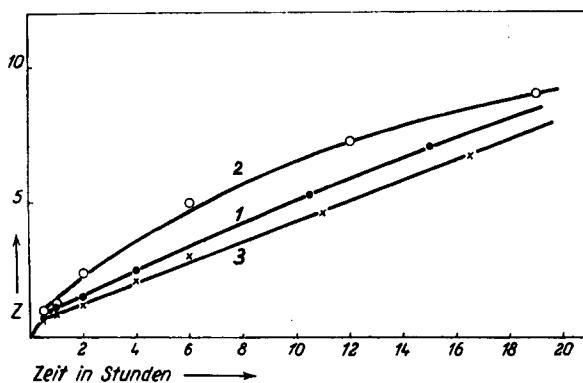


der Verteilung der Spaltstellen über das Kettenmolekül mit zunehmendem Abbau zunehmende Polydispersität zu erwarten, so daß der Einfluß der



Abbild. 5. Zahl der gespaltenen Bindungen Z bei der Belichtung isoviscoser Präparate mit verschiedener Polydispersität (Kurvenziffern vergl. Abbild. 4).

Polydispersität auf die durch die Viscosität bestimmte Reaktionskonstante durch ein Maximum gehen muß.

Herrn Prof. Dr. K. Hess danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für fördernde Diskussion.

### 103. Chang-Kong Chuang, Jen-Hung Chu und Yee-Sheng Kao: Synthetische Studien in der Sterin- und Sexual- hormon-Gruppe, IV. Mitteil.\*): Eine Synthese von 3-[Naphthyl-(2)]- cyclopantanone-Derivaten.

[Aus d. Institut de Materia Medica, Université Franco-Chinoise, Schanghai, China.]  
(Ringegangen am 13. März 1941.)

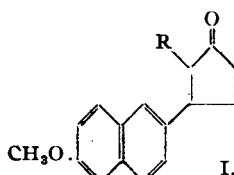
Die kürzlich von Bachmann, Cole und Wilds<sup>1)</sup> durchgeföhrte Total-synthese des Equilenins und die meisten anderen bisher zum gleichen Zweck ausgearbeiteten Verfahren<sup>2)</sup>, einschließlich des in den früheren Mitteilungen dieser Reihe<sup>\*)</sup> beschriebenen, erfordern als Ausgangsmaterial  $\gamma$ -[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure oder dessen  $\alpha$ -Methyl-Derivat, welche nur auf mühevollm Wege über mehrere Reaktionsstufen erhalten werden konnten. Da  $\beta$ -[6-Methoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (II, R=H) jetzt leicht zu-

\* ) I. Mitteil.: C.-K. Chuang, Y.-L. Tien u. Y.-T. Huang, B. **70**, 858 [1937]; II. Mitteil.: C.-K. Chuang, Y.-T. Huang u. C.-M. Ma, B. **72**, 713 [1939]; III. Mitteil.: C.-K. Chuang, C.-M. Ma, Y.-L. Tien u. Y.-T. Huang, B. **72**, 949 [1939].

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 824 [1940].

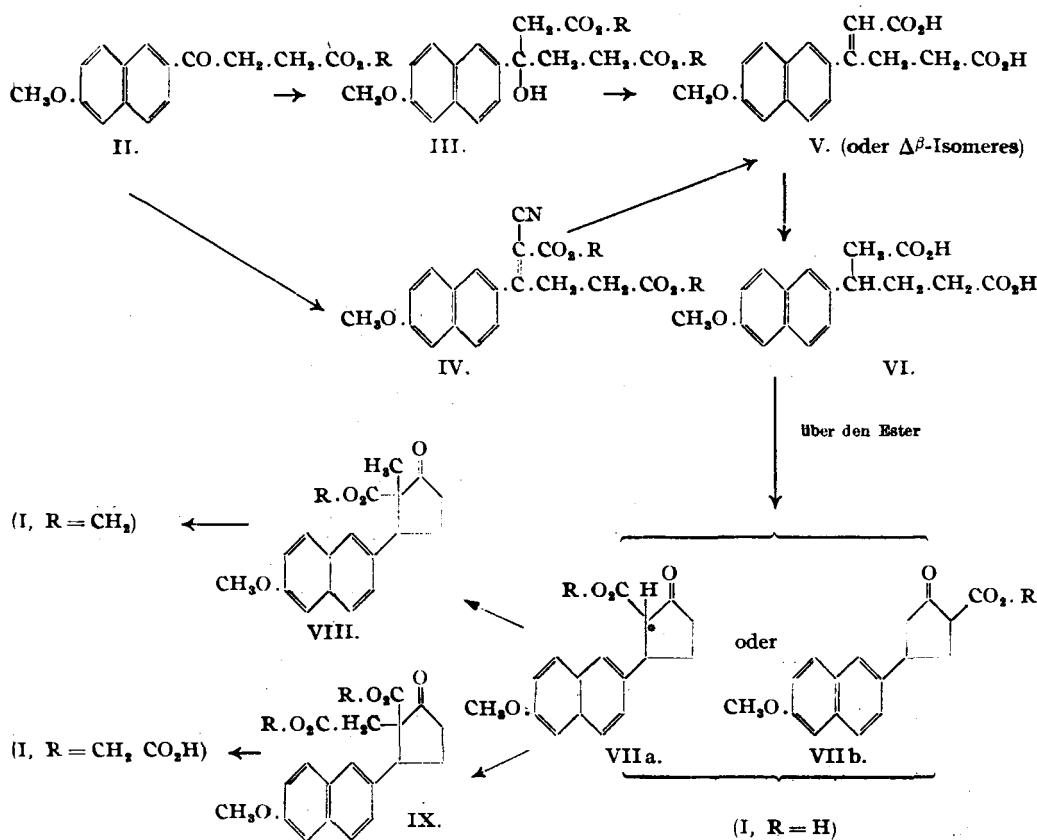
<sup>2)</sup> Haberland, B. **72**, 1215 [1939]; Robinson u. Thompson, Journ. chem. Soc. London **1939**, 1739; Burnop, Elliott u. Linstead, ebenda **1940**, 727.

gänglich geworden ist, haben wir eine Untersuchung über die Verwendung dieser Verbindung für die Hormonsynthese in Aussicht genommen, deren erster Schritt in der Synthese der 3-[Naphthyl-(2)]-cyclopentanon-Derivate als den Schlüssel-Zwischenprodukten besteht. Es wurde daran gedacht, daß eine Dihydromuconsäure (V) oder das  $\Delta^{\beta}$ -Isomere aus dem Ketoester (II) ent-



(R = H, CH<sub>3</sub>, oder CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.)

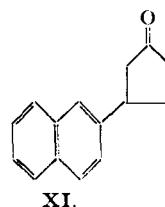
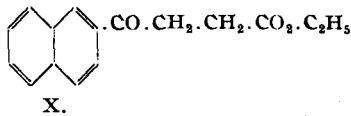
weder durch eine Umsetzung nach Reformatski mit Bromessigsäureäthylester oder durch Kondensation mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Piperidin, über III oder IV als Zwischenprodukt erhalten werden könnte. Reduktion der Doppelbindung, Cyclisierung des gesättigten Säureesters VI nach Dieckmann und Hydrolyse des entstandenen



$\beta$ -Ketoesters (VIIa oder VIIb) sollten zum Naphthylcyclopentanon (I, R=H) führen.

Angenommen, daß der erhaltene  $\beta$ -Ketoester VIIa entspräche, so könnte durch Alkylierung an dem besternten Kohlenstoffatom (VIIa) eine Methylgruppe oder ein Essigsäurerest eingeführt werden, und als Endprodukt würde im erstgenannten Fall ein Methyl-naphthylcyclopentanon (I, R=CH<sub>3</sub>), im letztgenannten eine Naphthyl-cyclopentanonessigsäure (I, R=CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H) entstehen. Eine Verbindung der Formel I (R=CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H) ist von Koebner und Robinson<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhalten worden, und aus dieser erhielten diese Autoren das interessante  $\alpha$ -Norequilenin. Ersetzt man Bromessigsäureäthylester durch  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester in der Reformatskischen Reaktion, so könnte die erforderliche Methyl-Gruppe im ersten Reaktionsgang der Synthese eingeführt werden, und das Endprodukt wäre ebenfalls ein Methyl-naphthylcyclopentanon (I, R=CH<sub>3</sub>).

Als Modellversuch erforschten wir zuerst die Synthese von 3-[Naphthyl-(2)]-cyclopentanon (XI) aus  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-propionsäureäthylester mit Hilfe des in Aussicht genommenen Verfahrens. Diese wurde mit Erfolg durchgeführt, und im folgenden sollen die Ergebnisse mitgeteilt werden, deren Veröffentlichung im Hinblick auf das Erscheinen zweier Arbeiten von Weidlich und Mitarbeitern<sup>4)</sup>, welche die Synthesen einiger dieser Verbindungen auf anderem Wege beschreiben, notwendig erscheint.

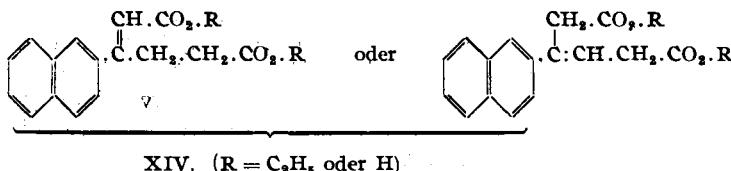
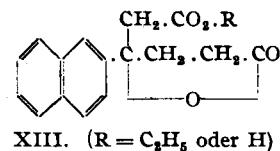
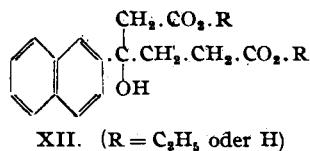


Die Reformatskische Reaktion von  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-propionsäureäthylester mit Bromessigsäureäthylester ging lebhaft vorstatten und lieferte als Hauptprodukt einen neutralen krystallinischen Stoff, zusammen mit einer geringen Menge saurer Anteile. Die neutrale krystallinische Substanz verhielt sich sowohl gegen Brom als auch Kaliumpermanganat gesättigt und löste sich in wäßr. Kalilauge erst nach langem Kochen. Sie wurde daher als Oxyester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und nicht als ein Lactonester wie XIII (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) oder ein ungesättigter Ester wie XIV (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) angesprochen. Das Produkt hatte jedoch trotz wiederholtem Umkrystallisieren einen etwas unscharfen Schmp. 84—88°, und die Analysenwerte für Wasserstoff waren etwas niedrig, was auf eine Spur einer schwer zu entfernenden Verunreinigung hindeutete. Der saure Anteil ließ sich nicht krystallisieren, war stark ungesättigt und gab beim Behandeln mit kalter wäßr. Kalilauge ein krystallinisches Säure-Gemisch, aus welchem eine ungesättigte Säure (XIV, R=H) vom Schmp. 186—187° mit unbekannter Lage der Doppelbindung isoliert wurde.

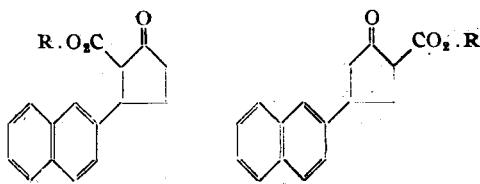
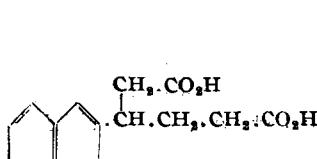
<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1938, 1994.

<sup>4)</sup> Weidlich u. Daniels, B. 72, 1590 [1939]; Weidlich u. Meyer-Delius, B. 72, 1941 [1939].

Die sauren Anteile schienen daher aus einem Gemisch von Halbestern der isomeren Säuren von der Formel XIV zu bestehen.



Durch vorsichtige Hydrolyse mit kalter wäßr. Kalilauge lieferte der Oxyester (XII,  $R=C_2H_5$ ) als einziges Produkt eine Säure vom Schmp. 157—158° (unter Aufschäumen) (*p*-Nitro-benzylester, Schmp. 132—133°), welche sich durch Erhitzen auf die Schmelztemperatur oder durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in eine zweite Säure vom Schmp. 167—168° umwandeln ließ; aus dieser konnte die ursprüngliche Säure vom Schmp. 157—158° durch kurzes Erwärmen mit wäßr. Kalilauge und darauffolgendes vorsichtiges Ansäuern wieder erhalten werden. Beide Säuren waren fast gesättigt gegen alkalische Permanganatlösung. Auf Grund dieser Ergebnisse können diese beiden Produkte als bestimmte chemische Verbindungen angesprochen werden, von denen die erste (Schmp. 156—158°) die Oxysäure (XII,  $R=H$ ), die letztgenannte (Schmp. 167—168°) die Lactonsäure (XIII,  $R=H$ ) ist. Die Analysenergebnisse standen hiermit im Einklang. Bei der Hydrolyse des Oxyesters (XII,  $R=C_2H_5$ ) mit kochender alkohol. Kalilauge trat Dehydratation ein; das entstandene Produkt war ein Gemisch von Säuren, aus welchem die oben beschriebene ungesättigte Säure (XIV,  $R=H$ ) vom Schmp. 186—187° zusammen mit einer kleinen Menge der Oxysäure (XII,  $R=H$ ) isoliert wurde. Der Rest konnte nicht in seine Bestandteile zerlegt werden; er bestand offenbar aus einem Gemisch der  $\Delta$ -Isomeren (vielleicht auch *cis-trans*-Isomeren) der Formel XIV ( $R=H$ ). Durch Schütteln mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Platinmohr wurde die reine ungesättigte Säure (XIV,  $R=H$ ) vom Schmp. 186—187° langsam aber quantitativ in die gesättigte Säure XV vom Schmp. 168—169° (*p*-Nitro-benzylester, Schmp. 98°) übergeführt. Auch das oben erwähnte, nicht zerlegbare Säuregemisch gab bei der gleichen katalyt. Hydrierung in recht guter Ausbeute dieselbe gesättigte Säure (XV).



Überraschenderweise schlügen Versuche, den Oxyester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid in Benzol, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit Hilfe des Thionylchlorid-Pyridinverfahrens zum ungesättigten Ester (XIV, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zu dehydratisieren, fast vollkommen fehl, indem jedesmal die Hauptmenge des Ausgangesters unverändert wieder-gewonnen wurde. Nach dem Kochen der Oxysäure (XII, R=H) mit Essigsäureanhydrid konnte eine geringe Menge der oben beschriebenen ungesättigten Säure (XIV, R=H), Schmp. 186—187°, aus dem Rohprodukt isoliert werden.

Durch Anwendung der Dieckmannschen Reaktion auf den Dimethyl-ester der gesättigten Säure XV und Hydrolyse des entstandenen rohen β-Keto-esters (XVI), in welchem die Lage der Carbomethoxy-Gruppe noch unsicher ist, wurde in guter Ausbeute 3-[Naphthyl-(2)]-cyclopantanone (XI) vom Schmp. 61—62° (Semicarbazone, Schmp. 199—201°; Dibenzalverbindung, Schmp. 211—212°) erhalten, welches mit dem von Weidlich und Daniels<sup>4)</sup> be-schriebenen Produkt identisch ist.

Die Ausdehnung der Versuche auf die β-[6-Methoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure-Reihe ist in Arbeit, und verschiedene Verfahren zum Aufbau des Ringes III des Hydrocyclopentenophenanthren-Systems sind in Aus-sicht genommen.

#### Beschreibung der Versuche.

##### β-Oxy-β-[naphthyl-(2)]-adipinsäure-diäthylester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäure wurde nach Haworth<sup>5)</sup> her-gestellt. Schmp. 173° (Haworth gibt 171—173° an). Der durch Kochen mit 3-proz. alkohol. Schwefelsäure dargestellte Äthylester krystallisierte aus 95-proz. Alkohol in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 51—52° (nach Borsche und Sauernheimer<sup>6)</sup> 47—48°).

Eine Mischung von 10 g β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäure-äthyl-ester, 7.8 g Bromessigsäureäthylester, 3.1 g Zink und 14 ccm reinem Benzol wurde vorsichtig erwärmt, und nachdem die spontan eingetretene Reaktion nachgelassen hatte, auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Mischung wurde mit Eis und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, mit Äther extrahiert, die Äther-Benzol-Lösung nacheinander mit verd. Natriumbicarbonatlösung, verd. Kalilauge und Wasser gewaschen. Aus den Natriumbicarbonatwaschungen wurden durch Ansäuern und Ausziehen mit Äther 1.8 g eines rötlich-braunen Harzes erhalten, welches sich gegen alkal. Permanganat-lösung stark ungesättigt verhielt und keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Da angenommen wurde, daß ein Halbester vorlag, wurde der Stoff mit einem Überschuß von 10-proz. wäßr. Kalilauge bei Zimmertemperatur hydrolysiert. Nach 48-stdg. Stehenlassen lieferte die alkalische Lösung auf Säurezusatz einen hellbraunen krystallinischen Niederschlag, aus welchem etwa 1 g der unten beschriebenen ungesättigten Säure XIV (R=H) vom Schmp. 186—187° isoliert wurde. Auch aus den Auswaschungen mit Kalilauge wurde eine zähe saure Substanz gewonnen, welche wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht wurde. Der aus dem Äther-Benzol-Extrakt erhaltene neutrale Stoff war ein brauner Sirup, der beim Stehenlassen fest wurde. Durch Zer-

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 1125.

<sup>6)</sup> B. 47, 1646 [1914].

reiben mit etwas kaltem Äther wurden 5.6 g roher Oxyester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) als tiefgelbes Krystallpulver vom Schmp. 72—82° erhalten. Dieses wurde aus 95-proz. Alkohol zu blaßgelben kleinen Nadeln umkrystallisiert, welche bei 84° zu einer trüben, bei 88° klar werdenden Flüssigkeit schmolzen. Nochmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel, Äther-Petroläther oder Äethylacetat-Alkohol führte keine Verbesserung des Schmelzpunkts und keine völlige Entfärbung herbei. Später wurde gefunden, daß durch Umkrystallisieren aus stark verd. Alkohol oder stark verd. Essigsäure die Verbindung in völlig farblosen, langen Nadeln erhalten werden konnte, ohne daß der Schmelzpunkt verändert wurde. Die Verbindung war völlig gesättigt gegen Brom in Tetrachlorkohlenstoff und KMnO<sub>4</sub> in Aceton und unlöslich in wäßr. Sodalösung und wäßr. Kalilauge (in dem letztgenannten Lösungsmittel nur löslich nach langem Kochen). Sowohl das farblose als auch das blaßgelbe Präparat gaben etwas zu niedrige Wasserstoffwerte.

3.396, 3.480 mg Sbst.: 8.690, 8.910 mg CO<sub>2</sub>, 1.920, 1.910 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.77, H 7.03. Gef. C 69.79, 69.83, H 6.33, 6.15.

#### Versuche zur Dehydratation des Oxyesters (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

a) 6.7 g Thionylchlorid in 10 ccm absol. Äther wurden allmählich zu einer gut gerührten eisgekühlten Lösung von 8 g Oxyester und 4.4 g Pyridin in 140 ccm Äther gegeben. Nach 5-stdg. Stehenlassen in Eis und dann über Nacht bei Zimmertemperatur wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es wurden 7.7 g unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

b) 0.4 g Oxyester wurden mit einem Überschuß von Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser wurde der Oxyester unverändert wiedergewonnen.

c) Eine Mischung von 1 g Oxyester und 1.5 g Phosphorpentoxyd in Benzol wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene dunkle Produkt gab beim Anreiben mit wenig kaltem Äther 0.5 g eines krystallin. Stoffes, der mit dem angewendeten Ester identisch war.

#### β-Oxy-β-[naphthyl-(2)]-adipinsäure (XII, R=H).

0.35 g β-Oxy-β-[naphthyl-(2)]-adipinsäure-diäthylester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 5 ccm 20-proz. wäßr. Kalilauge suspendiert und bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung stehengelassen. Die alkalische Lösung wurde vorsichtig unter Eiskühlung mit Essigsäure oder verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Die als farbloser krystallin. Niederschlag ausgeschiedene Oxysäure (XII, R=H) kam aus wäßr. Aceton in farblosen, glänzenden, kleinen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 156—158° (unter Aufschäumen). Löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol und kaltem Wasser. Die Verbindung entfärbte sodaalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lösung nur sehr langsam.

3.505, 3.490 mg Sbst.: 8.580, 8.505 mg CO<sub>2</sub>, 1.800, 1.790 mg H<sub>2</sub>O. — 9.08, 8.09 mg Sbst. verbr. in 95-proz. Alkohol 5.87, 5.16 ccm 0.01077-n. NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.67, H 5.60, Äquiv.-Gew. 144 (2-bas.)  
Gef. „, 66.76, 66.46, „, 5.75, 5.74, „, 143.6, 145.6.

*p*-Nitro-benzylester: 0.1 g der Oxysäure wurde mit verd. alkohol. KOH neutralisiert, etwas weniger als die berechnete Menge *p*-Nitro-benzylbromid zugegeben und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene *p*-Nitro-benzylester krystallisierte aus verd. Alkohol in farblosen Krystallen. Schmp. 132—133°.

3.375, 3.495 mg Sbst.: 8.005, 8.280 mg CO<sub>2</sub>, 1.505, 1.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.52, H 4.70. Gef. C 64.69, 64.61, H 4.99, 4.87.

Umwandlung von  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[naphthyl-(2)]-adipinsäure (XIII, R=H) in  $\gamma$ -[Naphthyl-(2)]- $\gamma$ -butyrolacton- $\gamma$ -essigsäure (XIII, R=H) und umgekehrt.

0.1 g Oxysäure XII (R=H) vom Schmp. 156—158° wurde in wenig Aceton gelöst, mit 1 ccm 6-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt und 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abdampfen des Acetons schied sich die entstandene Lactonsäure (XIII, R=H) allmählich als farbloser krystallin. Niederschlag vom Schmp. 165—167° aus. Einmaliges Umkristallisieren aus wäßr. Aceton lieferte farblose Blättchen vom Schmp. 167—168°, der durch weiteres Umkristallisieren sich nicht veränderte. Die gleiche Lactonsäure wurde erhalten durch Erhitzen einer kleinen Menge der Oxysäure (XII, R=H) auf 160—170° während 10 Min. und Umkristallisieren der erstarrten Masse aus wäßr. Aceton. Der Misch-Schmelzpunkt der Lactonsäure (XIII, R=H) mit der Oxysäure (XII, R=H) lag bei 158—160°. Die Verbindung entfärbte, wie die Oxysäure (XII, R=H), Permanganat in sodaalkalischer Lösung nur sehr langsam.

3.520, 3.395 mg Sbst.: 9.195, 8.890 mg CO<sub>2</sub>, 1.710, 1.690 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.11, H 5.22. Gef. C 71.24, 71.41, H 5.44, 5.57.

Zur Wiederumwandlung in die Oxysäure (XII, R=H) wurden 50 mg der Lactonsäure (XIII, R=H) mit ein wenig verd. wäßr. Kalilauge einige Min. erwärmt, und die entstandene alkalische Lösung wurde vorsichtig unter Eiskühlung mit Essigsäure oder verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Die ausgefällte Säure schmolz bei 152—156° und lieferte nach einmaligem Umkristallisieren aus wäßr. Aceton farblose, glänzende, kleine Krystalle, die allein oder in Mischung mit einem verbürgt reinen Präparat der Oxysäure (XII, R=H) bei 156—158° (Aufschäumen) schmolzen.

#### $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-dihydromuconsäure (XIV, R=H).

a) Aus dem Oxysäureester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): 3 g  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]- $\beta$ -oxy-adipinsäurediäthylester (XII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurden durch 3-stdg. Kochen unter Rückfluß mit einem Überschuß an wäßr.-alkohol. Kalilauge (4 g KOH in 36 ccm 95-proz. Alkohol und 4 ccm Wasser) hydrolysiert. Nach Entfernen des Alkohols im Vak. wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Äther gewaschen und dann mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Es wurden 2.6 g eines fast farblosen, krystallinischen, unbestimmt bei 125—135° schmelzenden Säuregemisches erhalten. Dieses wurde durch Krystallisation aus Eisessig fraktioniert. Die erste Fraktion lieferte nach nochmaliger Umkristallisation etwa 0.5 g  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-dihydromuconsäure (XIV, R=H) vom Schmp. 186—187°, welche mit der aus den sauren Anteilen der Reformatski-Reaktion identisch war. Die Säure schied sich aus verd. Essigsäure oder wäßr. Aceton leicht in

farblosen, kleinen Prismen ab. Sie entfärbte alkalische Permanganatlösung sofort und war löslich in Aceton, Eisessig und Äther und fast unlöslich in Benzol und kaltem Wasser.

3.410, 3.685 mg Sbst.: 8.920, 9.605 mg CO<sub>2</sub>, 1.615, 1.780 mg H<sub>2</sub>O. — 10.49, 10.81 mg Sbst. verbr. in 95-proz. Alkohol 7.27, 7.46 ccm 0.01077-n. NaOH.

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 71.11,	H 5.22,	Äquiv.-Gew. 135 (2-bas.).
	Gef. „ 71.34, 71.09,	„ 5.30, 5.41,	„ 134, 134.6.

Eine Mittelfaktion, welche nur wenig ungesättigt gegen Kaliumpermanganat war, wurde aus verd. Aceton umkrystallisiert und lieferte 0.3 g der oben beschriebenen  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[naphthyl-(2)]-adipinsäure (XII, R=H) vom Schmp. und Misch-Schmp. 156—158°. Alle anderen Fraktionen waren krystallinische, stark ungesättigte Stoffe von ungenauem Schmelzpunkt, die nicht weiter in reine Bestandteile zerlegt werden konnten. Sie wurden vereinigt und direkt der katalyt. Hydrierung unterworfen, wie unten beschrieben.

b) Aus der Oxysäure (XII, R=H): 0.9 g  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[naphthyl-(2)]-adipinsäure (XII, R=H) wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. gekocht und nach Entfernung dieses Stoffes durch Destillation im Vak. wurde der dunkle Rückstand mit heißer wäßr. Sodalösung ausgezogen. Die aus den alkalischen Auszügen wiedergewonnenen sauren Anteile gaben bei Krystallisation aus Aceton 0.2 g der gleichen oben beschriebenen  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-dihydromuconsäure (XIV, R=H) vom Schmp. 186—187°. Der Rückstand bestand nur aus nicht krystallisierbaren Anteilen.

### $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-adipinsäure (XV).

1.5 g reine  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-dihydromuconsäure (XIV, R=H) vom Schmp. 186—187° wurden in Essigsäure in Gegenwart von Platinmohr hydriert, wobei die erforderliche Wasserstoffmenge nur langsam absorbiert wurde. Die entstandene  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-adipinsäure ließ sich leicht aus wäßr. Aceton, wäßr. Essigsäure oder Äther-Petroläther in farblosen Krystallen vom Schmp. 168—169° umkrystallisieren. Sie war gesättigt gegen alkal. Permanganat, löslich in Äther, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und kaltem Wasser. Ausb. 1.2 g.

In genau der gleichen Weise wurden 1.6 g des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen nicht zerlegbaren Säuregemisches (vom Schmp. 138—145°) katalytisch hydriert. Aus dem rohen Hydrierungsprodukt wurden etwa 0.9 g der gleichen  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-adipinsäure isoliert und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 168—169° identifiziert.

3.495, 3.375 mg Sbst.: 9.010, 8.710 mg CO<sub>2</sub>, 1.820, 1.810 mg H<sub>2</sub>O. — 13.02, 11.02 mg Sbst. in 95-proz. Alkohol verbr. 8.92, 7.50 ccm 0.01077-n. NaOH.

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 70.59,	H 5.93,	Äquiv.-Gew. 136 (2-bas.).
	Gef. „ 70.31, 70.39,	„ 5.83, 6.01,	„ 135.6, 136.4.

*p*-Nitro-benzylester: 0.1 g der obigen gesättigten Säure (XV) wurde in seinen Nitrobenzylester in der gleichen Weise wie dies bei der Oxysäure (XII, R=H) beschrieben wurde, übergeführt. Die Verbindung wurde aus Benzol-Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 98° erhalten, welcher zu-

fällig mit dem Schmelzpunkt des zur Reaktion eingesetzten *p*-Nitro-benzylbromids (99°) übereinstimmt.

Das Produkt gab jedoch einen negativen Ausfall der Beilstein-Probe bei der Prüfung auf Halogen und eine Schmelzpunkts-Erniedrigung in Mischung mit *p*-Nitro-benzylbromid (Misch-Schmelzpunkt 75—88°).

### 3-[Naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(1) (XI).

0.95 g  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-adipinsäure (XV) wurden durch 7-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit 10 ccm Methylalkohol und 0.5 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert, wobei 0.1 g unveränderte Säure zurückgewonnen wurde. Der isolierte, nicht gereinigte Dimethylester, ein fast farbloses, dickes Öl, wurde mit 0.2 g Natriumpulver in 8 ccm trockenem Benzol 6 Stdn. gekocht. Das Produkt wurde abgekühlt, in Eis gegossen und mit verd. währ. Kalilauge ausgezogen. Aus der Benzol-Schicht wurde nur eine Spur an unverändertem Ester wiedergewonnen. Die alkal. Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft, wobei der entstandene  $\beta$ -Ketoester (XVI) als blaßbrauner krystallinischer Rückstand zurückblieb, welcher mit alkohol. Eisenchloridlösung eine Färbung gab.

Dieser rohe Ketoester (XVI) wurde durch 2-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit einer Mischung von 10 ccm konz. Salzsäure, 5 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser hydrolysiert. Nachdem ein großer Teil der Lösungsmittel durch Destillation im Vak. entfernt war, wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und die Äther-Lösung nacheinander mit Natriumbicarbonatlösung und Kalilauge gewaschen. Aus den Natriumbicarbonatwaschungen und den Kalilaugegewaschungen wurden 0.05 g der ursprünglichen Säure (XV) und eine kleine Menge des  $\beta$ -Ketoesters (XVI) erhalten. Die Ätherlösung des neutralen Anteils lieferte beim Eindampfen 0.5 g rohes 3-[Naphthyl-(2)]-cyclopentanon als blaßbraunen krystallinischen Rückstand, welcher beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 61—62° gab. Sein Semicarbazon schied sich aus Alkohol als farbloser krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 199—201° ab, und seine Dibenzal-Verbindung gab gelbe Krystalle vom Schmp. 211—212°. Weidlich und Daniels<sup>4)</sup> geben den Schmp. 61° für 3-[Naphthyl-(2)]-cyclopentanon, Schmp. 196—197° für sein Semicarbazon und Schmp. 211—212° für seine Dibenzal-Verbindung an.

Alle Mikroanalysen wurden durch den einen von uns (J. H. Chu) ausgeführt.

Der China-Foundation for the Promotion of Education and Culture dankt der eine von uns (C. K. Chuang) als Foundation Research Professor für finanzielle Unterstützung.

Schanghai, den 2. Februar 1941.