

**220. Darstellung von**  
**1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäureester-(2)**  
 von U. Steiner<sup>1)</sup> und B. Willhalm.

(25. VI. 52.)<sup>2)</sup>

A. W. Crossley & N. Renouf<sup>3)</sup> führten Dimedon (I) mit Phosphortrichlorid in Chloroformlösung in das Enolchlorid II über und reduzierten das letztere mit Zink und Eisessig zu 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (III), wobei sich als Nebenprodukt das ungesättigte Pinakon IV bildete.

Aus dem durch Kondensation von Mesityloxyd (V) und Malonsäure-diäthylester (VI; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) nach D. Vorländer<sup>4)</sup> darstellbaren Dimedoncarbonsäureester VII erhielten wir mit Phosphortrichlorid ebenfalls ein Enolchlorid, für welches die Formeln VIII und X in Frage kamen. Da wir zuerst annahmen, dass das zur Estergruppe  $\beta$ -ständige Carbonyl leichter enolisierbar sei als das in  $\delta$ -Stellung, schien X wahrscheinlicher als VIII. Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig wurde jedoch nicht der  $\delta$ -Ketoester XI, sondern 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (III) neben dem Pinakon IV erhalten. Diese Produkte konnten nur aus dem  $\beta$ -Ketoester IX entstanden sein. Das Enolchlorid musste also Konstitution VIII besitzen.

Zur Fixierung der Stufe IX musste man eine andere Methode suchen. Als sehr geeignet erwies sich die katalytische Reduktion in Äthanol- oder Methanollösung und in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator. Um diesen aktiv zu erhalten, wurde der bei der Reaktion entstehende Halogenwasserstoff durch Zusatz von Pyridin abgestumpft<sup>5)</sup>. Die Aufnahme des ersten Mols Wasser-

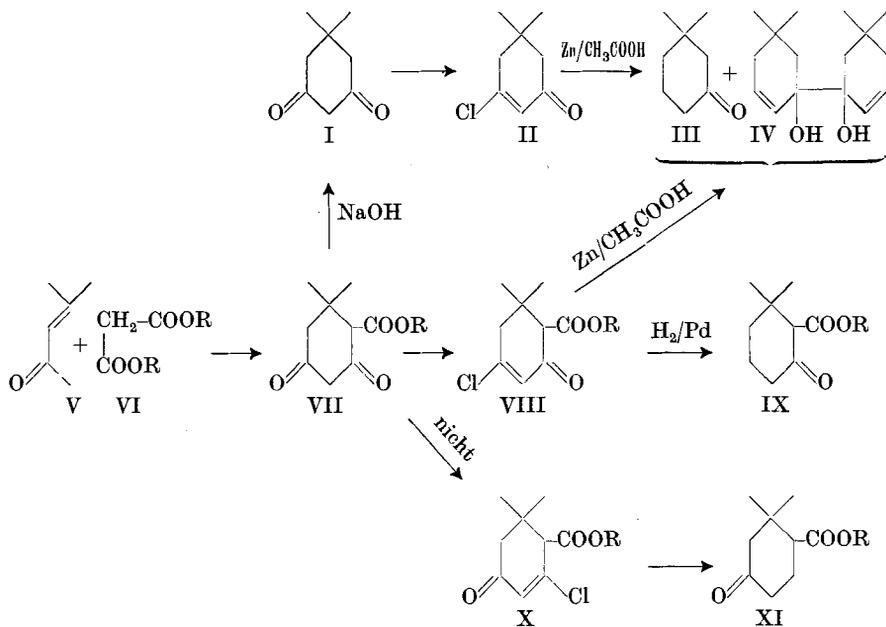
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. U. Steiner, ETH., Zürich 1952.

<sup>2)</sup> Datum der durch die Redaktion auf Ansuchen des Hinterlegers erfolgten Öffnung der am 11. April 1949 als versiegeltes Schreiben von der Firma *Firmenich & Cie, Succrs de Chuit, Naef & Cie*, Genf, bei der Schweizerischen chemischen Gesellschaft hinterlegten Abhandlung. <sup>3)</sup> Soc. **91**, 63 (1907).

<sup>4)</sup> A. **294**, 300 (1896). Bei der Darstellung des Dimedons ist der Dimedoncarbonsäureester ein Zwischenprodukt, das nicht isoliert, sondern direkt der Ketonspaltung mit Natronlauge unterworfen wird.

<sup>5)</sup> Die Auffindung der neuen Reduktionsmethode des Chlorids VIII wurde uns durch einige Literaturangaben erleichtert. R. F. Miller & R. Adams, Am. Soc. **53**, 787 (1936), führten 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on in Gegenwart von Raney-Nickel mit Wasserstoff unter Druck in 4,4-Dimethyl-cyclohexanol über. A. Kötz & E. Schäffer, B. **45**, 1954 (1912), reduzierten in Gegenwart von kolloidalem Palladium das Enolchlorid des Oxymethylen-camphers. M. Busch & H. Stöwe, B. **49**, 1063 (1916), führten die Reduktion von Halogenprodukten in alkoholischer Lösung mit durch Palladium-Calciumcarbonat angeregtem Wasserstoff aus. Der als Katalysatorgift wirkende Halogenwasserstoff wurde durch Kaliumhydroxyd-Lösung neutralisiert. Der Zweck der Arbeit war in diesem Fall ein analytischer (Halogenbestimmung). Die Autoren erwähnen, dass die Lauge durch Pyridin ersetzt werden könne.

stoff verlief schnell, diejenige des zweiten neunmal langsamer. Der auf diese Weise in guter Ausbeute erhaltene  $\beta$ -Ketoester IX zeigt mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung tiefviolette Färbung. Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmilzt bei 116°.



Der Konstitutionsbeweis der neuen Verbindung erfolgte durch Ketonspaltung mit Salzsäure, wobei 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (III) erhalten wurde, dessen 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bei 140° schmolz und mit einem gleichschmelzenden Kontrollpräparat des nach *Crossley & Renouf* aus Dimedon hergestellten Ketons keine Erniedrigung des Smp. zeigte.

Der 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester ist nach der beschriebenen Methode in einer Totalausbeute von 50–60% (bezogen auf Malonester) in 3 Stufen zugänglich<sup>1)</sup>. Er bildet für Synthesen auf dem Gebiet der monocyclischen Terpene ein wertvolles Ausgangsmaterial.

Auf analoge Art wurde auch der entsprechende Methylester dargestellt (in VI, VII, VIII und IX R = CH<sub>3</sub> statt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von IX schmolz in diesem Falle bei 150 bis 151°.

Wir danken der *Lunge-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> Durch Kondensation nach *Dieckmann* aus dem  $\beta,\beta$ -Dimethyl-pimelinsäureester ist er nach *R. N. Chakravarti*, Soc. 1947, 1028, nicht herstellbar.

**Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.**

A) 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester  
(IX; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2)</sup>.

Dimedoncarbonsäure-äthylester (VII; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Die Darstellung geschah in Anlehnung an die Vorschrift von *D. Vorländer*<sup>3)</sup>.

5,75 g Natrium wurden in 100 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol gelöst und dann unter Kühlung mit Eis und Umschütteln mit einem Gemisch von 40 g Malonsäure-diäthylester und 25 g Mesityloxyd portionenweise versetzt. Das Ganze wurde über Nacht gekocht und darauf der Alkohol so weit als möglich abdestilliert. Den Rückstand goss man auf Eis und extrahierte das Gemisch mit Äther. Die alkalisch-wässrige Lösung wurde angesäuert und wiederum mit Äther durchgeschüttelt. Dieser letztere, die sauren Anteile enthaltende Extrakt bildete eine zähe, hellbraune Masse. Der Dimedoncarbonsäure-äthylester lässt sich nicht destillieren und konnte auch nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur weiteren Verarbeitung wurde er 2 Std. am Vakuum bei 30–40° getrocknet. Ausbeute 95–97%.

Semicarbazon, Smp. 202–203°<sup>4)</sup>; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Smp. 168–169° (aus Benzol)<sup>5)</sup>.

Enolchlorid des Dimedoncarbonsäure-äthylesters (VIII; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). 91 g Dimedoncarbonsäureester wurden in 200 g über Phosphorpentoxyd getrocknetem Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit 20 g Phosphortrichlorid (entspr. 1/3 Mol.) versetzt. Das Gemisch wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht und darauf das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge entfernte man unverändertes Ausgangsmaterial. Aus der neutralen Ätherlösung wurde das bei 0,4 mm unzersetzt destillierende Chlorid gewonnen. Sdp. 90–100°, nach einer weitem Rektifikation 94–96° (0,4 mm). Ausbeute an rektifiziertem Produkt 60%.

Eine Analysenfraktion zeigte: Sdp. 80° (0,05 mm);  $d_4^{20} = 1,1502$ ;  $n_D^{20} = 1,4931$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl  $\bar{M}$  56,86; gef. 58,21;  $EM_D = +1,35$ .

3,770 mg Subst. gaben 7,920 mg CO<sub>2</sub> und 2,176 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl Ber. C 57,27 H 6,55% Gef. C 57,35 H 6,46%

Nach einiger Zeit kristallisierte das Enolchlorid. Smp. ca. 30°.

Reduktion des Enolchlorids VIII (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit Zink und Eisessig. In eine siedende Lösung von 10 g Enolchlorid in 50 g Eisessig wurden portionenweise 10 g Zink eingetragen und das Gemisch 24 Std. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen, in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung lieferte bei der Destillation 2 Fraktionen: Bei 68° (12 mm) gingen 1,10 g 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) und bei 129–130° (0,1 mm) 3,0 g Pinakon über. Letzteres zeigte nach viermaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan den Smp. 146°.

3,740 mg Subst. gaben 10,505 mg CO<sub>2</sub> und 3,509 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,65 H 10,50%

Katalytische Reduktion des Enolchlorids zum Ketoester IX (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). 17,1 g Enolchlorid wurden mit 4 g vorhydriertem 2,5-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in 50 cm<sup>3</sup> Feinsprit unter Zusatz von 8 g Pyridin (entspr. 1,2 Mol.) hydriert. Das erste Mol. Wasserstoff wurde schnell aufgenommen, das zweite neunmal langsamer.

<sup>1)</sup> Bei der Angabe der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Mitbearbeitet von *H. R. Trümper*, cand. ing. chem.

<sup>3)</sup> *A.* **294**, 300 (1896).

<sup>4)</sup> Nach *Vorländer* liegt der Smp. bei 212°; der beobachtete Smp. hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab.

<sup>5)</sup> In der Literatur noch nicht bekannt.

Nachdem etwa 10% mehr als die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert war, wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum bei 40–50° abgesaugt. Den Rückstand nahm man in Äther auf und wusch die Ätherlösung mit Salzsäure und hierauf mit Wasser. Dann wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut mit Wasser bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt. Man erhielt 13,2 g 1,1-Dimethylcyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester vom Sdp. 65–68° (0,05 mm), entspr. 90% Ausbeute.

Ein weiterer Ansatz von 42 g Enolchlorid und 10 g 2,5-proz. Palladium-Calciumcarbonat lieferte ungefähr die gleiche Ausbeute an Ketoester. Zur Aufnahme des ersten Mol. Wasserstoff waren 7, für das zweite weitere 63 Std. nötig. Eine gleich grosse Menge Chlorid nahm in Gegenwart von 5 g 5-proz. Katalysator 1 Mol. Wasserstoff in 2, das zweite in 18 Std. auf. Bei Verwendung eines doppelt so konzentrierten Katalysators verläuft die Hydrierung also 3½mal schneller.

Eine Analysenfraktion zeigte: Sdp. 65° (0,05 mm);  $d_4^{20} = 1,0314$ ;  $n_D^{20} = 1,4613$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{11}H_{18}O_3$  52,46; gef. 52,74.

3,587 mg Subst. gaben 8,729 mg  $CO_2$  und 2,905 mg  $H_2O$

$C_{11}H_{18}O_3$  Ber. C 66,64 H 9,19% Gef. C 66,44 H 9,07%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Smp. 116–116,5° nach Umkristallisieren aus Methanol.

3,810 mg Subst. gaben 7,530 mg  $CO_2$  und 1,987 mg  $H_2O$

$C_{17}H_{22}O_6N_4$  Ber. C 53,96 H 5,86% Gef. C 53,94 H 5,84%

Ketonspaltung. 1,5 g Ketoester wurden 4 Std. mit 6 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 gekocht. Bei der Aufarbeitung erhielt man: 1. 0,72 g Keton vom Sdp. 62–65° (11 mm); 2. 0,30 g unveränderten Ketoester vom Sdp. 118–120° (11 mm).

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons schmolz nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Methanol konstant bei 140–140,5° und zeigte mit einem authentischen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

B) 1,1-Dimethylcyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester  
(IX; R =  $CH_3$ ).

Dimedoncarbonsäure-methylester. Die Kondensation von 140 g Malonsäure-dimethylester mit 100 g Mesityloxyd (mit Hilfe einer Natriummethylat-Lösung aus 23 g Natrium in 350 cm<sup>3</sup> abs. Methanol) lieferte 199,2 g im Vakuum bei 50° getrockneten Dimedoncarbonsäureester, der nach kurzer Zeit vollständig zu einer kristallinen Masse erstarrte. Smp. roh 92–93°<sup>1)</sup>.

Enolchlorid. Aus 197 g Dimedoncarbonsäure-methylester in 500 cm<sup>3</sup> abs. Chloroform und 50 g Phosphortrichlorid (entspr. 10% Überschuss) wurden 151,9 g Enolchlorid vom Sdp. 87–99° (0,07 mm), entspr. 71,5% Ausbeute, erhalten. Nach Rektifikation siedeten 90% davon bei 82–88° (0,15 mm) und 10% Nachlauf bei 104–109°. Aus dem bei der Aufarbeitung erhaltenen alkalischen Auszug wurden beim Ansäuern 15,3 g unveränderter Dimedoncarbonsäureester zurückgewonnen.

Die Chlorierung mit Thionylchlorid lieferte kein Enolchlorid, sondern nur hochsiedende Produkte.

Reduktion des Enolchlorids. Diese wurde in Methanol in Gegenwart von 2,5-proz. Palladium-Calciumcarbonat ausgeführt. 32 g Enolchlorid lieferten 20,3 g (entspr. 75%) 1,1-Dimethylcyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Sdp. 112–118° (12 mm). Zwei weitere Ansätze gaben Ausbeuten von 84 und 79%.

Eine zweimal destillierte Mittelfraktion des Ketoesters zeigte Sdp. 115° (12 mm);  $d_4^{20} = 1,0532$ ;  $n_D^{20} = 1,4659$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{16}O_3$  47,84; gef. 48,38.

3,563 mg Subst. gaben 8,482 mg  $CO_2$  und 2,808 mg  $H_2O$

$C_{10}H_{16}O_3$  Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 64,97 H 8,82%

<sup>1)</sup> Nach D. Vorländer, l. c., Smp. 102°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Smp. 150—151° nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol.

3,812 mg Subst. gaben 7,349 mg CO<sub>2</sub> und 1,912 mg H<sub>2</sub>O

3,131 mg Subst. gaben 0,431 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 724 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 52,74 H 5,53 N 15,38%

Gef. „ 52,61 „ 5,62 „ 15,38%

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

### Zusammenfassung.

Bei dem aus Dimedoncarbonsäureester mit Phosphortrichlorid erhältlichen Enolchlorid befindet sich das Halogen am zur Estergruppe p-ständigen Kohlenstoffatom. Das Enolchlorid geht durch katalytische Reduktion in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-ester-(2) über.

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

## 221. Zur Kenntnis der Triterpene.

174. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Über weitere Beiträge zur Konstitution des Euphadienols und seine nahe Verwandtschaft mit dem Lanostadienol

von **K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, H. Heusser und O. Jeger.**

(13. VI. 52.)

In der 164. Mitteilung über Triterpene<sup>2)</sup> konnte für das zweifach ungesättigte Euphadienol (Euphol, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O) die Teilformel I sicher gestellt werden, in welcher 14 Kohlenstoffatome des tetracyclischen Gerüsts festgelegt sind. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über weitere systematische Abbaureaktionen in den Ringen A, B, C und D des Euphadienols, die nun erlauben, 29 von den insgesamt 30 Kohlenstoffatomen in der nahezu vervollständigten Konstitutionsformel II anzuordnen. Ferner konnten Anhaltspunkte über die Art der Isomerie zwischen dem Euphadienol und dem weitgehend aufgeklärten Lanostadienol (XXIX)<sup>3)</sup> gewonnen werden.

<sup>1)</sup> 173. Mitt.: *Helv.* **35**, 964 (1952).

<sup>2)</sup> *K. Christen, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **34**, 1675 (1951).

<sup>3)</sup> *W. Voser, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **35**, 66 (1952); *C. S. Barnes, D. H. R. Barton, A. R. H. Cole, J. S. Fawcett & B. R. Thomas*, *Chem. Ind.* **1952**, 426.