

Analyse. Sein UV.-Spektrum (Fig. 8) zeigt mit demjenigen der Drosopterine⁷⁾ eine interessante Analogie. Im Gegensatz zu den Drosopterinen⁸⁾ ist aber XV gegenüber NaBH₄ beständig wie die anderen Pteridine. Über seine Konstitution können wir nichts aussagen. Vielleicht handelt es sich um ein Dimeres, da seine Rf-Werte in allen Lösungsmitteln auffallend klein sind.

Zusammenfassung

Bei der Rückoxydation des 2-Amino-6-hydroxy-7,8,9,10-tetrahydro-pteridins werden verschiedene, meist unbeständige Produkte gebildet, von denen drei isoliert wurden: der grösste Anteil des hydrierten Pteridins wird zum Ausgangsprodukt zurückoxydiert. In SO₂-haltiger Lösung erhält man eine beständige Sulfonsäure, während nach Oxydation in NH₃-Lösung eine nicht sehr stabile Substanz isoliert werden konnte, die mit Dihydro-xanthopterin isomer ist. Die Bedeutung der Bildung der beiden letztgenannten Produkte wird diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

⁷⁾ M. VISCONTINI, E. HADORN & P. KARRER, Helv. **40**, 579 (1957).

⁸⁾ M. VISCONTINI, Helv. **41**, 1299 (1958).

203. Reaktionen mit Mikroorganismen

10. Mitteilung¹⁾

Die Reduktion von (\pm)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) mit *Curvularia falcata*

von V. Prelog und D. Zäch

(25. VII. 59)

In der 4. Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde die stereospezifische mikrobiologische Reduktion des leicht zugänglichen (\pm)-9-Methyl-*cis*-dekalindions-(1,6) beschrieben. Das *trans*-Stereoisomere dieser Verbindung, dessen mikrobiologische Reduktion ebenfalls untersucht werden sollte, entsteht bei der Reduktion des Δ^4 -9-Methyl-octalindions-(3,8) (I) mit Lithium in flüssigem Ammoniak³⁾. Diese Reaktion gab jedoch in unseren Händen ein kompliziertes Gemisch, in dem nach papierchromatographischer Untersuchung das gewünschte Produkt nur in kleiner Menge vorhanden war. Wir haben deshalb die Carbonyl-Gruppe in Stellung 8 des Δ^4 -9-Methyl-octalindions-(3,8) durch Ketalisierung mit Äthylenglykol geschützt⁴⁾ (II), worauf die Reduktion mit Lithium und Ammoniak viel glatter verlief und als Hauptprodukt das 1-Monoketal des 9-Methyl-*trans*-dekalindions-(1,6) (III) lieferte. Durch Verseifung des letzteren mit verd. methanolischer Salzsäure entstand das racemische, gesättigte Diketou (IV, VIII) in guter Ausbeute.

¹⁾ 9. Mitt.: Helv. **42**, 1239 (1959).

²⁾ W. ACKLIN, V. PRELOG & D. ZÄCH, Helv. **41**, 1428 (1958).

³⁾ I. N. NAZAROW & I. A. GURWITSCH, Ž. Obšč. Chim. **25**, 956 (1955).

⁴⁾ J. KALVODA & H. LOEFFEL, Helv. **40**, 2340 (1957).

Vorversuche in kleinem Maßstab und papierchromatographische Untersuchung der Produkte zeigen, dass das (\pm)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) von ruhenden

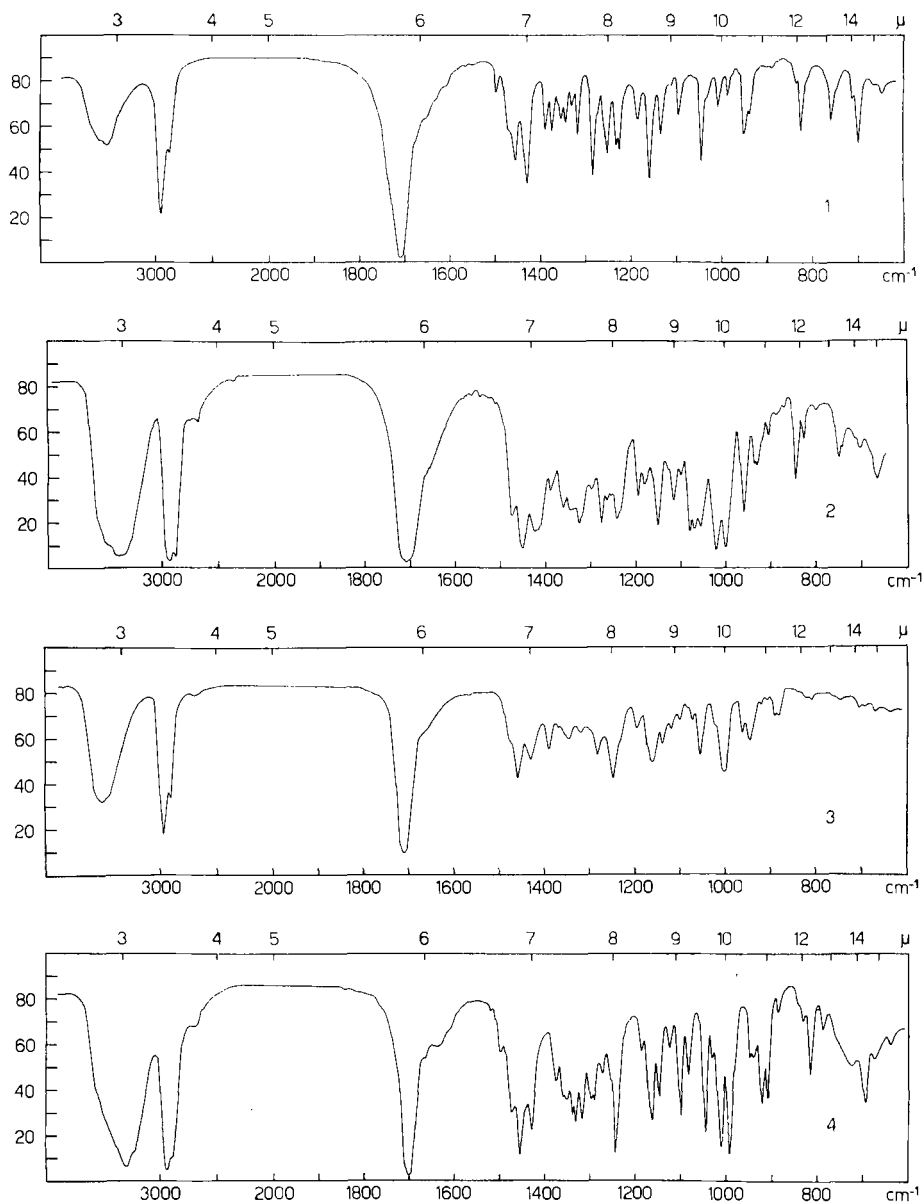


Fig. 1

Kurve 1: (9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (VIII) in KBr.

Kurve 2: (1*S*, 9*S*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(6) (V) in KBr.

Kurve 3: (6*S*, 9*S*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) (VI) und Enantiomeres, geschmolzen.

Kurve 4: (6*S*, 9*R*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) (IX) und Enantiomeres in KBr.

Kulturen der *Curvularia falcata* (TEHON) BOEDIJN rasch reduziert wird, wobei neben Hydroxyketonen stärker polare Verbindungen, offenbar Diole, entstehen.

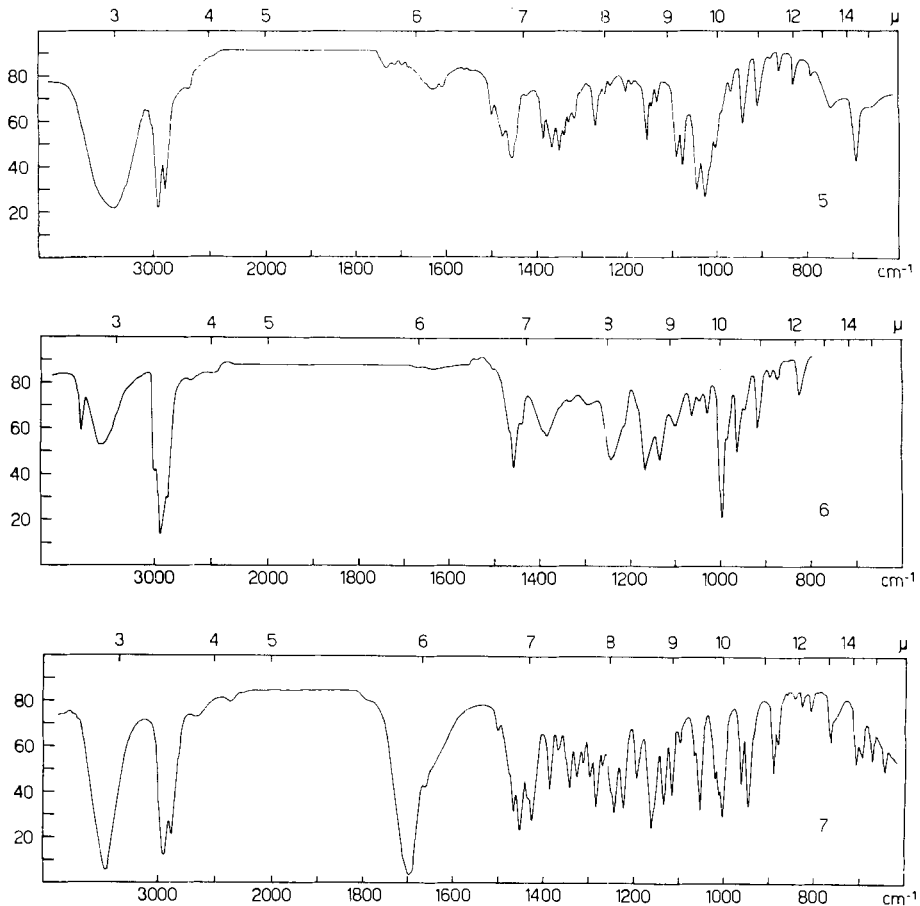


Fig. 2

Kurve 5: (1*S*, 6*S*, 9*S*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (VII) in KBr.

Kurve 6: (1*S*, 6*S*, 9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (X) in CHCl_3 .

Kurve 7: (1*S*, 9*R*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(6) (Formel XII, 4. Mitt.⁵⁾, S. 1431) in KBr.

Nach Umsetzung und Aufarbeitung in präparativem Maßstab konnten folgende Produkte isoliert werden: 1. (9*R*)⁵)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (VIII), Smp. 54°, $[\alpha]_D = +50^\circ$ (Feinsprit), (IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 1); 2. (1*S*, 9*S*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(6) (V), Smp. 78°, $[\alpha]_D = +53^\circ$ (Feinsprit), (IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 2); 3. ein Gemisch von etwa 74% (6*S*, 9*S*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) (VI) und 26% seines Enantiomeren, nichtkristallin, $[\alpha]_D = -71^\circ$ (Feinsprit), (IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 1, Kurve 3); 4. ein Gemisch von etwa 68% (6*S*, 9*R*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1)

⁵⁾ Konfigurative Bezeichnung nach R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* **12**, 81 (1956).

(IX) und 32% seines Enantiomeren, Smp. 112–113°, $[\alpha]_D = +26^\circ$ (Feinsprit), (IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 4); 5. (1*S*, 6*S*, 9*S*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (VII), Smp. 171°, $[\alpha]_D = +9^\circ$ (Feinsprit), (IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 2, Kurve 5), und 6. (1*S*, 6*S*, 9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (X), Smp. 116–117°, $[\alpha]_D = +27^\circ$ (Feinsprit), (IR.-Absorptionsspektrum in CHCl₃: Fig. 2, Kurve 6).

Die Konfiguration des (1*S*, 9*S*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(6) (V) wurde durch Identifizierung mit dem *trans*-Stereoisomeren, das durch Hydrierung von (8*S*, 9*S*)- Δ^4 -8-Hydroxy-9-methyl-octalon-(3) erhalten worden war²⁾, festgelegt⁶⁾. Das linksdrehende 9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6), welches daraus durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd entsteht, besitzt demnach ebenfalls die (9*S*)-Konfiguration.

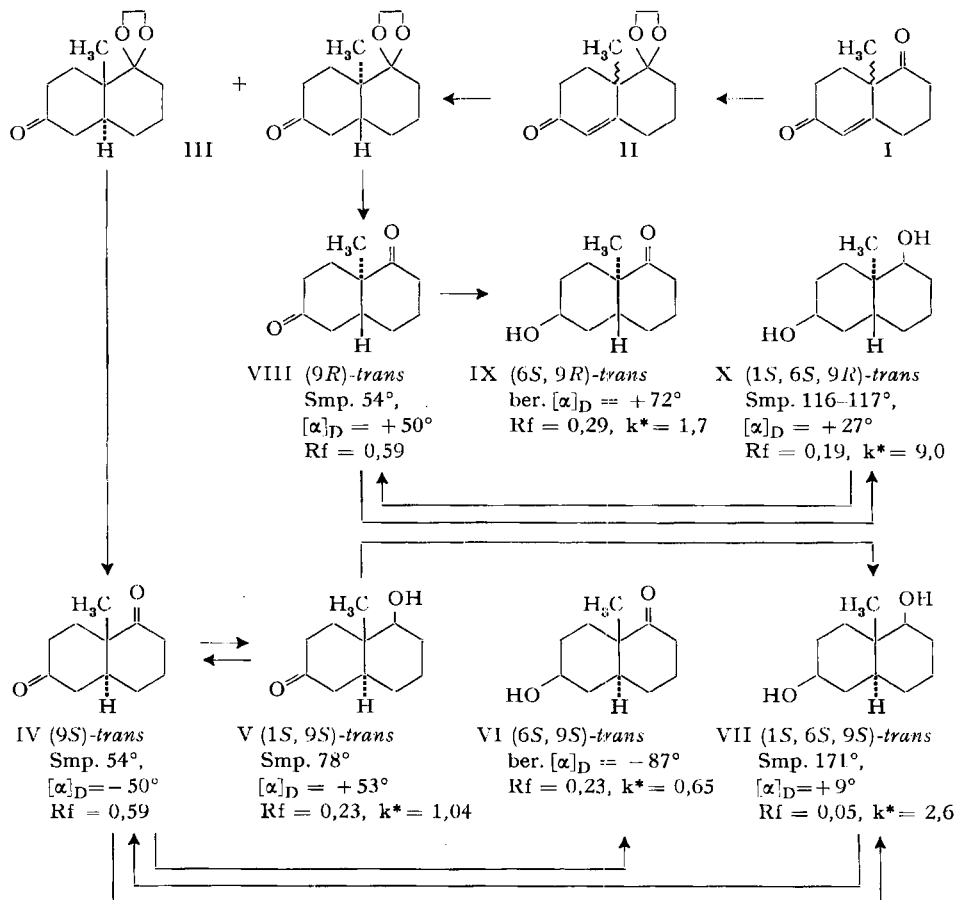
Die beiden anderen isolierten Hydroxyketone waren weder identisch noch enantiomer mit dem (1*S*, 9*R*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(6), welches früher durch Hydrierung von (8*S*, 9*R*)- Δ^4 -8-Hydroxy-9-methyl-octalon-(3) (IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 2, Kurve 7) bereitet worden war²⁾; es muss sich also um epimere 6-Hydroxyketone handeln. Das erste von ihnen, welches nicht kristallin erhalten werden konnte, gab bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd ein linksdrehendes 9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6), das seinem Drehungsvermögen nach aus 68% des (9*S*)- und 32% des (9*R*)-Enantiomeren besteht. Das zweite, bei 112–113° schmelzende 6-Hydroxyketon lieferte auf gleiche Weise ein rechtsdrehendes Gemisch von 76% (9*R*)- und 24% (9*S*)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6). Die Oxydationsgeschwindigkeit des nichtkristallinen, papierchromatographisch einheitlichen 6-Hydroxyketons mit Chrom(VI)-oxyd nach SCHREIBER & ESCHENMOSER⁷⁾, $k^* = 0,65$, weist auf eine äquatoriale und diejenige des epimeren 6-Hydroxyketons, Smp. 112–113°, $k^* = 1,7$, auf eine axiale Lage des Hydroxyls in Stellung 6 hin. Es folgt daraus, dass das nichtkristalline 6-Hydroxyketon ein Gemisch des (6*S*, 9*S*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(1) (VI) mit seinem Enantiomeren darstellt, und dass es sich bei seinem kristallinen Epimeren vom Smp. 112–113° um ein ähnliches Gemisch des (6*S*, 9*R*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(1) (IX) und seines Enantiomeren handelt.

Von den beiden isolierten Diolen gab dasjenige mit dem Smp. 171° bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd das optisch reine linksdrehende (9*S*)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (IV), während das Diol vom Smp. 116–117° das optisch reine rechtsdrehende (9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (VIII) lieferte. Wie papierchromatographisch festgestellt werden konnte, entsteht das erste Diol auch durch mikrobiologische Reduktion des (1*S*, 9*S*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(6) (V) mit ruhenden Kulturen von *Curvularia falcata*, wodurch die Konfiguration an C-1, C-9 und C-10 eindeutig festgelegt ist. Bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd nach SCHREIBER & ESCHENMOSER⁷⁾ wurde $k^* = 2,6$ gefunden, was auf eine diäquatoriale Lage hinweist, woraus die (1*S*, 6*S*, 9*S*)-*trans*-Konfiguration VII abgeleitet wurde. Das zweite Diol wies eine hohe Oxydationsgeschwindigkeit auf: $k^* = 9,0$, aus der man auf die (1*S*, 6*S*, 9*R*)-*trans*-Konfiguration X mit der diaxialen Lage der beiden Hydroxyle schliessen kann.

⁶⁾ Die Verbindung zeigt entsprechend dieser Konfigurationszuteilung einen stark positiven COTTON-Effekt. Vgl. dazu C. DJERASSI & D. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3994 (1958).

⁷⁾ J. SCHREIBER & A. ESCHENMOSER, Helv. **38**, 1529 (1955).

Mit einer solchen Konfigurationszuteilung steht das papierchromatographische Verhalten der erwähnten Hydroxyketone und Dióle im Einklang. Mit dem Lösungsmittelsystem BUSH B₃⁸⁾ wurden folgende Rf-Werte beobachtet: Diketone IV und VIII: 0,59, 6a-Hydroxyketon IX: 0,29, 6e-Hydroxyketon VI und 1e-Hydroxyketon V: 0,23, 1a,6a-Diol X: 0,19 und 1e,6c-Diol VII: 0,05.



Die Rf-Werte sind mit dem Lösungsmittelsystem Bush B₃ bestimmt. Die $[\alpha]_D$ sind in Feinsprit gemessen. Die relativen Oxydationsgeschwindigkeitskonstanten k^* sind auf k^* Cholestanol-(3 β) = 1 bezogen.

Auf Grund der Konfiguration der isolierten Produkte lassen sich folgende Aussagen über den sterischen Verlauf der mikrobiologischen Reduktion von (\pm)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) machen: Von den beiden Enantiomeren des racemi-

⁸⁾ I. E. BUSH, Biochem. J. **50**, 370 (1952).

⁹⁾ a) V. PRELOG & W. ACKLIN, Helv. **39**, 748 (1956); b) W. ACKLIN, V. PRELOG & A. P. PRIETO, Helv. **41**, 1416 (1958); c) W. ACKLIN, D. DÜTTING & V. PRELOG, Helv. **41**, 1424 (1958).

¹⁰⁾ P. BAUMANN & V. PRELOG, Helv. **41**, 2362, 2379 (1958); V. PRELOG, Ciba Foundation Study Group No. 2, The Steric Course of Microbiological Reactions, Churchill, London 1959, S. 79.

schen Eduktes reagiert das (9*S*) merklich rascher, wie in anderen ähnlichen bisher untersuchten Fällen⁹⁾. Die Carbonyl-Gruppe in Stellung 6 wird rascher reduziert als diejenige in Stellung 1. Die Produkt-Stereospezifizität der Reduktion in Stellung 1 ist hoch, derjenigen in Stellung 6 nur mittelmässig. Die Konfiguration der durch mikrobiologische Reduktion der Carbonyl-Gruppen gebildeten asymmetrischen Kohlenstoffatome ist (*S*) oder überwiegend (*S*). Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Vorstellung von der sterischen Kontrolle des mikrobiologischen Reaktionsverlaufes durch die Raumbanspruchung der Gruppen in nächster Nähe des Carbonyls¹⁰⁾, wodurch auch die geringere Produkt-Stereospezifizität der Dekalon-(2)-Derivate gegenüber derjenigen der Dekalon-(1)-Derivate ihre Erklärung findet.

Berichtigung. In der 4. Mitt. dieser Reihe wurde das 9-Methyl-*cis*-dekalon-(3) (Formel VI der 4. Mitt.²⁾, S. 1431) unrichtig als (9*S*)-*cis*-(+) statt (9*R*)-*cis*-(-) bezeichnet. Wie Herr B. SERDAREVIĆ in unserem Laboratorium festgestellt hat, ist $[\alpha]_D$ dieser Verbindung -15° (Benzol) und nicht $+15^\circ$ (Chloroform), wie in der 4. Mitt. irrtümlich angegeben wurde¹¹⁾.

Experimenteller Teil¹²⁾

1. *Herstellung von* (\pm)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (IV, VIII). Das 8-Äthylenketal des Δ^4 -9-Methyl-octalindions-(3,8) (II) wurde nach der Vorschrift von KALVODA & LOEFFEL⁴⁾ durch partielle Ketalisierung von Δ^4 -9-Methyl-octalindion-(3,8) (I) mit Äthylenglykol und p-Toluolsulfonsäure in Benzol-Lösung bereitet.

In einem mit Aceton-Trockeneis gekühlten Gefäss, in dem sich etwas Kalium befand, wurden 440 ml gut mit Kaliumhydroxyd und Natrium vorgetrocknetes Ammoniak kondensiert und aus diesem mit einer IR.-Lampe in ein zweites Kondensationsgefäss, das 360 mg fein zerschnittenes Lithium enthielt, überdestilliert. Nach erfolgter Auflösung des Lithiums fügte man 0,9 g 8-Äthylenketal II in 5 ml abs. Äther hinzu, liess 30 Min. stehen und zersetzte dann vorsichtig mit Ammoniumchlorid, bis die blauviolette Farbe verschwand. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand in Äther gelöst und die Lösung mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei 0,845 g eines hellgelben Öls zurückblieb.

1,92 g des öligen Reduktionsproduktes aus zwei Ansätzen chromatographierte man an 78 g Aluminiumoxyd (Akt. III). Mit Petroläther-Benzol 2:1 wurden 1,25 g papierchromatographisch einheitlichen 1-Äthylenketals des 9-Methyl-*trans*-dekalindions-(1,6) (III) eluiert, welches ohne weitere Reinigung sauer verseift wurde. Durch 38-stündiges Schütteln von 0,54 g Ketal mit 5 ml alkoholischer 2-n. Salzsäure, Neutralisieren mit 2-n. Kalilauge, Einengen, Ausschütteln mit Äther und Destillation im Hochvakuum erhielt man 0,43 g rohes 9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6). Zur Analyse wurde aus Hexan-Äther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert; Smp. 57–58°, vgl. ³⁾.

$C_{11}H_{16}O_2$ Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,37 H 8,92%

2. *Mikrobiologische Reaktionen.* – 2.1. *Vorversuche* mit ruhenden Kulturen von *Curvularia falcata* und papierchromatographische Untersuchung der Umsetzungsprodukte mit Lösungsmittelsystem BUSH B₃⁸⁾ zeigten, dass das (\pm)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) rasch reduziert wird. Die Produkte enthalten neben dem nichtangegriffenen Edukt (Rf = 0,59) Hydroxyketone (Rf = 0,29 und 0,23) und Diöle (Rf = 0,18, 0,08 und 0,05).

2.2. *Umsetzung im präparativen Maßstab.* Eine Lösung von 1,95 g (\pm)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) und 30 g Saccharose in 1,9 l Phosphat-Pufferlösung pH = 7 wurde mit 60 g abzentrifugiertem, feuchtem Mycel von *Curvularia falcata*^{9b)} 26 Std. bei 26° geschüttelt. Das Mycel

¹¹⁾ C. DJERASSI & D. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3986 (1958), geben für das (9*S*)-Enantiomere an $[\alpha]_D = -6^\circ$ (Methanol).

¹²⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die $[\alpha]_D$ wurden im 1-dm-Rohr bestimmt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Double-Beam-Spectrophotometer, Modell 21, aufgenommen. Die Rotationsdispersionskurven verdanken wir Prof. C. DJERASSI, Detroit. Die Oxydationsgeschwindigkeitskonstanten k^* verdanken wir Hrn. Dr. J. SCHREIBER.

wurde dann abgenutscht und 5mal mit 250 ml Wasser gewaschen. Die Filtrate sättigte man mit Natriumchlorid und extrahierte 13 Std. mit Äther in einem KUTSCHER-STEUDEL-Extraktionsapparat. Durch Eindampfen des Extraktes mit Benzol erhielt man 2,12 g rotbraunes Öl, von dem man 1,81 g an 97 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographierte. Die einzelnen Fraktionen wurden papierchromatographisch mit dem Lösungsmittelsystem BUSH B₃ untersucht.

Chromatogramm A

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat mg	Verbindungen
1-5	Petroläther-Benzol 9:1	11	
6-14	Petroläther-Benzol 4:1	263	VIII
15-28	Petroläther-Benzol 4:1	359	
29-37	Benzol	683	V, VI, IX
38-48	Benzol-Äther 4:1 bis 1:1	51	
49-53	Äther-Chloroform	135	VII
54-56	Chloroform	40	
57-59	Chloroform	87	X

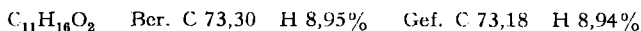
Die Fraktionen 15-28 lieferten das (9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (VIII). Aus den Fraktionen 49-53 wurde das (1*S*, 6*S*, 9*S*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (VII) und aus den Fraktionen 57-59 das (1*S*, 6*S*, 9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (X) isoliert (s. Abschnitte 3.1, 3.5 und 3.6). Die Hydroxyketone, die sich in den Fraktionen 29-37 befanden, wurden in ihre *p*-Nitrobenzoyl-Derivate übergeführt, die sich dann chromatographisch an Aluminiumoxyd trennen liessen. 470 mg der Fraktionen 29-37 wurden in 7,3 ml Benzol mit 660 mg *p*-Nitrobenzoylchlorid und 1,1 ml Pyridin 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Die auf übliche Weise isolierten rohen *p*-Nitrobenzoyl-Derivate (1,1 g) wurden an 60 g Aluminiumoxyd chromatographiert, die einzelnen Fraktionen aus Äther ungelöst und die Produkte mit ähnlichem Smp. zusammen weiterverarbeitet.

Chromatogramm B

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat mg	Vgl. Verbindung
1-2	Petroläther-Benzol 4:1	180	IX
3-6	Petroläther-Benzol 4:1	320	VI
7-22	bis Benzol-Äther 1:1	235	V

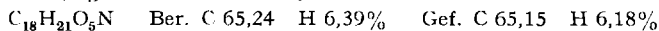
Aus den Fraktionen 1-2 wurde das *p*-Nitrobenzoyl-Derivat des (6*S*, 9*R*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(1) (IX) und seines Enantiomeren, aus den Fraktionen 3-6 dasjenige des (6*S*, 9*S*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(1) (VI) und dessen Enantiomeren isoliert. Die Fraktionen 7-22 lieferten das *p*-Nitrobenzoyl-Derivat des (1*S*, 9*S*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalons-(6) (V) (s. Abschnitte 3.2, 3.3 und 3.4).

3. Einzelne Verbindungen. - 3.1. (9*R*)-9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6) (VIII). Das Diketon, welches nur chromatographisch gereinigt worden war, zeigte bereits ein $[\alpha]_D = +45^\circ$. Nach Umkristallisieren aus Pentan-Äther: $[\alpha]_D = +50^\circ$ ($c = 0,881$, Feinsprit), Smp. 53-54°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.



Das IR.-Absorptionsspektrum in KBr, Fig. 1, Kurve I, ist praktisch identisch mit demjenigen des racemischen Eduktes.

3.2. (6*S*, 9*R*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) (IX) und Enantiomeres. Die Fraktionen 1-2 des Chromatogramms B gaben beim Umkristallisieren aus Äther ein *p*-Nitrobenzoyl-Derivat vom Smp. 182-183°, $[\alpha]_D = 0^\circ$, das zur Analyse im Hochvakuum sublimiert wurde.



Das freie Hydroxyketon wurde aus 105 mg *p*-Nitrobenzoyl-Derivat in 3 ml Dioxan durch 14-stündiges Schütteln mit 0,54 ml *n*-methanolischer Kalilauge erhalten. Das auf übliche Weise iso-

lierte rohe Verseifungsprodukt wurde in Benzol-Lösung an 1,4 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Die Benzol-Eluate (55 mg) kristallisierten nach Destillation im Hochvakuum: $[\alpha]_D = +26^\circ$ ($c = 1,60$, Feinsprit), $k^* = 1,7$. Zur Analyse wurde aus Äther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert; Smp. 112–113°.

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,40 H 9,98%

IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 4.

37 mg des Hydroxyketons wurden in 1 ml Aceton mit 59 μ l Chrom(VI)-oxyd-Schwefelsäure in 1,5 ml Aceton etwa 1 Min. oxydiert, dann mit 15 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und wie üblich durch Ausschütteln mit Äther aufgearbeitet. Durch chromatographische Reinigung an Aluminiumoxyd und Destillation im Hochvakuum erhielt man 35 mg 9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6), $[\alpha]_D = +18^\circ$ ($c = 1,11$, Feinsprit). Da das optisch reine Diketon ein $[\alpha]_D = +50^\circ$ besitzt, besteht das erhaltene Präparat aus etwa 68% (9*R*)- und 32% (9*S*)-Enantiomeren. Wenn man annimmt, dass im Hydroxyketon die Enantiomeren im gleichen Verhältnis vorkommen, so berechnet sich für das optisch reine (6*S*, 9*R*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) ein $[\alpha]_D = +72^\circ$.

3.3. (6*S*, 9*S*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) (VI) und Enantiomeres. Aus den Fraktionen 3–6 des Chromatogramms B, die nach Umkristallisieren aus Äther unscharf bei 113–124° schmolzen, liessen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Äther-Petroläther zwei p-Nitrobenzoyl-Derivate abtrennen: a) Smp. 135–136°, $[\alpha]_D = -28^\circ$ ($c = 0,677$, Aceton), und b) Smp. 115–118°, $[\alpha]_D = -5^\circ$ ($c = 0,805$, Aceton). Das höher schmelzende p-Nitrobenzoyl-Derivat wurde zur Analyse im Hochvakuum sublimiert.

$C_{18}H_{21}O_5N$ Ber. C 65,24 H 6,39% Gef. C 65,30 H 6,40%

Aus 110 mg des höher schmelzenden p-Nitrobenzoyl-Derivates wurde durch Behandlung mit methanolischer Kalilauge in Dioxan 55 mg eines farblosen Harzes erhalten: $[\alpha]_D = -71^\circ$ ($c = 0,846$, Feinsprit), $k^* = 0,65$, IR.-Absorptionsspektrum (geschmolzen) Fig. 1, Kurve 3. 36 mg dieses Hydroxyketons gaben bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd-Schwefelsäure in Aceton 34 mg 9-Methyl-*trans*-dekalindion-(1,6), $[\alpha]_D = -41^\circ$ ($c = 0,668$, Feinsprit). Das Diketon und somit auch das Hydroxyketon aus dem höher schmelzenden p-Nitrobenzoyl-Derivat bestehen aus 91% (9*S*)- und 9% (9*R*)-Enantiomeren. Daraus errechnet sich für das optisch reine (6*S*, 9*S*)-6-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(1) ein $[\alpha]_D = -87^\circ$.

Da das rohe p-Nitrobenzoyl-Derivat vom Smp. 113–124° bei der Behandlung mit methanolischer Kalilauge in Dioxan ein Hydroxyketon, $[\alpha]_D = -45^\circ$ ($c = 0,602$, Feinsprit) gab, dessen IR.-Absorptionsspektrum mit demjenigen des Hydroxyketons aus dem höher schmelzenden p-Nitrobenzoyl-Derivat identisch ist, stellt es ein Gemisch von etwa 74% (9*S*)- und 26% (9*R*)-Enantiomeren dar.

3.4. (1*S*, 9*S*)-1-Hydroxy-9-methyl-*trans*-dekalon-(6) (V). Die Fraktionen 7–22 des Chromatogramms B wurden aus Äther-Petroläther bis zum konst. Smp. 187–188° umkristallisiert und zur Analyse im Hochvakuum sublimiert; $[\alpha]_D = +69^\circ$ ($c = 0,812$, Aceton). Das IR.-Absorptionsspektrum in KBr war identisch mit demjenigen des p-Nitrobenzoyl-Derivates eines durch Hydrierung von 1⁴-(8*S*, 9*S*)-8-Hydroxy-9-methyl-octalon-(3)²) erhaltenen gesättigten Hydroxyketons.

$C_{18}H_{21}O_5N$ Ber. C 65,24 H 6,39% Gef. C 65,32 H 6,39%

103 mg p-Nitrobenzoyl-Derivat vom Smp. 187–188° wurden in 3 ml Dioxan 14 Std. mit 0,5 ml methanolischer n. Kalilauge geschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an 1,3 g Aluminiumoxyd (Akt. III) und Destillation im Hochvakuum erhielt man 54 mg Öl, $[\alpha]_D = +53^\circ$ ($c = 0,734$, Feinsprit), $k^* = 1,04$, welches nach einigem Stehen kristallisierte. Zur Analyse wurde aus Pentan-Äther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert, Smp. 78°. Keine Smp.-Erniedrigung mit dem authentischen Vergleichspräparat. R.D. ($c = 0,072$, Methanol): positiver Cotton-Effekt, $[\alpha]_{510} = +1515^\circ$.

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,50 H 9,86%

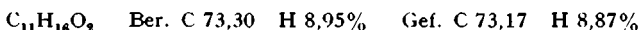
IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 2.

3.5. (1*S*, 6*S*, 9*S*)-9-Methyl-*trans*-dekalindiol-(1,6) (VII). Durch Umkristallisieren der Fraktionen 49–53 des Chromatogramms A aus Aceton wurden 33 mg einer Verbindung vom Smp. 171°, $[\alpha]_D = +9^\circ$ ($c = 0,995$, Feinsprit), $k^* = 2,6$, erhalten. Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert.

$C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,53 H 10,96%

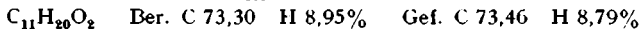
IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 2, Kurve 5.

Durch Oxydation des Diols mit Chrom(VI)-oxyd-Schwefelsäure in Aceton wurde auf übliche Weise das (9*S*)-9-Methyl-trans-dekalindion-(1,6), $[\alpha]_D = -50^\circ$ ($c = 0,736$, Feinsprit) erhalten, welches nach Umlösen aus Pentan und Sublimation im Hochvakuum bei 54° schmolz.



3.6. (1*S*, 6*S*, 9*R*)-9-Methyl-trans-dekalindiol-(1,6) (X). Die Fraktionen 57–59 des Chromatogramms A lieferten beim Umkristallisieren aus Äther-Petroläther ein Diol vom Smp. $116\text{--}117^\circ$, $[\alpha]_D = +27^\circ$ ($c = 0,766$, Feinsprit), $k^* = 9,0$. IR.-Absorptionsspektrum in $CHCl_3$: Fig. 2, Kurve 6.

Durch Oxydation von 34 mg Diol mit Chrom(VI)-oxyd-Schwefelsäure in Aceton wurden 32 mg (9*R*)-9-Methyl-trans-dekalindion-(1,6) (VIII), $[\alpha]_D = +50^\circ$ ($c = 0,565$, Feinsprit) erhalten. Smp. nach Umlösen aus Pentan und Sublimation im Hochvakuum 54° . R.D. ($c = 0,0575$, Methanol): positiver COTTON-Effekt, $[\alpha]_{310} = +510^{13}$.



Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. MANSEK) ausgeführt.

Zusammenfassung

Curvularia falcata (TEHON) BOEDIJN reduziert das (9*S*)-9-Methyl-trans-dekalindion-(1,6) (IV) rasch, sowohl in Stellung 1 als auch in Stellung 6, unter Bildung von Hydroxyketonen V und VI (und Enantiomeres von VI) und von Diol VII. Das (9*R*)-Enantiomere des Eduktes wird langsamer angegriffen, wobei hauptsächlich das Hydroxyketon IX (und Enantiomeres von IX) und das Diol X entstehen.

Die Produkt-Stereospezifizität der mikrobiologischen Reduktion der Carbonyl-Gruppen in Stellung 6 ist geringer als diejenige der Carbonyl-Gruppen in Stellung 1.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹³) Nach Zugabe von Salzsäure wird der COTTON-Effekt viel stärker positiv, indem die Carbonyl-Gruppe in 3-Stellung mit dem negativen COTTON-Effekt katalysiert wird; vgl. dazu C. DJERASSI, L. A. MITSCHER & B. J. MITSCHER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 947 (1959).

204. Die Dauerstandbelastung von Kunststoffgarnen

von Heinrich Biedermann und Ernst Geiger

(19. V. 59)

Bei der Dauerstandbelastung wird die Längenänderung unter konstanter Belastung in Funktion der Zeit geprüft. In der englischen Literatur wird die auftretende Längenänderung mit «Creep» bezeichnet. Wird hingegen ein Material auf eine bestimmte Länge gedehnt und hierbei der zeitliche Verlauf der Spannung gemessen, so prüfen wir das Relaxationsverhalten. Creep und Relaxation werden dargestellt durch die Funktion:

$$\varphi(\gamma, \sigma, t) = 0 \quad (1)$$

$\sigma = \text{konstant}$ ist Creep; $\gamma = \text{konstant}$ ist Relaxation

$\gamma = \text{Dehnung in der Zeit } t \text{ bei der Spannung } \sigma$. Die Dehnung ist das Verhältnis Längenzunahme $l - l_0$ zur ursprünglichen Länge l_0 des unbelasteten Fadens, oder dessen 100facher Wert, der den Angaben in Prozent entspricht, wie er für unsere Auswertung verwendet wird.