.

Die Fraktion 3 wurde hierauf mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Säure umkrystallisiert. Zuerst krystallisierte Säure vom Smp. 71–72° aus, hierauf eine kleine Menge (0,5 g) vom Smp. 112–113° und nachher, bei weiterem Einengen, wiederum Säure vom Smp. 72–73° und zum Schluss solche vom Smp. 69–70°, zusammen 11,5 g vom Smp. ca. 70°. Die weitem Mutterlaugen krystallisierten nicht mehr.

Methylester der Säure $C_{13}H_{24}O_2$ vom Smp. ca. 70° (ein Teil 70–72° und wenig 69–71°) mit Diazomethan hergestellt.

Sdp. (0,32 mm) 92–94°; $d_4^{27} = 0,9541$; $n_D^{27} = 1,4664$; M_D Ber. für $C_{14}H_{26}O_2$ 66,30, Gef. 65,77; $\alpha_D = +39,30^\circ$

Methylester der Säure $C_{13}H_{24}O_2$ vom Smp. 112–113° (XIVa), mit Diazomethan hergestellt.

Sdp. (0,32 mm) 93–94°; $d_4^{27} = 0,9548$; $n_D^{27} = 1,4664$; M_D Gef. 65,70; $\alpha_D = +4,20^\circ$

Vorläufe der Methylester vom Abbau mit Natriumhypobromit. Die Fraktionen 1 und 2 ergaben bei 3-maliger fraktionierter Destillation im *Widmer*-Kolben bei 10 mm: 1. 99–100° 0,2 g; 2. 100–103° 1 g; 3. 103–110° 0,5 g; 4. 110–135° 1,5 g. Aus Fraktion 2 wurde eine Analysenfraktion vom Sdp. 100–102° (10 mm) abgetrennt.

$$d_4^{24} = 0,9627; n_D^{23} = 1,4586.$$

3,912 mg Subst. gaben 10,325 mg CO_2 und 3,97 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,66 H 11,20%

Gef. „ 71,98 „ 11,36%

Verseifung: Der Ester wurde durch 6-stündiges Kochen mit 0,3-n. alkoholischer Kalilauge nicht verseift.

Durch energische Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge im Bombenrohr bei 150° während 8 Stunden wurde eine krystallisierte Säure erhalten, die nach einmal Umkrystallisieren aus 75-proz. Methanol konstant bei 74–75° schmolz. Die Mischprobe mit der Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Smp. 74–75° (VIIa), erhalten durch Abbau des Esters von Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa) mit Methylmagnesiumjodid usw. gab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

$[\alpha]_D^{20}$ der Säure = +4,79° (0,4490 g in 5 cm^3 Alkohol)

$[\alpha]_D^{19}$ der Säure $C_{11}H_{20}O_2$ vom Abbau der Säure $C_{12}H_{22}O_2$ = +5,02° (0,2107 g in 1,057 cm^3 Alkohol).

Abbau der Säure $C_{13}H_{24}O_2$ (XIV) von Smp. ca. 70° über das Azid zum Amin $C_{12}H_{25}N$ (XV).

a) Das Azid wird über das Säurechlorid mit aktiviertem Natriumazid dargestellt¹⁾. 2 g Säure $C_{13}H_{24}O_2$ (XIV) vom Smp. 70° wurden mit 2 g Thionylchlorid in 5 cm^3 Petroläther am Wasserbad 5 Stunden erwärmt. Nach dem Absaugen der flüchtigen Produkte wurden 1,65 g Säurechlorid vom Sdp. 103–104° (0,38 mm) erhalten. Im Kolben blieben 0,5 g höher Siedendes, das aus unveränderter Säure bestand. 1,65 g Säurechlorid wurden in 5 cm^3 trockenem Benzol mit 0,6 g aktiviertem und über Phosphor-pentoxyd getrocknetem Natriumazid am Wasserbad erwärmt, bis keine Stickstoff-entwicklung mehr bemerkbar war. Nach 8 Stunden wurden 8 cm^3 konz. Salzsäure zuge-
setzt und gekocht, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr stattfand, was 3 ½ Stunden dauerte. Nach dem Erkalten krystallisierte die Benzollösung zu einem Kuchen von nadelförmigen Kryställchen. Das Benzol wurde abgesaugt, der Rückstand mit Wasser versetzt und

¹⁾ C. Nägeli und E. Vogt, Helv. 15, 60 (1932).

einige Male mit Äther ausgezogen. Die salzsaure Base ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure, daher bilden sich drei Schichten, wovon die mittlere sich in Wasser löst. Aus den wässrigen Lösungen wurde die Base mit Kalilauge ausgefällt; nach Aufarbeiten und Destillieren erhielt man 1,1 g eines Produktes vom Sdp. 115—117° (10 mm).

Derivate desamins (XV): Harnstoff. Smp. 115—116°. Die Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Derivat der Base $C_{12}H_{25}N$ aus Tetrahydro-ironoxim gibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Pikrat. Smp. 212—213°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 213—214°. Mischprobe mit Pikrat der Base aus Tetrahydro-ironoxim vom Smp. 212—213° keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Die Säure $C_{13}H_{24}O_2$ (XIV) wird direkt mit Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt. Es wurde eine Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt, indem man 1,3 g Natriumazid (100% Überschuss) in wenig Wasser löste und mit 7,5 g 20-proz. Schwefelsäure versetzte. Dann wurde fünfmal mit je 2 cm³ Chloroform ausgeschüttelt und diese Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. In dieser Stickstoffwasserstoffsäurelösung wurden 2 g der Säure $C_{13}H_{24}O_2$ aufgelöst und zu 2 g konz. Schwefelsäure, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befanden, zulaufen gelassen. Bei gewöhnlicher Temperatur trat fast keine Reaktion ein; deshalb wurde auf 30—35° erwärmt, wobei schwache Stickstoffentwicklung auftrat. Als diese nachliess, wurde die Temperatur auf 40—45° erhöht und während 40 Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Dann wurde mit Eis und Äther versetzt. Nach Ablassen der Schwefelsäure wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgezogen. Die vereinigten schwefelsauren und salzsauren Lösungen schieden auf Laugezusatz das Amin ab, das in Äther aufgenommen und destilliert wurde. Sdp. 112—115° (10 mm), 0,85 g (= 45% d. Th.). Regenerierte Säure 0,5 g.

Derivate. Harnstoff. Smp. 114—114,5°. Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt vom Smp. 115—116° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Pikrat. Smp. 212—213°. Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt vom Smp. 213—214° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Abbau des Esters der Tetrahydro-ironsäure (XIV) zur Säure $C_{12}H_{22}O_2$ (VIa).

Reduktion nach *Bouveault-Blanc*: 9 g Ester, dargestellt aus den nicht krystallisierenden Säureanteilen, wurden unter Rühren mit 18 g Natrium und 220 g Alkohol reduziert. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielt man 6 g Neutrales und 2,5 g Saures. Zweimalige fraktionierte Destillation der Neutralteile bei 0,1 mm ergab die Fraktionen: 1. 93—96° 1,1 g; 2. 96—97° 3,5 g; 3. 97—100° 0,7 g:

Fraktion 96—97° (0,1 mm): $d_4^{24} = 0,9266$

3,643 mg Subst. gaben 10,47 mg CO₂ und 4,29 mg H₂O

$C_{13}H_{26}O$	Ber. C 78,72	H 13,21%
	Gef. „ 78,38	„ 13,18%

Wasserabspaltung aus dem Alkohol (XXX) über das Xanthogenat: 5 g Alkohol wurden bei 90° zu einer aus 0,5 g Kalium, 4,5 g Amylenhydrat und 3,5 g trockenem Toluol hergestellten Kaliumamylatlösung zugetropft und eine Viertelstunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Nach dem Abkühlen werden 6 g Schwefelkohlenstoff zugefügt und die entstandene dicke Gallerte nach Zusatz von 30 cm³ absolutem Äther mit 8 g Methyljodid zwei Stunden am Wasserbad gekocht. Die mit Wasser gewaschene Lösung lieferte 7,5 g rohes Xanthogenat, das destilliert wurde. 1. Vorlauf bis ca. 150° (10 mm) 0,7 g gelbes Öl; 2. 157—160° (0,4 mm) 6,6 g hellgelbes Öl.

Die Zersetzung des Xanthogenats wurde in einem *Claisen*-Kolben ohne Katalysator bei einem Druck von 20—25 mm und einer Metallbadtemperatur von 260—270° vorgenommen. Sie verlief schwer und dauerte ca. 2 Stunden. Man erhielt 1,5 g bei 95—110° siedendes Destillat und einen Rückstand von unzersetztem Xanthogenat, der von neuem

bei 25 mm zersetzt wurde. Aus beiden Versuchen zusammen wurden 2,6 g Öl vom Sdp. 95–110° (10 mm) erhalten, daneben 1,3 g unzersetztes Xanthogenat. Zur Entfernung von anhaftenden, schlechtrichtenden Schwefelverbindungen wurde das Produkt viermal längere Zeit mit Natrium auf 150–160° erhitzt. Der nunmehr farblose und schwefelfreie Kohlenwasserstoff lieferte 2,2 g bei 94–96° (10 mm) siedendes Destillat. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 95–95,5° wurde analysiert.

$$d_4^{25} = 0,8525; n_D^{25} = 1,4712; M_D \text{ Ber. für } C_{13}H_{24} \bar{1} 59,56, \text{ Gef. } 59,14$$

3,667 mg Subst. gaben 11,64 mg CO₂ und 4,37 mg H₂O

$$C_{13}H_{24} \quad \text{Ber. C } 86,58 \quad \text{H } 13,42\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{, } 86,62 \quad \quad \text{, } 13,34\%$$

Ozonisation. 1,9 g Kohlenwasserstoff (XXXI) vom Sdp. 94–96° (10 mm) wurden in ca. 10-proz. Tetrachlorkohlenstofflösung bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Nach der Zersetzung des Ozonids wurde bei der Prüfung auf flüchtige Bestandteile Formaldehyd als p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 177–178° und als Dimedonverbindung vom Smp. 188–189° nachgewiesen. Die Mischproben mit den entsprechenden Kontrollpräparaten gaben keine Schmelzpunktserniedrigung. Die nicht flüchtigen Produkte bestanden aus 1,4 g Neutralem und 0,5 g Säure. Die Säure krystallisierte nach längerem Stehen vollständig und wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren aus 70-proz. Methanol in Form filziger Nadeln vom konstanten Smp. 62,5–63° erhalten. Die Mischprobe mit der Säure C₁₂H₂₂O₂ (VIa) vom Smp. 64–65° aus Tetrahydro-iron und Methylmagnesiumjodid usw. (siehe unter A) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,060 mg Subst. gaben 8,145 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O

$$C_{12}H_{22}O_2 \quad \text{Ber. C } 72,66 \quad \text{H } 11,20\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{, } 72,60 \quad \quad \text{, } 11,16\%$$

G. Abbau der Säure C₁₂H₂₂O₂ vom Smp. 122–123° (VI) zum cyclischen Keton C₁₀H₁₈O (XXXIV).

Darstellung des Amins (XXXII). 0,6 g der Säure (VI) wurden nach der unter F beschriebenen modifizierten Curtius'schen Methode in das salzsaure Salz des Amins C₁₁H₂₃N übergeführt. Die Menge des Hydrochlorids betrug 0,48 g und es wurden 0,13 g Säure von unverändertem Schmelzpunkt zurückgewonnen. Das aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge in Freiheit gesetzte Amin siedete bei 101–102° (10 mm).

Harnstoff. Aus 50 mg des Hydrochlorids wurde durch Umsetzen mit Kaliumcyanat in wässriger Lösung ein Öl erhalten, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan lieferte Krystalle vom Smp. 149–150°.

3,786 mg Subst. gaben 9,411 mg CO₂ und 3,874 mg H₂O

$$C_{12}H_{24}ON_2 \quad \text{Ber. C } 67,88 \quad \text{H } 11,39\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{, } 67,84 \quad \quad \text{, } 11,45\%$$

Methylierung des Amins (XXXII). 0,3 g Amin wurden in Methanollösung mit Methyljodid und Natriummethylat erschöpfend methyliert. Nach Verdampfen zur Trockene, Aufnehmen des Rückstandes in wenig warmem Wasser und Abkühlen krystallisierte das quartäre Jodid aus. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser und Äther gewaschen, ihre Menge betrug 0,58 g. Die Substanz löste sich in warmer Natronlauge klar auf und krystallisierte beim Erkalten wieder aus. Nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Äthylalkohol lag der Smp. bei 269–270°.

3,708 mg Subst. gaben 6,720 mg CO₂ und 2,966 mg H₂O

$$C_{14}H_{30}NJ \quad \text{Ber. C } 49,55 \quad \text{H } 8,91\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{, } 49,45 \quad \quad \text{, } 8,95\%$$

Darstellung von Kohlenwasserstoff (XXXIII). 1 g Jodmethylat wurde mit 3 cm³ Wasser und 1 cm³ Methanol versetzt und mit dem frisch hergestellten Silberhydroxyd aus 1 g Silbernitrat 3½ Stunden geschüttelt. Nach Abfiltrieren der Silber-

verbindungen und Waschen derselben mit Methanol wurden die vereinigten Filtrate zuerst im Vakuum bei 40–50° vorsichtig eingeengt und hierauf in einem kleinen, 10 cm³ fassenden Destillierkölbchen bei niedriger Temperatur weiter eingedampft. Die Zersetzung des Kolbenrückstandes, welche bei 12 mm Druck vorgenommen wurde, beginnt bei 120° und ist rasch zu Ende. Es wurde noch ½ Stunde auf 150° und zuletzt kurze Zeit auf 180° erhitzt. Die Zersetzungsprodukte, welche in gekühlten Vorlagen aufgefangen wurden, nahm man in Äther auf und trennte sie durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Wasser in basische und neutrale Teile, deren Menge 0,5 bzw. 0,1 g betrug. Die basischen Teile führte man durch Kochen mit Methyljodid wieder in das quartäre Jodid über und wiederholte mit ihnen die thermische Zersetzung. Die neutralen Teile von drei Operationen wurden vereinigt und destilliert. Es wurden 0,17 g Kohlenwasserstoff C₁₁H₂₀(XXXIII) vom Sdp. 105–108° (90 mm) erhalten.

Ozonisation des Kohlenwasserstoffs (XXXIII). 0,17 g des obigen Kohlenwasserstoffs wurden in wenig Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert und das entweichende Gas zur Absorption des sich bildenden Formaldehyds durch Wasser geleitet. Aus der wässrigen Lösung wurden nach Erwärmen mit Dimedon 0,02 g Krystalle vom Smp. 187–188° erhalten, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe aus dem Kondensationsprodukt des Reagens mit Formaldehyd bestanden. Die Ozonidlösung versetzte man mit wenig Wasser und erhitzte, nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs, 1½ Stunden am Wasserbade. Hierauf schüttelte man den Kolbeninhalt mit verdünnter Natronlauge und Wasser und erhielt 0,1 g neutrale und 0,02 g saure Anteile. Die Destillation der neutralen Teile lieferte folgende Fraktionen: 1. 100–110° (90 mm) 40 mg; 2. 80–90° (10 mm) 40 mg. Die letzte Fraktion roch nach Keton. Da die erste Fraktion anscheinend aus unverändertem Kohlenwasserstoff bestand, wurde sie nochmals ozonisiert, diesmal in Eisessig. Die nach Aufarbeiten erhaltenen neutralen Teile wurden zusammen mit Fraktion 2 nochmals destilliert. Erhalten wurden 0,045 g vom Sdp. 75–80° (10 mm). Durch Versetzen des Öles mit Semicarbazidlösung und Umkrystallisieren des abgeschiedenen Semicarbazons aus 95-proz. Alkohol und hierauf aus Methanol erhielt man Krystalle vom Smp. 214–215°.

3,585 mg Subst. gaben 8,205 mg CO₂ und 3,204 mg H₂O

C₁₁H₂₁ON₃ Ber. C 62,52 H 10,02%
Gef. „ 62,46 „ 10,00%

Die Mischprobe mit dem Semicarbazon des synthetischen 1,1,2,5-Tetramethylcyclohexanon-(6)¹⁾, welches bei 213° schmilzt, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

H. Abbau eines Tetrahydro-irons mit geringer optischer Drehung.

Aus den Mutterlaugen des Tetrahydro-iron-semicarbazons konnten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol Semicarbazone von verschiedenen tiefen Schmelzpunkten gewonnen werden, z. B. solche vom Smp. 173–175°, 165–166° und 157–158°. Ein bei 175–176° schmelzendes Analysenpräparat gab auf Tetrahydro-iron-semicarbazon stimmende Werte.

6,149 mg Subst. gaben 15,135 mg CO₂ und 5,94 mg H₂O

2,981; 3,664 mg Subst. gaben 0,421; 0,530 cm³ N₂ (21°, 732 mm; 22°, 722 mm)

C₁₅H₂₉ON₃ Ber. C 67,37 H 10,93 N 15,72%
Gef. „ 67,13 „ 10,83 „ 15,79; 15,92%

Das durch Spaltung des Semicarbazons Smp. 173–175° mit Phthalsäure-anhydrid regenerierte Keton zeigte die Daten Sdp. (10 mm) 137–138°;

$d_4^{20} = 0,9141$; $n_D^{20} = 1,4710$; $\alpha_D^{17} = +5,02^\circ$; M_D Ber. für C₁₄H₂₆O 64,66; Gef. 64,27

¹⁾ Vgl. nächste Abhandlung von G. Schäppi und C. F. Seidel, S. 2199.

Abbau dieses Tetrahydro-iron-isomeren aus Semicarbazon
173—175° zur Säure $C_{11}H_{20}O_2$.

Oxydation mit Natriumhypobromit zur Säure $C_{13}H_{24}O_2$: 4 g Tetrahydro-iron wurden wie früher angegeben, oxydiert. Nach Veresterung der sauren Anteile mit Diazomethan erhielt man beim Fraktionieren im *Widmer*-Kolben: 1. 60—80° (0,15 mm) 0,9 g; 2. 80—85° 1,5 g; 3. 105—130° 0,6 g; Rückstand 0,5 g. Fraktion 2, nochmals destilliert, gab 1,4 g vom Sdp. 140—143° (12 mm).

$$d_4^{21,5} = 0,9632; n_D^{21,5} = 1,4660; \alpha_D = +0,86^\circ.$$

Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhielt man 1,2 g bei 127—130° (0,25 mm) siedende Säure, die nicht krystallisierte. Zur Analyse wurde eine Fraktion vom Sdp. 125—126° (0,15) mm herausfraktioniert.

3,028 mg Subst. gaben 8,15 cm CO_2 und 3,11 mg H_2O

$$\begin{array}{l} C_{13}H_{24}O_2 \quad \text{Ber. C 73,52} \quad \text{H 11,40\%} \\ \text{Gef. ,, 73,41} \quad \text{,, 11,49\%} \end{array}$$

Abbau der Säure $C_{13}H_{24}O_2$ zum Amin $C_{12}H_{25}N$. 1 g Säure wurde wie bei D 3. angegeben, mit Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure zur Base abgebaut, wovon man 0,65 g vom Sdp. 114—116° (10 mm) erhielt. Daneben wurden 0,12 g Säure regeneriert.

Pikrat Smp. 211—212°. Mischprobe mit dem bei 213—214° schmelzenden Pikrat desamins aus krystallisierter Säure $C_{13}H_{24}O_2$ vom Smp. ca. 70° gab eine Schmelzpunkts-erniedrigung von 5°.

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ aus Amin $C_{12}H_{25}N$. Das quaternäre Ammoniumjodid wurde auf die früher (C) beschriebene Art dargestellt. Man erhielt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser 1 g vom Smp. 295—296° und 0,2 g etwas tiefer schmelzendes Produkt aus der Mutterlauge. Die mit feuchtem Silberoxyd auf die übliche Art dargestellte Ammoniumbase wurde bei 10 mm und einer Temperatur von 140—150° zersetzt. Es wurde auch hier dimethylierte Base zurückgewonnen, die wiederum mit Methyljodid behandelt und auf die gleiche Art auf Kohlenwasserstoff verarbeitet wurde. Die beiden Operationen lieferten zusammen 0,15 g bei 110—115° (50 mm) siedenden Kohlenwasserstoff.

Ozonisation. Die gesamte, 0,15 g betragende Kohlenwasserstoffmenge wurde in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung ozonisiert und nach Zersetzung des Ozonids 0,08 g saure Teile vom Sdp. 95—100° (0,05 mm) erhalten, die nicht krystallisierten. Aus den 0,07 g betragenden neutralen Teilen wurden durch Nachoxydieren mit Kaliumpermanganat in Aceton noch geringe Mengen saurer Teile erhalten. Die Säure vom Sdp. 95—100° (0,05 mm) wurde über das Chlorid ins Anilid verwandelt, das nach Umkrystallisieren aus Cyclohexan den Smp. 174—176° zeigte. Das zur Mischprobe hergestellte Anilid der rechtsdrehenden krystallisierten Säure $C_{11}H_{20}O_2$ schmolz bei 183—184° und zeigte mit dem Produkt vom Smp. 174—176° eine Schmelzpunktserniedrigung von 1—2°.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Cyclohexan umkrystallisiert. Smp. 175—176°.

3,897 mg Subst. gaben 11,32 mg CO_2 und 3,19 mg H_2O

$$\begin{array}{l} C_{17}H_{25}ON \quad \text{Ber. C 78,70} \quad \text{H 9,72\%} \\ \text{Gef. ,, 79,22} \quad \text{,, 9,16\%} \end{array}$$

J. Dehydrierung der Säuren $C_{13}H_{24}O_2$, $C_{12}H_{22}O_2$, $C_{11}H_{20}O_2$ und von Tetrahydro-iran.

1. Säure $C_{13}H_{24}O_2$ („Tetrahydro-ironsäure“) (XIV).

0,7 g Säure (XIV) (teilweise krystallisiert, zurückgenommen von der Reduktion nach *Bouveault-Blanc*) wurden mit 2 g Selen 36 Stunden auf 340—350° erhitzt.

Das Dehydrierungsprodukt wurde durch Destillieren über Natrium gereinigt und siedete bei 75–80° (10 mm) (0,3 g).

$$d_4^{20} = 0,8634; n_D^{20} = 1,4880$$

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (siehe J 2) wurde eine Säure erhalten, welche nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und wenig Benzol bei 233–235° schmolz (60 mg). Verestern mit Diazomethan und Umkrystallisieren des Esters aus Methanol lieferte Nadeln vom Smp. 130–131°. Die Mischprobe mit Mellophansäure-tetramethylester vom Smp. 129–129,5° ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

6,036 mg Subst. gaben 11,953 mg CO₂ und 2,53 mg H₂O

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{14}O_8 \quad \text{Ber. C } 54,19 \quad \text{H } 4,55\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{,, } 54,01 \quad \quad \text{,, } 4,69\% \end{array}$$

2. Säuren C₁₂H₂₂O₂ (VI und VIa).

a) Säure vom Smp. 121–122° (VI). 0,8 g dieser Säure wurden mit 2,5 g Selen 32 Stunden im Einschlussrohr auf 350–370° erhitzt. Bei der Destillation des Dehydrierungsproduktes über Natrium wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. bis 160° (720 mm) 0,05 g; 2. 160–190° (720 mm) 0,4 g.
2. Fraktion: $d_4^{22} = 0,8672$.

Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit Kaliumpermanganat. 0,4 g des obigen Kohlenwasserstoffs vom Sdp. 160–190° (720 mm) wurden mit 4 g Kaliumpermanganat, 80 cm³ Wasser und 0,2 g Natriumhydroxyd 8 Stunden im Ölbad gekocht. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entfernte man das überschüssige Kaliumpermanganat und den gebildeten Braunstein mit Natriumhydrogensulfid und eine geringe Menge unangegriffenes Öl durch kurzes Ausschütteln mit wenig Äther. Die entstandenen sauren Produkte wurden hierauf mit Äther extrahiert. Durch Ausschütteln im Scheidetrichter wurden die in Äther leicht löslichen Säuren, bei der anschliessenden Extraktion im kontinuierlichen Apparat die schwerer löslichen Anteile gewonnen. Den letzten Extrakt (0,1 g vom Smp. 232–235° und etwas weniger reine Anteile) verwandelte man mit Diazomethan in den Ester. Nach Umkrystallisieren aus Methanol erhielt man Nadelchen vom Smp. 130–131°. Mit einem gleich schmelzenden Präparat von Mellophansäure-tetramethylester trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

4,418 mg Subst. gaben 8,78 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{14}O_8 \quad \text{Ber. C } 54,18 \quad \text{H } 4,55\% \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{,, } 54,21 \quad \quad \text{,, } 4,64\% \end{array}$$

Die leichter löslichen sauren Anteile der ersten Extraktion schmolzen nach Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol-Gemisch unscharf bei 215–220°. Die Mischprobe mit Trimellithsäure vom Smp. 220–222° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Säure C₁₂H₂₂O₂ Smp. 63–65° (VIa). 0,6 g der Säure wurden mit 1,8 g Selen 42 Stunden auf 350° erhitzt. Das bei 63–75° (11 mm) siedende Dehydrierungsprodukt wurde in der bei der Säure Smp. 121° beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die dabei entstandene Säure lieferte einen bei 129,5–130° schmelzenden Methylester. Mit dem gleichschmelzenden Mellophansäure-tetramethylester trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

3. Säuren C₁₁H₂₀O₂ (VIIa).

a) Flüssige Säure vom Sdp. 100–105° (0,15 mm). Die Dehydrierung wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Nach der Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit Kaliumpermanganat konnte nur Trimellithsäure isoliert werden. Sie schmolz nach Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol bei 220–222° und zeigte bei der Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,644 mg Subst. gaben 8,73 mg CO₂ und 1,3 mg H₂O

C₉H₆O₆ Ber. C 51,44 H 2,88%
Gef. „ 51,27 „ 3,13%

Die Trimellithsäure wurde hierauf durch Erhitzen in einem *Claisen*-Kölbchen auf 220—230° und anschliessendes Destillieren in ihr Anhydrid übergeführt, das zu einer krystallinen Masse vom Smp 163—164° erstarrte. Die Mischprobe mit einem aus Cadalinchinon hergestellten Vergleichspräparat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Krystallisierte Säure Smp. 73—75°. Auch hier konnte nur Trimellithsäure nachgewiesen werden, welche durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

4. Dehydrierung von Tetrahydro-iran (C₁₄H₂₈).

Darstellung von Tetrahydro-iran aus Tetrahydro-iron-semicarbazon. 2 g Semicarbazon (Smp. 197—198°) wurden mit einer Natriumalkoholatlösung, hergestellt aus 2 g Natrium in 25 cm³ absolutem Alkohol, 10 Stunden im Einschlussrohr auf 190—195° erhitzt. Drei solche Ansätze wurden zusammen aufgearbeitet durch Versetzen mit wenig Wasser, Abdestillieren des Alkohols, Aufnehmen des Reaktionsproduktes mit Äther und Neutralwaschen mit Wasser. Destillieren bei 12 mm gab folgende Fraktionen:

1. 110—125° 2,9 g; 2. 125—150° 0,6 g

Da sich bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* neben Kohlenwasserstoff immer eine gewisse Menge des dem Ausgangsketon entsprechenden Alkohols bildet, wurde Fraktion 1 zur Entfernung der hydroxylhaltigen Beimengungen einer Behandlung mit Triäthylborat (bei 150—160° Ölbadtemperatur während 20 Minuten) unterzogen. Dann wurde das überschüssige Reagens und hierauf das Tetrahydro-iran (letzteres im Vakuum) abdestilliert. Den Kohlenwasserstoff reinigte man durch eine weitere Destillation, diesmal über Natrium, und erhielt so 2,7 g vom Sdp. 110,5—112,5° (12 mm). Eine Mittelfraktion vom Sdp. 112—112,5° (12 mm) zeigte

$d_4^{20} = 0,8435$; $n_D^{20} = 1,4631$; M_D Ber. für C₁₄H₂₈ 64,65, Gef. 64,07

3,627 mg Subst. gaben 11,40 mg CO₂ und 4,70 mg H₂O

C₁₄H₂₈ Ber. C 85,63 H 14,37%
Gef. „ 85,78 „ 14,50%

Dehydrierung. Beim Erhitzen mit Selen auf 350° blieb der Kohlenwasserstoff in der Hauptsache unverändert. Bei einem neuen Versuch wurden 1,8 g Kohlenwasserstoff mit 0,3 g Selen 32 Stunden auf 390—400° erhitzt. Das Reaktionsprodukt destillierte man zweimal, das erste Mal über Natrium. Eine Fraktion vom Sdp. 130—150° (0,4 g) bei 720 mm zeigte folgende Konstanten: $d_4^{20} = 0,9057$; $n_D^{20} = 1,5190$.

Oxydation des Dehydrierungsproduktes. Aus 0,65 g Kohlenwasserstoff wurde nach 8-stündigem Kochen mit 7 g KMnO₄, 70 cm³ Wasser und 3,5 cm³ 10-proz. NaOH, Aufarbeiten und Extrahieren mit Äther, Mellophansäure vom Smp. 232—235° erhalten. Diese wurde als Tetramethylester identifiziert, Smp. 130—131°. Die Mischprobe mit Mellophansäure-methylester vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

Die Analysen wurden in unserer Mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser*, *Dr. M. Furter* und *Dr. W. Jngold* ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich, der Universität Utrecht und der Firma *Chuit, Naef & Cie*,
Firmenich & Cie, Sucers., Genf.