

# Über die Dehydrierung von Sapogenin

## Konstitution und Synthese von Sapotalin

Von

ERNST SPATH

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

OTTO HROMATKA

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Februar 1932)

Unter den Reaktionen, welche einen Einblick in die Konstitution komplizierterer hydroaromatischer Systeme gewähren, nimmt die Dehydrierung mit Schwefel, oder besser mit Selen, eine wichtige Stellung ein. Sie hat in neuerer Zeit auch auf dem Gebiete der Sapogenine, der zuckerfreien Abbauprodukte von Saponinen, Anwendung gefunden. Unter den Produkten, die die Dehydrierungsreaktion dieser Stoffe liefert, herrscht ein Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{14}$  vor, dessen Pikrat bei  $127-128^{\circ}$  schmilzt; das Styphnat weist den F. P.  $152-153^{\circ}$  auf. RUZICKA<sup>1</sup> stellte fest, daß die Mehrzahl der untersuchten Sapogenine bezüglich dieser Reaktion gleiches Verhalten zeigt, und nannte das wichtige Abbauprodukt  $C_{13}H_{14}$  Sapotalin. Die Oxydation mit Kaliumferrizyanid ergab eine Trikarbonsäure, deren Ester rein gefaßt werden konnten; ihre Analyse führte zu dem Schluß, daß die Säure eine Trikarbonsäure des Naphthalins von der Formel  $C_{13}H_8O_6$  ist, so daß das Sapotalin die Konstitution eines Trimethylnaphthalins besitzen muß. Über die Stellung der Methylgruppen in der Sapotalinmolekel konnten von RUZICKA keine Aussagen gemacht werden. Ähnliche Stoffe, die wahrscheinlich mit Sapotalin identisch sind, wurden in letzter Zeit auch bei der Dehydrierung anderer Naturstoffe aufgefunden, so aus Amyrinen<sup>2</sup> und Harzsäuren (Boswellinsäure)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> L. RUZICKA und A. G. VAN VEEN, Rec. trav. chim. Pays Bas 48, 1929, S. 1022; Z. physiol. Chem. 184, 1929, S. 69.

<sup>2</sup> L. RUZICKA, H. W. HUYSER, M. PFEIFFER, C. F. SEIDEL, Ann. 471, 1929, S. 21; O. BRUNNER, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 284, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 760.

<sup>3</sup> K. BEAUCOURT, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 185, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 101.

Wir haben die Dehydrierung des Sapotalins näher studiert, erhielten einige bisher nicht beschriebene Dehydrierungsprodukte und konnten schließlich die Konstitution des Sapotalins durch Abbau und Synthese bestimmen. Wie die meisten Autoren vor uns haben wir unsere Untersuchungen am Gypsophila-Sapogenin (Albsapogenin) ausgeführt, das wir aus Merckschem Saponinum purum album gewannen. Wir erhielten bei der Dehydrierung mit Selen in ungefähr 18% Ausbeute als Hauptprodukt Sapotalin, für dessen Pikrat wir den F. P. 127·5—128·5° fanden, während das Styphnat bei 155—157° und das Trinitro-*m*-kresolat bei 151 bis 153° schmolz. Außer Sapotalin konnten wir aus den höher-siedenden Anteilen der Dehydrierungsprodukte noch weitere vier Kohlenwasserstoffe isolieren, die einheitliche Körper vorstellen. Ein Kohlenwasserstoff vom F. P. 126—127° zeigte den Siedepunkt von ungefähr 120° (Luftbadtemperatur) bei 0·0012 *mm* Hg Druck und lieferte ein Pikrat, dessen F. P. bei 161—163° lag. DIELS<sup>4</sup> erhielt bei der Dehydrierung des Cholesterins mit Selen einen Kohlenwasserstoff C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> vom F. P. 125°, doch gibt er für den Schmelzpunkt des Pikrates 117° an, so daß die Identität dieses Stoffes mit dem von uns aus Sapogenin gewonnenen nicht wahrscheinlich ist. Ein weiteres Dehydrierungsprodukt ging bei 170° und 0·0012 *mm* Druck über. Der Kohlenwasserstoff bildete farblose Nadeln, die bei 116° schmolzen; das Pikrat zeigt den F. P. 213—215°. Wir fanden ferner zwei schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe auf, die durch ihre geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auffielen und beim Behandeln des Rohproduktes mit Äther zum Teil auskristallisierten. Ihre Trennung war sehr schwierig und ist im experimentellen Teil beschrieben. Der eine Kohlenwasserstoff sublimierte im Hochvakuum bei zirka 210° und wies den F. P. 228—230·5° auf. Ob diese Verbindung eine reine, einheitliche Substanz ist, können wir nicht sicher behaupten. DIELS beschreibt in seiner zitierten Arbeit einen Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 219° schmolz; wir haben diesen Körper nach der Vorschrift von DIELS dargestellt und konnten den Schmelzpunkt desselben auf 227—228° erhöhen; die Mischprobe mit dem aus Sapogenin erhaltenen Körper zeigte jedoch, daß die beiden Stoffe nicht identisch sein können. Aus der bei 220—230° im Hochvakuum übergehenden Fraktion konnten wir noch einen fünften Kohlenwasserstoff gewinnen, dessen

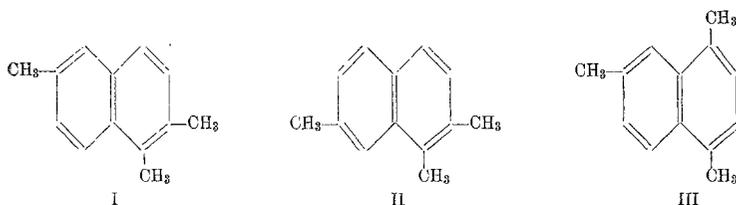
---

<sup>4</sup> O. DIELS, W. GÄDKE, P. KÖRDING, Ann. 459, 1927, S. 1.

Schmelzpunkt durch mühsames, fortgesetztes Umkristallisieren bis 304—305° gesteigert werden konnte.

Um die Stellung der Methylgruppen am Naphthalinkern der Sapotalinmolekel festzustellen, oxydierten wir zunächst eine wässrige Suspension des Kohlenwasserstoffes bei Siedehitze mit Kaliumpermanganat. Aus der Reaktionsflüssigkeit gewannen wir in ungefähr gleicher Menge zwei Säuren, in denen wir die Benzol-1, 2, 4-trikarbonsäure (Trimellithsäure) und die Benzol-1, 2, 3, 4-tetrakarbonsäure (Mellophansäure) erkannten. Zur Trennung destillierten wir das Gemisch der Methylester im Hochvakuum; die bei 100—140° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion bestand größtenteils aus dem öligen Trimellithsäuremethylester. Er wurde mit Salpetersäure (Dichte 1.3) auf dem Wasserbad verseift und die freie Säure mit Ammoniak in die Imidkarbonsäure verwandelt; der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 266—267° und wurde durch Vermischen mit einer Probe von Trimellithsäureimidkarbonsäure, die aus Chelidonin<sup>5</sup> dargestellt wurde, nicht erniedrigt. Die bei 140—180° übergehende Esterfraktion lieferte beim Umkristallisieren reinen Mellophansäuretetramethylester vom F. P. 131—132°; die Mischung mit einem aus Bulbokapnin<sup>6</sup> gewonnenen Präparat der gleichen Konstitution zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Dieses Ergebnis der Oxydation gestattet, da unter den Versuchsbedingungen an eine Entstehung der Trimellithsäure aus Mellophansäure nicht zu denken ist, die Zahl der für Trimethylnaphthalin möglichen Formeln (14) für das Sapotalin auf drei zu beschränken:

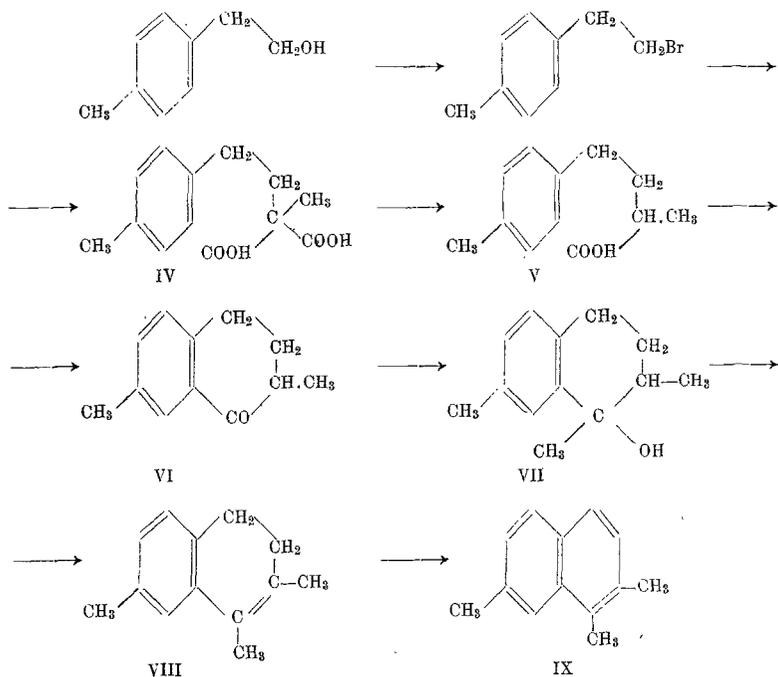


Die Verbindung I ist bekannt; sie wurde von v. BAEYER und VILLIGER<sup>7</sup> aus Jonon dargestellt, und diese Autoren geben den F. P. des Pikrates mit 122—123° an. Wir haben die Verbindung II synthetisiert; die Synthese führte über folgende Zwischenstufen:

<sup>5</sup> E. SPÄTH, F. KUFFNER, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 370.

<sup>6</sup> E. SPÄTH, H. HOLTZER, R. POSEGA, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 322.

<sup>7</sup> A. v. BAEYER, V. VILLIGER, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 2429.



$\beta$ -*p*-Tolyläthylalkohol erhielten wir nach einer Vorschrift von V. GRIGNARD<sup>8</sup> in über 80% Ausbeute. Für das daraus durch Erhitzen mit Bromwasserstoff entstehende Bromid fanden wir in Übereinstimmung mit v. BRAUN<sup>9</sup> den Siedepunkt 115° bei 16 mm Hg. Durch Kondensation dieses Bromides mit Methylmalonester unter dem Einfluß von Natriumäthylat gewannen wir den Diäthylester der Säure IV, der durch Verseifen in die Dikarbonsäure IV und durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> in die Monokarbonsäure V übergeführt wurde. Aus dem mittels Thionylchlorids erhältlichen Chlorid stellten wir zur Charakterisierung der Säure das Amid dar, das den F. P. 146—149° zeigte. Das Säurechlorid lieferte beim innermolekularen Ringschluß mit Aluminiumchlorid das Keton VI, das durch sein Semikarbazon charakterisiert wurde. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Keton VI entsteht ein Alkohol VII, den wir jedoch nicht isolierten, sondern durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid sogleich in den Kohlenwasserstoff VIII überführten. Die Dehydrierung dieses 1, 2, 7-Trimethyl-3, 4-dihydronaphthalins erreichten wir sowohl katalytisch mit Palladium-Tierkohle bei 200° als auch durch Ein-

<sup>8</sup> V. GRIGNARD, Ann. chim. phys. [8] 10, 1907, S. 23.

<sup>9</sup> J. v. BRAUN, K. WIRZ, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 102.

wirkung von Selen bei 300°. Das so entstandene 1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin IX war ein stark riechendes, farbloses Öl und wurde durch die Darstellung des Pikrates, Styphnates und Trinitro-*m*-kresolates charakterisiert. Die Schmelz- und Mischschmelzpunkte dieser drei Derivate erwiesen, daß das Sapotalin mit dem 1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin identisch ist.

Dieser Kohlenwasserstoff wird wahrscheinlich einen wesentlichen Bestandteil der Molekel des Albsapogenins vorstellen.

### Experimenteller Teil.

#### Dehydrierung des Sapogenins.

10 g Sapogenin wurden mit 10 g rotem Selen verrieben und im Stickstoffstrom während 30 Stunden auf 300—340° erhitzt. Der Kolben war durch Schliff mit einem Rückflußkühler und zwei mit Kohlensäure-Azeton gekühlten Vorlagen verbunden. In den Vorlagen sammelte sich dabei Wasser an und ein sehr übel-riechendes Öl (Vorlauf *A*, 2.5 g).

Der Kolbeninhalt wurde mit Äther behandelt. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes löste sich mit gelbgrüner Fluoreszenz (Lösung *B*). Als Rückstand blieb ein schwarzer Selenkuchen und eine braune kristallisierte Substanz *C*.

Der Abdampfrückstand der Ätherlösung *B* wurde fraktioniert destilliert. Die im folgenden angegebenen Temperaturen sind Luftbadtemperaturen und geben nicht die Siedepunkte der Substanzen an.

Fraktion I: bei 12 mm Hg bis 120°, wurde mit dem Vorlauf *A* vereinigt.

Fraktion II: bei 12 mm Druck und 120—180°.

Fraktion III: bei 0.001 mm Druck und 100—200°.

Fraktion IV: bei 0.015 mm Druck und 200—290°.

Weiteres Fraktionieren der Fraktion II gab nach einem Vorlauf bis 120°, der ebenfalls mit *A* vereinigt wurde, eine Fraktion II b bei 120—160°, 1.83 g eines hellgelben Öles, das mit einer heißgesättigten alkoholischen Lösung von 2.46 g Pikrinsäure versetzt wurde und dadurch 2.18 g Pikrat lieferte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren lag der F. P. bei 127.5—128.5°. Das so erhaltene Sapotalinpikrat bildete orangerote Nadeln.

#### Analys e:

3.896 mg Substanz gaben 8.175 mg CO<sub>2</sub> und 1.640 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.12, H 4.29%.

Gef. C 57.23, H 4.71%.

Ein Teil des Pikrates wurde in 1%ige Natronlauge gebracht und der in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und das Sapotalin nochmals über Natrium destilliert. Durch Zusatz einer heißgesättigten Lösung von Styphninsäure bzw. von Trinitro-*m*-kresol wurden die betreffenden Derivate des Sapotalins dargestellt. Styphnat: gelbe Nadeln, F. P. 155—157°; Trinitro-*m*-kresolat: gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol, F. P. 151—153°.

Analyse des Styphnates:

3·956 mg Substanz gaben 7·895 mg CO<sub>2</sub> und 1·495 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54·92, H 4·13%.

Gef. C 54·43, H 4·23%.

Fraktion II c, Nachlauf, wurde mit III vereinigt; die Destillation von III ergab eine Fraktion III a, 100—150° bei 0·0012 mm Hg, wobei die Hauptmenge bei 120° überging. 0·75 g eines beweglichen Öles, das mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Pikrinsäure versetzt wurde. Die beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle wurden durch Abpressen mit Filtrierpapier von verunreinigenden harzigen Massen größtenteils befreit und wogen nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol 0·2 g. Orangegelbe Nadeln, F. P. 161—163° nach schwachem Sintern bei 158°. Der aus dem Pikrat mit Lauge in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff wurde im Hochvakuum bei 120—140° destilliert. Er schmolz im Vakuumröhrchen bei 126—127°.

Analyse des Kohlenwasserstoffes:

3·373 mg Substanz gaben 11·510 mg CO<sub>2</sub> und 2·260 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 93·07, H 7·50%.

Analyse des Pikrates:

3·371 mg Substanz gaben 7·535 mg CO<sub>2</sub> und 1·290 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 60·96, H 4·28%.

Fraktion III b: 150—185° bei 0·0012 mm Druck, Hauptmenge geht bei 170° über. Zähes Öl, Ausbeute 0·57 g, wurde mit einer alkoholischen Lösung von 0·72 g Pikrinsäure versetzt. Es entstanden 0·28 g eines in Alkohol schwer löslichen Pikrates, dessen Fp. durch Umlösen aus Azeton und Ausfällen mit Alkohol auf 213—215° stieg. Der aus dem Pikrat mit Lauge in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff wurde durch Hochvakuumdestillation und Umlösen aus Äther-Methylalkohol in farblosen Kristallen erhalten, die im Vakuumröhrchen bei 116° schmolzen.

## Analyse des Kohlenwasserstoffes:

4·193 mg Substanz gaben 14·125 mg CO<sub>2</sub> und 2·990 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 91·87, H 7·98%.

## Analyse des Pikrates:

3·391 mg Substanz gaben 7·175 mg CO<sub>2</sub> und 1·385 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 57·71, H 4·57%.

Fraktion IV war ein zähes braunes Öl, dessen höher siedende Anteile zu gelben Kristallen erstarrten. Sie wurde mit den Kristallen *C* vereinigt und im Soxhletapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Einengen auf zirka 5 cm<sup>3</sup> kristallisierten im Kühlschränk Kristalle *D* aus. Die ätherischen Mutterlaugen von *D* wurden nach dem Abdampfen des Äthers destilliert. Beim Fraktionieren im Hochvakuum wurden zwei Fraktionen bei 190—210° und bei 210—225° aufgefangen, die beide (0·69 bzw. 0·86 g) ein Pikrat vom Fp. 213—215° lieferten, das mit dem oben beschriebenen identisch war.

Die Kristalle *D* wurden nach dem Umkristallisieren aus Tetralin im Hochvakuum sublimiert. Nach einem kleinen öligen Vorlauf gingen während vier Stunden, wobei die Luftbadtemperatur auf 210° eingestellt war und erst zum Schluß auf 250° gesteigert wurde, hellgelbe Kristalle über; diese waren noch nicht einheitlich. Die zuerst übergangenen Anteile zeigten einen Fp. von zirka 230°, die Mittelfraktion schmolz bei zirka 250°, die höchstsiedende Fraktion bei zirka 280°. Die Trennung der Substanzen war sehr schwierig, was durch die geringen Löslichkeits- und Siedepunktsunterschiede und durch die verhältnismäßig geringe Substanzmenge verursacht war. Sie wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation und durch Umlösen aus viel Alkohol bewirkt, in dem die höher schmelzende Substanz fast ganz unlöslich ist. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden durch Sublimieren und Umkristallisieren der leichter flüchtigen Anteile aus Eisessig gereinigt. Der Fp. der so gewonnenen Kristalle lag im evakuierten Röhrchen bei 228—230·5°. Eine vielleicht mögliche weitere Reinigung konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht mehr durchgeführt werden. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach den Angaben von DIELS und Mitarbeitern aus Cholesterin erhaltenen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 227—228° lag, zeigte starke Depression (200—225°).

## Analyse:

3·651 mg Substanz gaben 12·580 mg CO<sub>2</sub> und 2·115 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 93·97, H 6·48%.

Die bei höherer Temperatur, 220—230° unter 0·001 *mm* Druck, sublimierende Verbindung wurde abwechselnd aus Tetralin, Thiophen, Benzol und Propylalkohol umkristallisiert, zentrifugiert und sublimiert. Der Fp. stieg schließlich auf 304—305°.

Analysen:

3·477 *mg* Substanz gaben 11·925 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·930 *mg* H<sub>2</sub>O.

Gef. C 93·54, H 6·21%.

### Oxydation des Sapotalins.

1·003 *g* Sapotalinpicrat wurden in 40 *cm*<sup>3</sup> 1%iger Natronlauge gebracht und am absteigenden Kühler destilliert. Unter weiterem Zusatz von insgesamt etwa 100 *cm*<sup>3</sup> Wasser wurde die Destillation fortgesetzt, bis keine Öltröpfchen des Kohlenwasserstoffes mehr übergingen. Die wässrige Emulsion wurde unter Rückflußkühlung am siedenden Wasserbad erhitzt und während 360 Stunden portionenweise Kaliumpermanganat eingetragen. Nach Verbrauch von 3·8 *g* (ber. etwa 4·5 *g*) Kaliumpermanganat wurde wegen des sehr langsam gewordenen Verlaufes der Reaktion die Oxydation unterbrochen, mit 25 *cm*<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert, durch Zusatz von SO<sub>2</sub> der Braunstein in Lösung gebracht und die Flüssigkeit, in der sich ein Öl abgeschieden hatte, im Extraktor erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde mit Natronlauge aufgenommen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um nichtsaure Verbindungen zu entfernen. Die alkalische Lösung wurde nun wieder angesäuert und neuerlich mit Äther extrahiert. So wurden 0·238 *g* saure Oxydationsprodukte gewonnen und daraus unter Zusatz von absolutem Methylalkohol mittels Diazomethans die Methylester dargestellt. Bei der Destillation im Hochvakuum ging die erste Fraktion bei 100—140° über, die zweite bei 140—180°. Beide wurden mit einigen Kubikzentimetern Äther übergossen, wobei Fraktion II größtenteils kristallisierte, während sich aus Fraktion I nur wenig Kristalle abschieden. Die Ätherlösungen wurden abgegossen, die Kristalle mit wenig eisgekühltem Äther gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 131—132°, der Mischschmelzpunkt mit einem aus Bulbokapnin gewonnenen Mellophansäuretetramethylester (Fp. 132—133°) lag bei 131—133°. Mithin ist als Oxydationsprodukt des Sapotalins Mellophansäure nachgewiesen. Die ätherische Mutterlauge des Mellophansäureesters wurde nochmals im Hochvakuum destilliert. Das bis 130° über-

gangene Öl wurde mit 4  $cm^3$  Salpetersäure (Dichte 1.3) auf dem Wasserbade erhitzt. Das Öl ging rasch in Lösung. Die Salpetersäure wurde nun verdampft und der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure, zuletzt mit konzentrierter, abgedampft. Nach Umkristallisieren aus Salpetersäure wurde auf einer Glassinternutsche abgesaugt. Der Schmelzpunkt lag unter Aufschäumen bei 222°, was für das Vorliegen von Trimellithsäure sprach. Ein Teil der Säure wurde mit 12%igem Ammoniak zweimal abgedampft und der Rückstand im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert. Der bei einer Luftbadtemperatur von 290—310° übergangene Teil wurde bei 300—310° redestilliert und schmolz im evakuierten Röhrchen bei 266—267°, nach schwachem Sintern bei 264°. Eine aus Chelidonin gewonnene Trimellithsäure gab nach der gleichen Behandlung eine bei der gleichen Temperatur schmelzende Imidkarbonsäure. Beide Stoffe wurden dann zusammen sublimiert; das Mischsublimat schmolz nach schwachem Sintern im Vakuumröhrchen bei 266—267°, zeigte also keine Depression.

#### Synthese des Sapotalins.

$\beta$ -*p*-Tolyläthylalkohol (aus *p*-Bromtoluol und Äthylenchlorhydrin) wurde in einem Bombenrohr unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt, wobei der Röhreninhalt zu einer festen Kristallmasse, möglicherweise einer Additionsverbindung, erstarrte. Nach dem Zuschmelzen wurde 5 Stunden auf 110° erhitzt, der Bombeninhalte mit Benzol aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt. Der zwischen 110 und 120° bei 16 mm Druck übergehende Anteil wurde erneut mit Bromwasserstoff behandelt. Das Bromid siedet bei 115° bei 16 mm.

In einem Bombenrohr wurden 1.48 g Natrium in 25  $cm^3$  absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurde mit 10.2 g Methylmalonester gut vermischt und 11.6 g  $\beta$ -*p*-Tolyläthylbromid zugesetzt. Die Mischung wurde im Schüttelbombenofen 5 Stunden auf 130° erhitzt, Wasser zugesetzt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Der Äther wurde getrocknet, abgedampft und der Ester bei 191—192° und 14 mm Druck destilliert. Farbloses viskoses Öl, Ausbeute 6 g.

Zu einer Lösung von 5 g KOH in 4  $cm^3$  H<sub>2</sub>O wurden 6 g des  $\beta$ -*p*-Tolyläthylmethylmalonesters zugefügt und unter Rückflußkühlung 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die alkalische Lösung zweimal mit Äther ausge-

schüttelt, dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers kristallisierte die Malonsäure und zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol den Fp. 160—161°.

Anal yse:

3·593 mg Substanz gaben 8·725 mg CO<sub>2</sub> und 2·170 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66·07, H 6·84%.

Gef. C 66·23, H 6·76%.

7 g β-*p*-Tolyläthylmethylmalonsäure wurden in einem Sublimationsröhrchen 30 Minuten auf 180° erhitzt; die CO<sub>2</sub>-Entwicklung hatte schon nach 15 Minuten aufgehört. Die entstandene Monokarbonsäure wurde im Wasserstrahlvakuum bei 190—200° Luftbadtemperatur destilliert und ging als farbloses, viskoses Öl über, das in 10 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und mit 15 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid 2 Stunden auf 75° erhitzt wurde. Dann wurden Petroläther und Thionylchlorid abdestilliert und neuerdings mit 10 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid 1 Stunde auf 50° erwärmt. Das Säurechlorid destillierte bei 150—160° Luftbadtemperatur im Wasserstrahlvakuum über; farbloses Öl, Ausbeute 4·4 g.

Eine kleine Menge des Säurechlorides wurde in Petroläther gelöst und mit trockenem Ammoniak behandelt. Der Petroläther wurde abdestilliert und das Säureamid aus Benzol umkristallisiert. Vakuumschmelzpunkt 146—147° (völlig klar bei 149°).

Anal yse der Säureamides:

3·135 mg Substanz gaben 8·600 mg CO<sub>2</sub> und 2·575 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 75·33, H 8·97%.

Gef. C 74·81, H 9·19%.

4·3 g des Säurechlorides wurden in 15 cm<sup>3</sup> Petroläther vom Siedepunkt 75—100° gelöst und zu einer Suspension von 4 g Aluminiumchlorid in 10 cm<sup>3</sup> Petroläther gegossen; nach dem Abklingen der ersten Einwirkung wurde unter Rückflußkühlung 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Eis zugesetzt, 20 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1 : 1) zugefügt und im Scheidetrichter getrennt. Die saure Lösung wurde viermal ausgeäthert, die Ätherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das 2,7-Dimethyltetralon-1 siedet bei 142—143° unter 16 mm Druck. Farbloses Öl, Ausbeute 3·4 g.

0·1 g des Tetralons wurde in 4 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0·09 g Semikarbazid-hydrochlorid und 0·09 g Natriumazetat in 2 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Dann wurde 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach teilweisem Ein-

dunsten der Lösung kristallisierte das Semikarbazon beim Erkalten aus und schmolz nach Umlösen aus Methylalkohol-Wasser bei 204—206° im Vakuumröhrchen.

Analyse:

2·820 *mg* Substanz gaben 6·950 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·815 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 67·48, H 7·41 %.

Gef. C 67·21, H 7·20 %.

1·8 *g* Magnesium wurden mit 10·7 *g* Jodmethyl in 30 *cm*<sup>3</sup> Äther grignardiert und nach gutem Kühlen 3·3 *g* des obigen Ketons in 20 *cm*<sup>3</sup> Äther zugefügt. Dann wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach vorsichtigem Zersetzen mit Eis wurden 10 *cm*<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 30 *cm*<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum vertrieben und mit 25 *cm*<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid gekocht. Nach einer Stunde wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Wasser zerstört, mit festem Natriumhydroxyd neutralisiert und stark alkalisch viermal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Ätzkali wurde abgedampft und das Trimethyl-dihydronaphthalin über Natrium destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 140—160° ging es unter 16 *mm* als stark riechendes, farbloses Öl über. Ausbeute 2·92 *g*.

Dehydrierung des Trimethyl-dihydronaphthalins.

a) Katalytisch. 0·3 *g* Dihydrokörper wurden mit 0·3 *g* Palladium-Tierkohle 3 Stunden im Metallbad auf 190—200° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, filtriert, abgedampft und über Natrium destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 160° gingen 0·27 *g* eines farblosen Öles im Wasserstrahlvakuum über. Diese wurden mit einer heißgesättigten Lösung von 0·37 *g* Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Nach dem Erkalten kristallisierte das Pikrat in langen, orangefarbigem Nadeln aus. Der Fp. stieg beim Umkristallisieren aus Alkohol auf 131—131·5°.

Analyse:

4·091 *mg* Substanz gaben 8·600 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·660 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57·12, H 4·29 %.

Gef. C 57·33, H 4·54 %.

b) Mit Selen. 1.1 *g* Dihydrokörper wurden mit 0.6 *g* Selen 30 Stunden auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in gleicher Weise aufgearbeitet wie bei der katalytischen Dehydrierung. Ausbeute an Kohlenwasserstoff 1.028 *g*. Das Pikrat dieses Präparates schmolz im Vakuumröhrchen bei 130.5—131.5°. Das Styphnat zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Fp. 159.5—160°; der Mischschmelzpunkt mit Sapotalinstyphnat lag im evakuierten Röhrchen bei 158—159°. Das in alkoholischer Lösung gewonnene Trinitro-*m*-kresolat schmolz bei 154 bis 155°. Mischschmelzpunkt mit Sapotalin-Trinitro-*m*-kresolat bei 152—153.5°.

Analyse des Styphnates:

4.058 *mg* Substanz gaben 8.175 *mg* CO<sub>2</sub> und 1.615 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.92, H 4.13%.

Gef. C 54.94, H 4.45%.

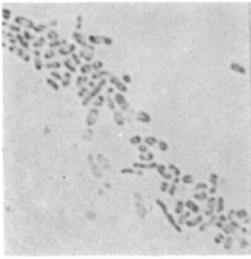
Analyse des Trinitro-*m*-kresolates:

3.411 *mg* Substanz gaben 7.230 *mg* CO<sub>2</sub> und 1.470 *mg* H<sub>2</sub>O.

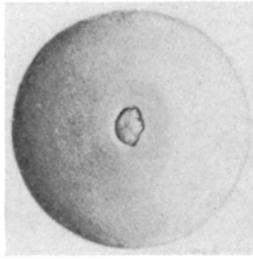
C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.09, H 4.63%.

Gef. C 57.81, H 4.82%.

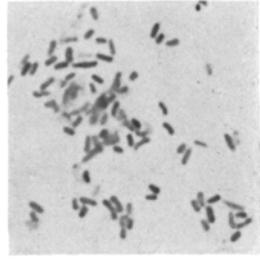
---



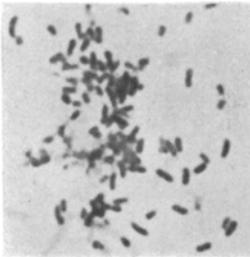
1



2



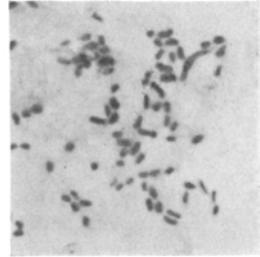
3



4



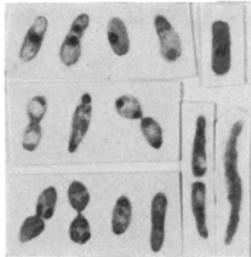
5



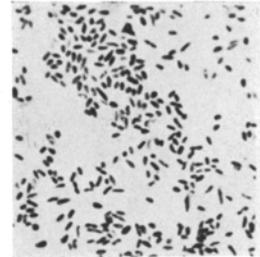
6



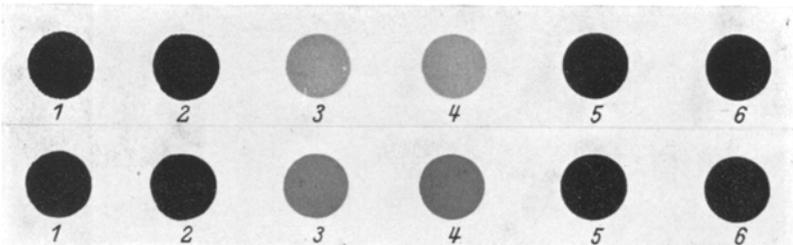
7



9



8



10