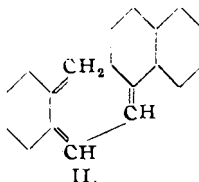
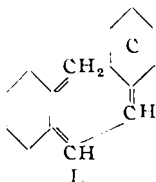


28. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Synthetische Versuche zur Darstellung der antirachitischen Vitamine, VI. Mitteilung.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

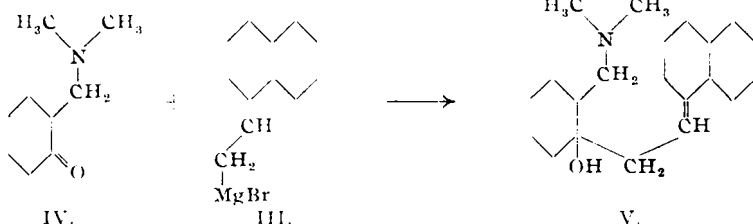
(Eingegangen am 7. Januar 1942.)

Vor kurzem konnten wir berichten, daß es uns gelungen ist, eine Modellsubstanz der Formel I aufzubauen, die das gleiche ungesättigte System mit drei konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen wie die antirachitischen Vitamine besitzt¹⁾.



Für systematische Untersuchungen ist diese einfache Substanz I wenig geeignet, da sie selbst, wie die zu ihrer Darstellung erforderlichen Zwischenprodukte, leicht polymerisiert oder in anderer Weise verändert wird. Nach den Erfahrungen, die wir früher bei ähnlichen Modellversuchen gemacht haben, kann aber die Stabilität solcher Verbindungen wesentlich erhöht werden, wenn man den Sechsring C durch ein Dekalinringsystem ersetzt: In unserem Fall würde man dann den Stoff II erhalten, der in seinem Bau den D-Vitaminen bereits erheblich näher steht als das einfache Trien I. Wir haben uns inzwischen bemüht, durch Erweiterung der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Versuche diesen neuen Kohlenwasserstoff darzustellen und wollen jetzt über die Synthese und die interessanten Eigenschaften der Modellsubstanz und einiger Nebenprodukte berichten.

Die Darstellung erfolgt ganz ähnlich wie früher: α -Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid, das wir uns aus 1-Vinyl-dekahydro-naphthol-(1) durch Behandeln mit Phosphortribromid und Pyridin nach einem früher ausgearbeiteten Verfahren²⁾ dargestellt haben, wird in die Grignard-Verbindung III übergeführt und dann mit 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (IV) umgesetzt. Es entsteht der tertiäre Alkohol V, dessen Konstitution durch Ozonabbau — dabei bildet sich in guter Ausbeute *trans*- α -Dekalon — bewiesen wird.



Das Bromid VI, das man sich aus dem tertiären Alkohol V mit Phosphortribromid bereitet, kann durch Behandeln mit Kaliumhydroxyd in ein Amino-dien verwandelt werden, das auf Grund des Ultraviolettpektrums ($\lambda_{\max} = 238 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 19000$ in Äther) zwei konjugierte Doppelbindungen besitzen

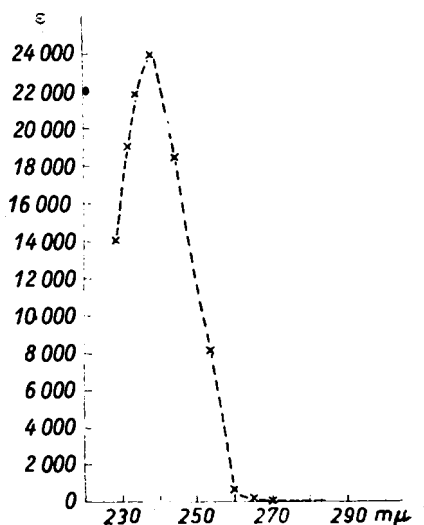
¹⁾ K. Dimroth, E. Dietzel u. E. Stockstrom, A. **549**, 256 [1941].

²⁾ K. Dimroth, B. **71**, 1333 [1938].

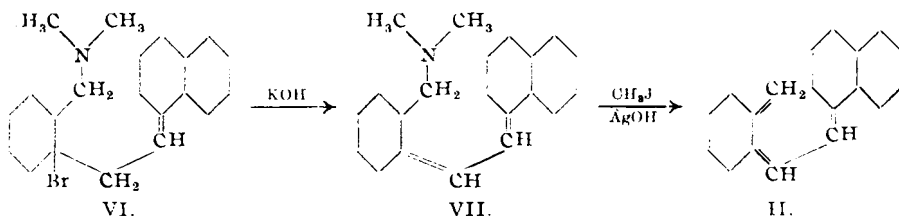
muß. Da bei der Oxydation dieses Aminodiens *trans*- α -Dekalon und 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon (IV) entstehen, kann ihm nur die Formel VII mit zwei konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen zukommen. Von einem anderen, isomeren Aminodien, das man aus dem Bromid VI mit Pyridin erhält und das keine Absorption über 220 m μ besitzt, wird weiter unten noch die Rede sein.

Das absorbierende Aminodien VII gibt mit Methyljodid ein gut krystallisiertes, beständiges Jodmethylat, das durch Umlösen gereinigt werden kann und dann bei 238 m μ eine hohe Absorption von $\epsilon = 24000$ besitzt. Der Hofmannsche Abbau der mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten quartären Base liefert das gewünschte Trien II.

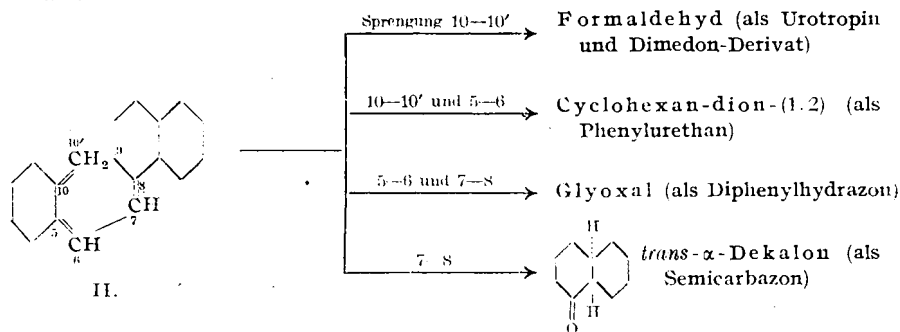
Das Trien und alle Zwischenverbindungen sind beständige, leicht darstellbare Stoffe. Man kann an ihnen viel bequemer als an den früher beschriebenen Verbindungen, die an Stelle des Dekalin-systems einen Sechsring enthalten, diese interessante Körperklasse näher studieren. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Methylalkohol nimmt II sehr schnell drei Mol. Wasserstoff auf; es geht dabei in einen gesättigten Kohlenwasserstoff C₁₉H₃₄ über, von dem noch



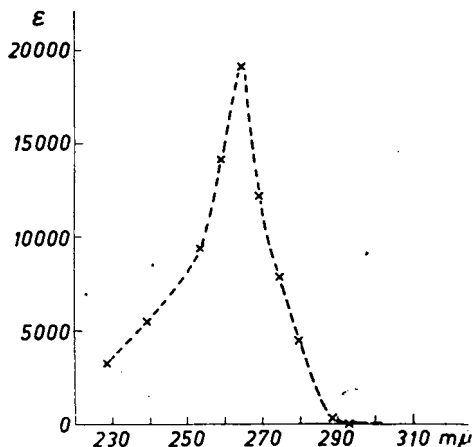
Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Jodmethylats der Base VII, gemessen in Alkoholl.



später gesprochen wird. Die Lage der Doppelbindungen kann man durch Ozonabbau genau festlegen. Wir haben dabei die folgenden Bruchstücke erhalten:



Besonders interessant ist das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des neuen Triens. Das Maximum liegt bei $265\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19000$) in Äther, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den antirachitischen Vitaminen (Vitamin D₂: $\lambda_{\text{max}} = 265\text{ m}\mu$; $\epsilon = 19000$ in Äther). Unsere früher dargestellte

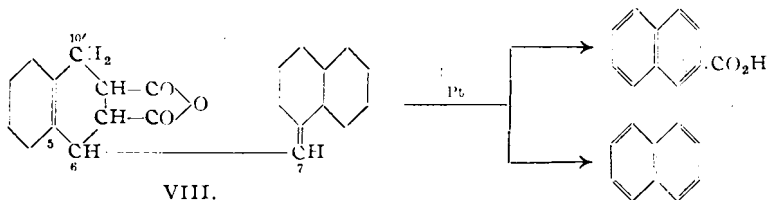


Abbild. 2.
Absorptionsspektrum des Triens II,
gemessen in Alkohol.

Modellsubstanz I absorbiert etwa $5\text{ m}\mu$ kurzwelliger. Der Ersatz des Cyclohexanringes durch das Dekalinsystem am Ende der Konjugation hat erwartungsgemäß eine Verschiebung der Hauptabsorption gegen das Langwellige zur Folge. Eine weitere Veränderung des Restes, wie der Ersatz des Dekalinsystems durch ein Hydrindansystem oder die Einführung einer Seitenkette hat augenscheinlich keinen Einfluß mehr auf die Lage des Absorptionsmaximums.

Das Trien II gibt eine Reihe von Reaktionen genau in der gleichen Weise wie die antirachitischen Vitamine. Wie dort erfolgt die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an die Kohlenstoffatome 6 und 10':

Erwärmt man unsere Modellsubstanz kurze Zeit mit einem kleinen Überschuß von Maleinsäureanhydrid in Benzol auf dem Wasserbad, so erhält man ein krystallisiertes Addukt vom Schmp. 181° , dem wir die Formel VIII geben müssen, da es bei der Platindehydrierung unter Sprengung der Bindung 6—7 β -Naphthoesäure und Naphthalin liefert.

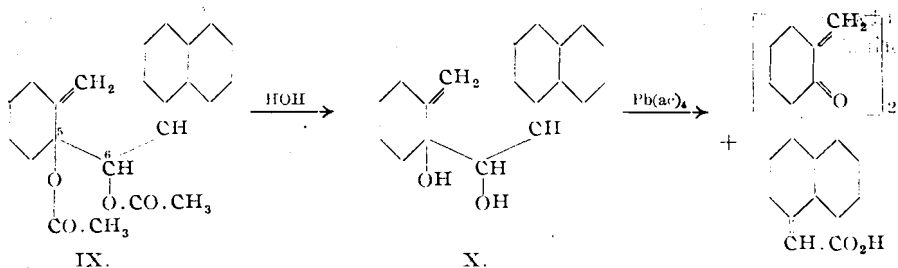


Wie A. Windaus³⁾ kürzlich gefunden hat, addieren die antirachitischen Vitamine mit großer Leichtigkeit bei der Behandlung mit Bleitetraacetat zwei Acetylreste an die Doppelbindung 5—6. Auch wir haben mit unserem Trien II in sehr glatter Reaktion auf diese Weise ein schön krystallisiertes Diacetat erhalten können. Da es nicht über $220\text{ m}\mu$ absorbiert, schreiben wir ihm die Formel IX zu.

Bei der Verseifung geht es in ein krystallisiertes Diol X über, das bei erneuter Behandlung mit Bleitetraacetat die Criegee'sche Glykolspaltung erleidet. Als Spaltstücke erhält man dimeres Methylen-cyclohexanon⁴⁾ und

³⁾ Unveröffentlichte Versuche.

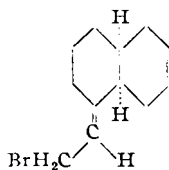
⁴⁾ K. Dimroth, K. Resin u. H. Zetzsch, B. **73**, 1399 [1940]; C. Mannich, B. **74**, 557 [1941].



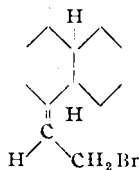
α -Dekahydro-naphthyliden-essigsäure vom Schnmp. 155—156°⁵⁾. Der ungesättigte Aldehyd, dessen primäre Bildung zu erwarten wäre, wird sehr leicht bei der Berührung mit Luftsauerstoff zur Säure weiteroxydiert.

Wenn man das Trien II mit Platin auf 200° erhitzt, dann entsteht Chrysen. Dabei muß unter Verknüpfung der Kohlenstoffatome 9 und 10 Ringschluß und unter Abspaltung der angulären Methylgruppe an C₁₀ vollständige Aromatisierung eingetreten sein.

Durch diese Versuche ist die Konstitution unserer Modells substanz II sicher bewiesen. Wir haben uns dann die Frage gestellt, ob man auch über den sterischen Bau des neuen Triens Aussagen machen kann. Die Verbindung enthält ja zwei Doppelbindungen, die Bindungen 5—6 und 7—8, die jeweils unsymmetrisch substituiert sind, so daß theoretisch vier verschiedene geometrische Isomere entstehen können. Wir wollen zuerst die Verhältnisse an der Doppelbindung 7—8 untersuchen, da diese Bindung bereits in einem synthetischen Teilstück, dem Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid, vorliegt und während der Umsetzungen nicht verändert wird. Das Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid kann entweder das Wasserstoffatom am Äthylenkohlenstoffatom auf derselben Seite wie den kondensierten zweiten Sechsring (Formel XIa) oder auf der entgegengesetzten Seite (XIb) tragen. Eine Möglichkeit für eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln besitzen wir zunächst nicht.



XIa.

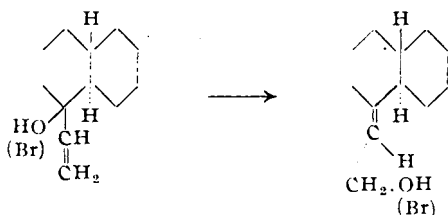


XIb.

Wir können nur sagen, daß das Bromid sicher sterisch einheitlich ist; denn wir können es in den entsprechenden Alkohol verwandeln (oder aus ihm darstellen), der bei der Veresterung ein scharf schmelzendes, einheitliches Dinitrobenzoat und bei der Oxydation einen einheitlichen Aldehyd — erkenntlich an seinen kristallisierten Derivaten — bzw. eine einheitliche, kristallisierte, scharf schmelzende Säure liefert. Das Bromid, den Alkohol und alle anderen Derivate dieser sterischen Reihe erhalten wir, wenn wir 1-Vinyl-dekahydro-naphthol-(1) in der in den Formeln aufgezeigten Weise

⁵⁾ K. Dimroth u. H. Jonsson, B. **71**, 2662 [1938].

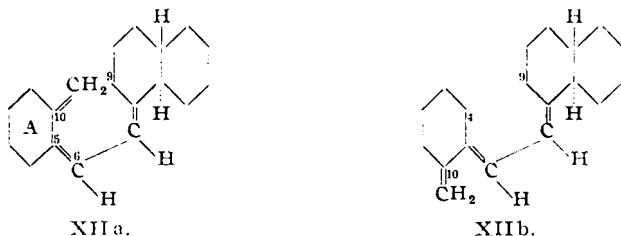
entweder durch Phosphortribromid (in diesem Fall erhält man sofort das primäre Bromid) oder durch schwach saure Agenzien umlagern:



Die Reformatskische Reaktion mit *trans*- α -Dekalon und Bromessigester und die nachträgliche Wasserabspaltung der β -Oxysäure führen in die gleiche sterische Reihe: Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren sind identisch⁶⁾.

Alle diese Verbindungen sind Derivate des *trans*- α -Dekalons; sie können aus ihm dargestellt oder durch Oxydation in der Weise gespalten werden, daß *trans*- α -Dekalon entsteht. Da *cis*- α -Dekalon niemals aufgefunden wurde, ist das für unsere Synthesen verwendete α -Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid also auch nur ein Racemat einer der beiden geometrischen Isomeren XIa oder XIb.

Betrachten wir nun die Verhältnisse an der Doppelbindung 5—6! Da der Ring A unsymmetrisch substituiert ist, können auch hier wieder zwei geometrische Isomere auftreten. Zur Vereinfachung wählen wir in der folgenden Zeichnung nur die Formel XIa für den Teil mit dem ungesättigten Dekalinrest. Wir erhalten dann die Formelbilder XIIa und XIIb für die geometrischen Isomeren, die sich nur an der Doppelbindung 5—6 unterscheiden. (Die anderen beiden noch möglichen Isomeren erhält man durch Kombination mit XIb.)



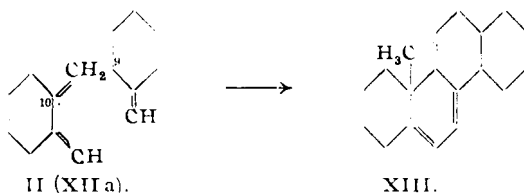
Wie können wir nun feststellen, welches von diesen vier Isomeren unser synthetisches Trien II ist?

Den ersten Anhaltspunkt liefert bereits das Ergebnis der Platindehydrierung, bei der Chrysen entsteht. Die Bildung von Chrysen kann nur durch eine Verknüpfung der Kohlenstoffatome 9 und 10 erfolgen⁷⁾. Eine so leichte Ringbildung ist aber nur bei dem Isomeren XIIa zu erwarten. Da man aber über den Mechanismus der Platindehydrierung wenig aussagen kann und möglicherweise schon vor dem Ringschluß Isomerisierung oder Aromatisierung eintreten, ist das Versuchsergebnis nicht beweisend.

⁶⁾ K. Dimroth u. H. Jonsson, B. **71**, 2658 [1938].

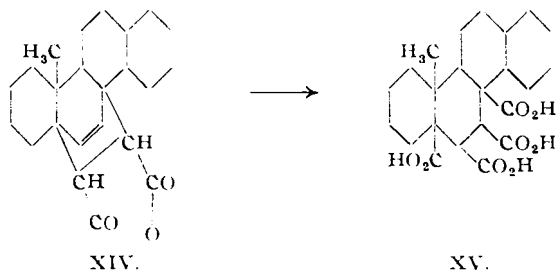
⁷⁾ Bei einer Verknüpfung der Atome 9 und 4 müßte 4-Methyl-chrysen entstehen.

Das Trien II erleidet aber schon durch Erhitzen auf 200° allein glatt Ringschluß. Dabei entsteht in vollständiger Analogie zur Bildung der Pyrovitamine aus den D-Vitaminen durch Verknüpfung der Kohlenstoffatome 9 und 10 ein neuer Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen und vier Ringen (XIII), der die gleiche Lage der konjugierten Doppelbindungen besitzen muß wie das Ergosterin.



Der Vorgang läßt sich sehr gut durch die Veränderung der Ultraviolettabsorption oder der Molrefraktion verfolgen: Das hohe, schmale Band des Triens bei 265 m μ geht in ein breites, niedrigeres über, das zwei Maxima, bei 270 m μ ($\epsilon = 12500$) und bei 280 m μ ($\epsilon = 12000$), besitzt; die Molrefraktion sinkt von $M_D = 86.18$ auf $M_D = 80.71$.

Das ergosterinähnliche Dien XIII gibt bei längerem Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid in Benzollösung ein kristallisiertes Addukt vom Schmp. 144°, dem die Formel XIV zukommen muß, da es bei der Ozonoxydation in eine kristallisierte Tetracarbonsäure gleicher Kohlenstoffzahl übergeht (XV):



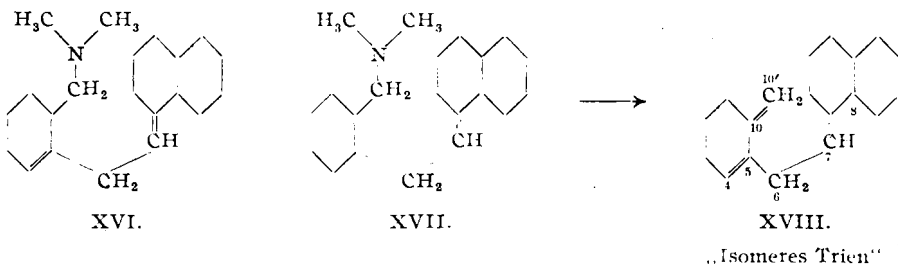
Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß unsere synthetische Modellsubstanz II sterisch tatsächlich so gebaut sein muß, wie es der Formel XIIa und den D-Vitaminen entspricht. Eine so leicht erfolgende Ringbildung des ungesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffes wäre kaum zu verstehen, wenn sie nicht durch die sterischen Verhältnisse von vornherein begünstigt wäre. Das Ergebnis ist rein zufällig und war keineswegs vorauszusehen.

Durch diese Untersuchungen ist auch die Stereochemie der α,β -ungesättigten Dekalinderivate geklärt: Sie leiten sich alle von einer der Formel XIa entsprechenden Form ab.

Darstellung und Untersuchung eines Isomeren des Triens II.

Wie wir oben erwähnt haben, spaltet das tertiäre Bromid VI nur bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in der Weise Bromwasserstoff ab,

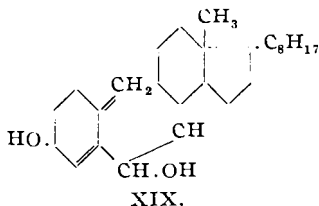
daß es in das Aminodien VII mit konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen und einer hohen Absorption bei 238 $m\mu$ übergeht. Wenn man das Bromid VI mit Pyridin erhitzt, dann erhält man ein mit VII isomeres Aminodien, das nicht über 220 $m\mu$ absorbiert, also auch keine konjugierten Doppelbindungen enthalten kann. Bei der Ozonisation liefert es in guter Ausbeute *trans*- α -Dekalon: Die Doppelbindung 7—8 muß demnach ihre Lage unverändert beibehalten haben. Da wir ein weiteres Spaltstück nicht isolieren konnten, ist eine Entscheidung zwischen den Formeln XVI und XVII für das isomere Aminodien vorerst nicht möglich.



Beim Hofmannschen Abbau dieses Aminodiens erhält man einen Kohlenwasserstoff, der bei der katalytischen Hydrierung 3 Mol. Wasserstoff aufnimmt. Er besitzt ein Absorptionsmaximum bei 238 $m\mu$ ($\epsilon = 18500$); er absorbiert also 27 $m\mu$ kurzwelliger als das oben beschriebene Trien II. Dies läßt vermuten, daß bei dem „isomeren Trien“, wie wir diesen neuen Kohlenwasserstoff der Einfachheit halber nennen wollen, nur noch zwei der drei Doppelbindungen miteinander in Konjugation stehen. Der oxydative Abbau mit Ozon bestätigte diese Annahme: Man erhielt Formaldehyd und α -Dekalon; ein weiteres Spaltstück konnten wir nicht isolieren. Das isomere Trien besitzt demnach eine Methylengruppe (Doppelbindung 10—10') und eine Doppelbindung 7—8. Die dritte Doppelbindung kann dann nur noch bei 4—5 liegen; das isomere Trien hat also die Formel XVIII. Mit dieser Formulierung stimmt die Tatsache überein, daß der Kohlenwasserstoff nicht mehr Maleinsäureanhydrid zu addieren vermag.

Der Übergang des oben beschriebenen Aminodiens XVI oder XVII in das isomere Trien XVIII wird am leichtesten verständlich, wenn man dem Aminodien die Formel XVI gibt. Im anderen Fall müßte beim Hofmannschen Abbau eine Umlagerung eintreten.

Das isomere Trien hat eine große Ähnlichkeit mit einer Verbindung XIX, die A. Windaus kürzlich aus dem Vitamin D₃ erhalten hat⁸⁾. Es besitzt



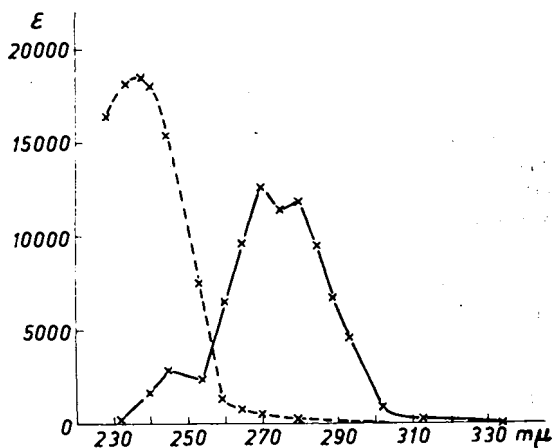
⁸⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen.

praktisch dasselbe Ultraviolettpektrum und gibt eine sehr charakteristische, von Windaus aufgefundene Farbreaktion in fast genau der gleichen Weise: Wenn man eine Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, tritt zuerst eine gelbe, dann grüne und schließlich tiefblaue Farbe mit äußerst intensiver, wunderschön roter Fluoreszenz auf.

Die gleiche Farbreaktion gibt auch ein später noch beschriebener Stoff XXIV (S. 189), der sich nur dadurch von unserem isomeren Trien unterscheidet, daß die Doppelbindung 7—8 hydriert worden ist. Das Auftreten dieser merkwürdigen Farbreaktion ist, wie sich aus diesen Modellversuchen ergibt, nicht an den komplizierten Bau der D-Vitamine geknüpft. Es genügt bereits das Vorhandensein der Doppelbindung 4—5 und der Methylengruppe an C₁₀. Das Trien II mit der Doppelbindung 5—6 gibt diese Farbreaktion nicht.

Das isomere Trien XVIII läßt sich auch auf einem anderen, etwas vereinfachten Wege darstellen; es entsteht bereits, wenn man den tertiären Alkohol V direkt nach Hofmann abbaut. Dann wird in einer Reaktionsstufe gleichzeitig die Methylengruppe gebildet und Wasser abgespalten. Dabei verläuft die Wasserabspaltung nur so, daß eine Doppelbindung bei 4—5 entsteht und nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, in Richtung der 3-fachen Konjugation bei 5—6. Augenscheinlich ist die Lage der Doppelbindung im Ring A erheblich vor der semicyclischen, 3-fach konjugierten begünstigt, ähnlich wie es auch bei der Bildung der Aminodiene der Fall ist. Nur durch besondere Kunstgriffe gelingt es, die Wasserstoff- bzw. die Bromwasserstoffabspaltung so zu lenken, daß die semicyclische Doppelbindung entsteht. Hierzu ist, wie wir noch zeigen werden, das Vorhandensein der Doppelbindung 7—8 unbedingt notwendig.

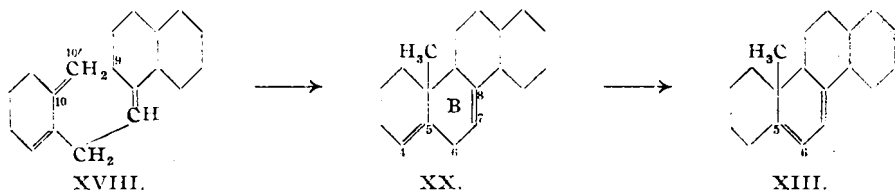
Die interessanteste Reaktion zeigt das isomere Trien XVIII beim Erhitzen auf 200°. Dabei verschwindet zunächst das Ultraviolettpektrum voll-



Abbild. 3.

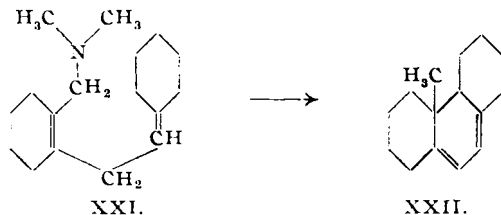
Absorptionsspektrum des isomeren Triens XVIII -----
u. des Erhitzungsprodukts XIII , gemessen
in Äther.

Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid dasselbe Addukt vom Schmp. 144°. Die Vorgänge beim Erhitzen sind demnach folgendermaßen zu formulieren:



Zuerst findet unter Anlagerung eines Wasserstoffatoms von C_9 an die semicyclische Doppelbindung 10—10' Ringschluß zwischen C_9 und C_{10} statt zu dem nichtabsorbierenden Dien XX, dann erfolgt eine Umlagerung der Doppelbindung von 4—5 nach 5—6 in Konjugation zu der Doppelbindung 7—8. Im Gegensatz zu den Verbindungen, bei denen der Ring B noch nicht geschlossen ist, befindet sich jetzt die Doppelbindung sowohl in der Lage 4—5 als auch in der Lage 5—6 in einem Sechsring; der Energieinhalt dürfte daher nicht allzu verschieden sein, so daß die Umlagerung von 4—5 nach 5—6 in die an sich begünstigte Konjugation freiwillig verläuft (XX \rightarrow XIII).

In der V. Mitteilung haben wir eine ähnliche Reaktion bei unseren einfachen Modellversuchen zur Darstellung des Stoffes I beschrieben: Wir haben damals ein Aminodien mit zwei isolierten Doppelbindungen, das in seinem Bau dem Stoff XVI entsprechen dürfte, nach Hofmann abgebaut und sofort — ohne ein Zwischenprodukt isolieren zu können — unter Ringschluß einen ergosterinähnlichen Kohlenwasserstoff XXII erhalten. Aus diesem Grunde haben wir dem Aminodien früher die Formel XXI gegeben und die Reaktion folgendermaßen beschrieben:

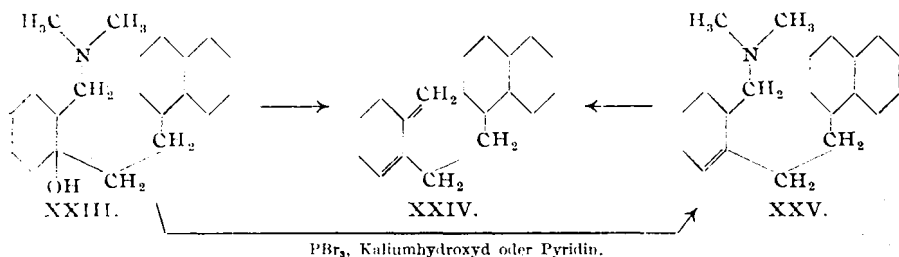


Es ist aber möglich, daß auch hier zuerst ein unter milden, besonders vorsichtiger Bedingungen isolierbares Zwischenprodukt entsteht und daß dann erst Ringschluß erfolgt, so daß die Vorgänge ähnlich wie bei den jetzigen Versuchen formuliert werden können.

Die Leichtigkeit, mit der diese Stoffe, insbesondere auch die Triene II und XVIII Ringschluß erleiden und in 2-fach ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, ist auf jeden Fall überraschend. Vermutlich wird der sterische Bau des Moleküls, hervorgerufen durch die räumliche Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung 7—8, der die Kohlenstoffatome 9 und 10 nahe kommen läßt, den Ringschluß stark begünstigen. Daneben werden auch andere Faktoren, die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe mit der semicyclischen Doppelbindung 10—10' und vielleicht eine gewisse Aktivierung der Wasserstoffatome an C_9 in Nachbarschaft zur Bindung 7—8 von Einfluß sein.

Um durch Versuche festzustellen, wie weit diese Überlegungen richtig sind, haben wir uns einen Kohlenwasserstoff dargestellt, der bei sonst gleichem Bau wie das isomere Trien XVIII die Doppelbindung 7—8 nicht mehr enthält, und geprüft, ob er noch zu einem derartigen Ringschluß befähigt ist. Zur Synthese

des Kohlenwasserstoffs wird der Alkohol V hydriert und nach Hofmann abgebaut. Man erhält das Dien XXIV der gewünschten Konstitution:



Daß diesem Dien wirklich die angegebene Formel zukommt, wird durch Ozonabbau bewiesen, bei dem nur Formaldehyd und kein Cyclohexandion zu fassen ist. Außerdem kann man das gleiche Dien auch durch schrittweisen Abbau des Alkohols XXIII erhalten; dabei verwandelt man den Alkohol zuerst mit Phosphortribromid ins tertiäre Bromid. Dieses liefert — jetzt unabhängig vom bromwasserstoffabsplattendem Agens — sowohl mit Pyridin als auch mit Kaliumhydroxyd das gleiche einfach ungesättigte tertiäre Amin XXV. Da man hieraus mit Ozon das sehr leicht isolierbare 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon nicht bekommen kann, kann das ungesättigte Amin sicher keine semicyclische Doppelbindung 5—6 enthalten. Die Doppelbindung wird also — anders als bei den Versuchen mit dem ungesättigten Bromid VI — auch bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in den Ring A gelegt (4—5 oder 5—10). Eine semicyclische Doppelbindung entsteht nur, wenn sich eine Konjugation ausbilden kann, wie bei dem ungesättigten Bromid, mit der Doppelbindung 7—8.

Das einfach ungesättigte Amin XXV geht beim Hofmannschen Abbau dann in dasselbe Dien XXIV über, das man auch direkt aus dem hydrierten Alkohol XXIII erhält.

Das Spektrum dieses 2-fach ungesättigten Kohlenwasserstoffs XXIV stimmt nicht mit dem des isomeren Triens XVIII überein, obwohl in beiden Verbindungen die konjugierten Doppelbindungen, die die Absorption hervorrufen, die gleiche Lage im Molekül einnehmen: Das Maximum des hydrierten Stoffes liegt um 10 μ langwelliger, bei 248 μ ($\epsilon = 18000$). Es ist wahrscheinlich, daß dieser interessante, überraschend große optische Effekt mit der durch die Doppelbindung 7—8 geschaffenen räumlichen Lage der Substituenten zusammenhängt; denn Stoffe, bei denen die Reste in einer *cis*-Stellung zueinander stehen, absorbieren meist erheblich kurzwelliger als die *trans*-Verbindungen (z. B. *cis*-Stilben $\lambda_{\text{max}} = 278 \mu$, *trans*-Stilben $\lambda_{\text{max}} = 294 \mu$). Die Hydrierung der Bindung 7—8 hebt die starre, fast ringförmige Anordnung des Moleküls auf.

Das Dien XXIV kann durch Erhitzen nicht mehr unter Ringbildung in einen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff übergehen. Man erhält entweder unverändertes Ausgangsmaterial oder bei energischer Behandlung nur Polymerisationsprodukte. Die Doppelbindung 7—8 ist also für den Eintritt der Ringschlußreaktion unbedingt erforderlich.

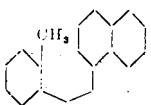
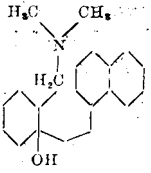
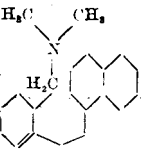
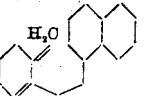
Die in dieser Arbeit dargestellten Stoffe liefern ganz interessante Beiträge zur Refraktometrie hydroaromatischer Verbindungen mit semicyclischen

Doppelbindungen, zumal von solchen Stoffen bisher nur wenige Vertreter bekanntgeworden sind. Einige Messungen am Vitamin D₂ und dessen Derivaten oder an ähnlichen Steroiden hat v. Auwers⁹⁾ schon durchgeführt. Eine der Hauptschwierigkeiten dieser Arbeiten besteht darin, daß es sich dabei um feste, krystallisierte Verbindungen handelt, so daß die Messungen in Lösung ausgeführt werden mußten. Die Arbeiten von v. Auwers brachten aber eine Reihe recht bemerkenswerter Ergebnisse, da die untersuchten Stoffe z. Tl. recht erhebliche Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens aufwiesen.

Da unsere Stoffe flüssig sind, fallen alle Schwierigkeiten weg, die bei Lösungen auftreten; dafür fehlt aber das strenge Kriterium, daß es sich in allen Fällen auch wirklich um ganz einheitliche Verbindungen handelt.

Unsere Modellversuche ermöglichen die Darstellung einer großen Zahl isomerer Substanzen, so daß der Einfluß verschiedener Doppelbindungen oder Konjugationen ganz gut erkennbar wird. Schließlich haben wir auch die vollkommen hydrierten Kohlenwasserstoffe sowohl mit drei als auch mit vier Ringen dargestellt um feststellen zu können, welchen Refraktionswert man dem gesättigten Ringsystem allein zuschreiben muß. Die Abweichungen von den berechneten Molrefractionen sind verhältnismäßig klein gegenüber den hohen Inkrementen und Exaltationen, die durch die semicyclischen und konjugierten Doppelbindungen verursacht werden. Die folgende Tafel gibt eine Übersicht:

Tafel.

Nr.	Strukturformel	Sdp. 8-9.10 ⁻⁴ mm	Summen- formel	Molrefraktion		Ultraviolett- absorption	
				M _D ber.	M _D gef.	λ _{max} (mμ)	ε
1		102—103°	C ₁₉ H ₃₄	83.342	83.307	—	—
2		102—103°	C ₂₁ H ₃₈ ON	98.043	—	—	—
3		84°	C ₂₁ H ₃₇ N	96.050	96.038	—	—
4		58—60°	C ₁₉ H ₃₀ 2	82.406	82.91	248	18000

⁹⁾ A. 593, 255 [1938]; v. Auwers u. Wolter, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1931, 101.

Nr.	Strukturformel	Sdp. 8-9 10 ⁻⁴ mm	Summen- formel	Molrefraktion		Ultraviolett- absorption	
				M ber.	M gef.	λ_{\max} (m μ)	ϵ
5		112—114°	C ₂₁ H ₂₇ ON 1	97.575		—	—
6		90—91°	C ₂₁ H ₂₅ N 2	95.582		—	—
7		93—94°	C ₂₁ H ₂₅ N 2	95.582		238	18000
8		61°	C ₁₉ H ₂₈ 3	81.938	82.91	238	18500
9		63—65°	C ₁₉ H ₂₈ 3	81.938	86.18	265	19000
10		55—56°	C ₁₉ H ₃₂	81.142		—	—
11			C ₁₉ H ₂₈ 2	80.206	80.407	—	—
12			C ₁₉ H ₂₈ 2	80.206	80.71	270 280	12500 12000

Frl. E. Schmeil und Frau W. Daake danken wir für ihre Mitarbeit. Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Elberfeld, durchgeführt. Wir sind diesen zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Dekahydro- α -naphthyliden-äthylbromid: 25 g 1-Vinyl-dekahydro-naphthol-(1) und 3.9 g absol. Pyridin werden im Laufe von 40 Min. unter Rühren zu 16.0 g mit Eis-Kochsalz gekühltem Phosphortribromid gegeben. Man rührt danach noch 30 Min. bei Zimmertemperatur und 5 Min. bei 40° weiter, dekantiert vom Pyridinhydrobromid, wäscht den Niederschlag einmal mit Äther nach und destilliert die Ätherlösung im Ölvakuum. Das Bromid siedet bei 105—107°/0.4 mm. Es wird sofort weiterverarbeitet.

Darstellung des Alkohols V: Zu einer Suspension von 14.2 g fein gesiebttem Magnesium in 100 ccm absol. Äther läßt man unter kräftigem Rühren 22.9 g frisch dargestelltes Dekahydro- α -naphthyliden-äthylbromid in 25 ccm Äther langsam zutropfen. Die Reaktion, die wie die folgenden unter Stickstoff ausgeführt wird, soll gerade schön in Gang bleiben ohne heftig zu werden; sollte sie anfangs nicht gut einsetzen, so fügt man einige Tropfen Methylmagnesiumjodid in Äther zu. Wenn alles Bromid zugegeben ist, gießt man vom überschüssigen Magnesium ab und tropft unter Rühren zu der Lösung innerhalb 2 Stdn. 14.1 g frisch destilliertes 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon in 25 ccm Äther. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der sich anfangs schnell wieder löst, später aber bestehen bleibt. Man rührt noch kurze Zeit ohne Erwärmen weiter und versetzt dann die Mischung mit eiskalter Ammoniumchloridlösung. Die Ätherschicht wird abgetrennt, getrocknet und bei 50° — zuletzt im Vak. — eingedampft. Den Rückstand (28.2 g) löst man in 50 ccm Äther und schüttelt ihn zur Trennung von Neutralteilen mit insgesamt 150 ccm 10-proz. Schwefelsäure. Im Äther hinterbleibt im wesentlichen ein Kohlenwasserstoff, der durch Wurtzsche Synthese aus 2 Mol. Dekahydro- α -naphthyliden-äthylbromid entstanden ist. Die wäßr. Lösung wird vorsichtig mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Man trocknet, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Hochvakuum; dabei geht die Hauptmenge (10.1 g) bei 112—114°/0.0008 mm als zähes, farbloses Öl über.

4.883 mg Sbst.: 14.12 mg CO₂, 5.087 mg H₂O. — 3.108 mg Sbst.: 0.120 ccm N (24°, 751 mm).

C₂₁H₃₇ON (319.52). Ber. C 78.94, H 11.68, N 4.38. Gef. C 78.91, H 11.66, N 4.38.

Ozonspaltung: 3 g des Alkohols V werden in Eisessig gelöst und ozonisiert. Danach verdünnt man mit viel Wasser, erhitzt 1/2 Stde. auf dem Wasserbad mit Zinkstaub, äthert aus und fällt mit Semicarbazid. Es scheidet sich sofort α -Dekalon-semicarbazon vom Schmp. 229° aus (2.1 g).

Versuche zur Wasserabspaltung mit dem Alkohol V: Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure oder Kaliumbisulfat führt unter teilweiser Verharzung in sehr schlechter Ausbeute nur zu Stoffen, die über 220 m μ keine charakteristische Absorption zeigen, die also keine konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen enthalten.

Bromierung und Abspaltung von Bromwasserstoff: 3 g Alkohol V und 0.7 g absol. Pyridin werden in 10 ccm absol. Benzol gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz in 10 Min. mit 1.9 g Phosphortribromid in 5 ccm Benzol versetzt. Man rührt noch 3 Stdn. bei Zimmertemperatur weiter, dann filtriert man von dem abgeschiedenen weißen Salz ab und behandelt die Lösung ohne weitere Isolierung des tertiären Bromides entweder mit Pyridin oder mit Kaliumhydroxyd.

a) Man versetzt mit einem Überschuß von Pyridin und erwärmt etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° . Bei 90° scheidet sich sehr rasch ein Niederschlag von Pyridinhydrobromid aus. Dann wird dekantiert, mit Benzol-Äther ausgeschüttelt, mit Oxalsäure und Natriumbicarbonat gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, der im Hochvak. bei $90-91^{\circ}/0.0008$ mm siedet und die gewünschte Zusammensetzung besitzt, zeigt über 220 m μ keine nennenswerte Absorption (XVI oder XVII). Aush. 1.9 g.

4.275 mg Sbst.: 13.081 mg CO₂, 4.393 mg H₂O.

C₂₁H₃₅N (301.50). Ber. C 83.65, H 11.70. Gef. C 83.5, H 11.5.

b) In einem anderen Ansatz wird zu dem Bromid etwas mehr als die berechnete Menge gepulvertes Kaliumhydroxyd gegeben. Sowohl die direkte Destillation über Kaliumhydroxyd als auch die sofortige Aufnahme des Reaktionsproduktes in Äther und nachfolgende Destillation gibt ein Öl mit einer hohen Absorption bei 238 m μ ($\epsilon = 19000$) in Äther. Es ist das gewünschte Aminodien VII vom Sdp._{0.008} $93-94^{\circ}$.

4.562 mg Sbst.: 13.98 mg CO₂, 4.765 mg H₂O. 2.987 mg Sbst.: 0.122 ccm N (22° , 749 mm).

C₂₁H₃₅N (301.50). Ber. C 83.65, H 11.7, N 4.65. Gef. C 83.63, H 11.69, N 4.66.

Hydrierung der Aminodiene VII und XVI: Bei der katalytischen Hydrierung des Aminodiens VII bzw. des Isomeren XVI mit Platin in absol. Methanol wurden rasch 1.93 bzw. 2.1 Mol. Wasserstoff aufgenommen.

Jodmethylat des Aminodiens VII: 3 g des oben beschriebenen Aminodiens VII werden in absol. Äther gelöst und unter Stickstoff bei $8-10^{\circ}$ tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Methyljodid in Äther versetzt. Das ausgefallene Salz wird nach 15 Stdn. abfiltriert, in Methanol gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation mit Äther versetzt. Man erhält es so in schönen Nadeln vom Schnmp. $211-213^{\circ}$.

5.026 mg Sbst.: 10.940 mg CO₂, 3.818 mg H₂O.

C₂₂H₃₈NJ (443.46). Ber. C 59.58, H 8.64. Gef. C 59.40, H 8.50.

Das Jodmethylat besitzt bei 238 m μ ein hohes Absorptionsmaximum mit $\epsilon = 24000$ (in Alkohol). Bei der katalytischen Hydrierung werden 2 Mol. Wasserstoff verbraucht.

Darstellung des Triens II: 5 g des krystallisierten Jodmethylats werden mit frisch dargestelltem Silberoxyd (aus 16.1 g Silbernitrat und 5.2 g Natriumhydroxyd) 4 Stdn. in Wasser geschüttelt. Man filtriert dann ab und destilliert bei 40° Badtemperatur und 15 mm Druck das Wasser unter Stickstoff ab. Dann erwärmt man auf 50° , wobei sich die quartäre Base vollständig zersetzt, äthert aus und wäscht die Ätherlösung mit Bicarbonat und Wasser. Sie wird getrocknet und destilliert: Das Trien II geht bei $63-64^{\circ}/0.0009$ mm als klares, ziemlich dünnflüssiges Öl über. Aush. 3 g.

4.788 mg Sbst.: 15.61 mg CO₂, 4.711 mg H₂O.

C₁₉H₂₈ (256.42). Ber. C 88.99, H 11.01. Gef. C 88.97, H 11.01.

M_D²⁰: 86.08.

Die Hauptabsorption im Ultraviolett liegt in Äther bei 265 m μ ($\epsilon = 19000$). Bei der katalytischen Hydrierung werden 3.05 Mol. Wasserstoff aufgenommen.

Dehydrierung des Triens II: 2 g des Triens werden mit 0.1 g Platin unter Stickstoff in einem Kolben mit Steigrohr 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Der Rückstand wird mit Äther ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert.

Fluorescierende, farblose Blättchen vom Schmp. 249°, nach Eigenschaften und Analyse identisch mit Chrysen. (Ausb. 0.86 g.)

4.865 mg Sbst.: 16.830 mg CO₂, 2.410 mg H₂O.

C₁₈H₁₂ (228.28). Ber. C 94.7, H 5.3. Gef. C 94.4, H 5.54.

Mit Trinitrobenzol in Eisessig entsteht eine für Chrysen charakteristische Molekülverbindung (Nadeln vom Schmp. 186°).

Ozonisierung des Triens II: 4 g des Triens werden in 20 ccm Eisessig gelöst und etwa 1½ Stdn. mit Ozon behandelt. Das Ozonid wird dann durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub reduzierend gespalten. Man dampft den Eisessig und das Wasser ab und nimmt den Rückstand mit Methanol auf. In dieser Lösung werden nachgewiesen:

- 1) Formaldehyd als Urotropin-Krystalle und als Dimedon-Derivat vom Schmp. 187°.
- 2) *trans*- α -Dekalon als Semicarbazon vom Schmp. 229°.
- 3) Glyoxal als Dioxim vom Schmp. 189—190° und als Diphenylhydrazon vom Schmp. 174°.
- 4) Cyclohexandion-(1.2) (Diosphenol) als Phenylurethan vom Schmp. 124°.

4.851 mg Sbst.: 11.996 mg CO₂, 2.445 mg H₂O.

C₁₃H₁₃O₃N (231.24). Ber. C 67.52, H 5.67. Gef. C 67.48, H 5.64.

Mit Eisenchlorid tritt intensive Violettfärbung, die nach einiger Zeit dunkel wird, ein.

Anlagerung von Maleinsäureanhydrid zum Addukt VIII: 0.8 g des Triens II in 10 ccm absol. Benzol werden mit 0.7 g Maleinsäureanhydrid in 10 ccm absol. Benzol versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Beim Abdampfen und Abkühlen fällt ein Stoff aus, der zur Beseitigung noch beigemischter Maleinsäureanhydridkrystalle gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Das so erhaltene Rohprodukt wird getrocknet und aus Essigester-Äther umgelöst. Nadeln vom Schmp. 181°. Ausb. 0.8 g.

4.991 mg Sbst.: 14.273 mg CO₂, 3.799 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₃ (354.47). Ber. C 77.93, H 8.53. Gef. C 78.04, H 8.52.

Dehydrierung des Addukts VIII: 0.7 g des Addukts vom Schmp. 181° werden mit 0.1 g Platin 2 Stdn. auf 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten zieht man den Rückstand mit Äther aus, dampft die Ätherlösung ein und destilliert den Rückstand im Vakuum. Bei 60° sublimiert Naphthalin vom Schmp. 80° über (0.38 g). Die 2. Fraktion und der Sublimationsrückstand werden in Natronlauge gelöst, von unlöslichen Teilen durch Ausschütteln mit Äther befreit und dann durch Schwefelsäure wieder ausgefällt. Die so dargestellte Säure wird abfiltriert und aus Petroläther umkrystallisiert; sie schmilzt bei 182° und ist identisch mit β -Naphthoesäure. Ausb. 0.12 g.

Anlagerung von Bleitetraacetat (IX): Nach der Vorschrift von Windaus für die D-Vitamine werden 1 g Trien II, 10 ccm Chloroform und 10 ccm Eisessig zusammengegeben; hierzu fügt man 1.1 g krystallisiertes Bleitetraacetat und läßt bei Zimmertemperatur stehen. Nach 14 Stdn. ist das Bleitetraacetat verbraucht. Man versetzt dann mit viel Äther, schüttelt die Bleisalze mit Wasser und den Rest Essigsäure mit verd. Soda-lösung aus, trocknet die Ätherlösung und dampft sie ein. Auf Zusatz von

Methanol krystallisiert das Diacetat IX in herrlichen, langen Nadeln vom Schmp. 154° aus, die aus Äther-Methanol gut umgelöst werden können. Sie sind in Äther mäßig, in Methanol schwer löslich.

4.797 mg Sbst.: 12.954 mg CO₂, 3.905 mg H₂O.

C₂₃H₃₄O₄ (374.51). Ber. C 73.76, H 9.15. Gef. C 73.69, H 9.11.

0.5 g des Diacetats IX vom Schmp. 154° werden mit etwa 5-proz. methylalkohöl. Kalilauge 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fällt das gut krystallisierte Verseifungsprodukt X aus, das aus Methylalkohol und Chloroform umgelöst wird. Schöne Nadeln, die bei 166° bis 167° schmelzen und in Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Ausb. 0.25 g. Das Diol X besitzt wie das Diacetat IX keine Absorptionsbanden über 220 mμ.

4.299 mg Sbst.: 12.375 mg CO₂, 3.995 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₂ (290.43). Ber. C 78.57, H 10.41. Gef. C 78.55, H 10.40.

Oxydation des Diols X: 0.4 g des beschriebenen Diols X werden mit 10 ccm Chloroform, 10 ccm Eisessig und 0.7 g Bleitetraacetat 15 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach versetzt man mit Äther und Wasser und dampft die Ätherlösung ein. Es scheiden sich Krystalle ab, die vom anhaftenden Öl befreit und aus Methanol-Wasser umkrystallisiert werden. Sie schmelzen bei 155—156° und sind identisch mit Dekahydro- α -naphthyliden-essigsäure. Die Mutterlauge wird mit Semicarbazid-acetat gefällt. Man erhält das Monosemicarbazon des dimeren Methylen-cyclohexanons vom Schmp. 195°, das durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt werden kann.

Erhitzen des Triens II: 0.5 g des Triens werden in ein Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen und in einem Metallbad 2 Stdn. auf 200° und dann noch 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt XIII liefert bei der Ozonisierung kein α -Dekalon mehr. Bei der katalytischen Hydrierung werden nur noch 1.92 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das Spektrum hat sich wesentlich verändert: Die Hauptabsorption liegt bei 270 und 280 mμ ($\epsilon = 12500$ und $\epsilon = 12000$); sie ist der des Ergosterins sehr ähnlich.

Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an das Erhitzungsprodukt XIII: 0.5 g des Erhitzungsproduktes werden in 5 ccm Benzol gelöst und 6 Stdn. mit einem Überschuß von Maleinsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Das Benzol wird abgedampft und der Rückstand gründlich mit heißem Wasser ausgezogen. Das zurückgebliebene Öl krystallisiert beim Anspritzen mit Essigester-Äther. Auf diese Weise entstehen 0.08 g des Adduktes XIV vom Schmp. 144°.

5.011 mg Sbst.: 14.284 mg CO₂, 3.802 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₃ (354.47). Ber. C 77.93, H 8.53. Gef. C 77.79, H 8.49.

Ozonspaltung des Adduktes XIV: 2 g des beschriebenen Adduktes werden in Eisessig gelöst und 45 Min. mit Ozon behandelt. Das Ozonid spaltet man oxydativ durch Erwärmen mit 0.9 g Chromsäure. Der Eisessig wird abgedampft und der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen. Dabei fällt ein weißes, sehr schwer lösliches, krystallisiertes Produkt aus, das nur mit Anisol oder Xylol in Lösung gebracht werden kann, sich daraus aber leicht als Gallerte wieder ausscheidet. Beim Erhitzen mit Eisessig löst es sich nur unter Zersetzung und Gelbfärbung. Es schmilzt unscharf unter

Zersetzung bei 192°, bei 220° erleidet es vollständige Zersetzung unter Braunfärbung. Es ist nach der Analyse die Tetracarbonsäure XV.

5.003 mg Sbst.: 11.579 mg CO₂, 3.259 mg H₂O.

C₂₃H₃₂O₈ (436.49). Ber. C 63.28, H 7.39. Gef. C 63.16, H 7.29.

Darstellung des isomeren Triens XVIII: 1.9 g des nichtabsorbierenden Aminodiens XVI oder XVII werden mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und 16 Stdn. stehengelassen. Man entfernt dann das überschüssige Methyljodid im Vak., gibt Wasser zu und schüttelt den Rückstand 3½ Stdn. mit Silberoxyd, das man sich aus 8.9 g Silbernitrat und 3 g Natriumhydroxyd frisch bereitet hat. Man filtriert ab und zersetzt die quartäre Ammoniumbase durch Erhitzen auf 50° bei 12 mm. Der Rückstand wird ausgeäthert und im Hochvak. destilliert. Bei 62°/0.0008 mm geht ein farbloses Öl über (0.9 g), dessen Absorptionsmaximum in Äther bei 238 mμ ($\epsilon = 17500$) liegt. Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften kommt der Verbindung die Formel XVIII zu.

4.490 mg Sbst.: 14.627 mg CO₂, 4.413 mg H₂O.

C₁₉H₂₈ (256.42). Ber. C 88.99, H 11.01. Gef. C 88.9, H 11.0.

M_D, 82.39.

Bei der katalytischen Hydrierung wurden 2.97 bzw. 3.05 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Mit Maleinsäureanhydrid findet keine Anlagerung statt.

Ozonisierung des Triens XVIII: Bei der wie üblich vorgenommenen Behandlung mit Ozon kann man Formaldehyd als Urotropin oder als Dimedon-Derivat und *trans*- α -Dekalon als Semicarbazon isolieren.

Erhitzen des Triens XVIII: 1.6 g des Triens werden in einem mit Stickstoff gefüllten, zugeschmolzenen Röhrchen 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Absorptionsspektrum bei 238 mμ verschwindet dabei, ein neues Maximum entsteht unter diesen Bedingungen nicht. Das so erhaltene Dien XX besitzt eine Molrefraktion M_D, 80.407 (ber. für C₁₉H₂₈, 2; M_D, 80.206).

Bei der katalytischen Hydrierung dieses Erhitzungsproduktes werden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen; es entsteht ein gesättigter Kohlenwasserstoff C₁₉H₃₂, der bei 55–56°/0.0008 mm siedet.

5.236 mg Sbst.: 16.827 mg CO₂, 5.755 mg H₂O.

C₁₉H₃₂ (260.45). Ber. C 87.62, H 12.39. Gef. C 87.7, H 12.3.

Wenn man das nichtabsorbierende Dien XX 3 Stdn. weiter auf 250° erhitzt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff mit hohen Absorptionen bei 270 und 280 mμ ($\epsilon = 12000$).

Er ist identisch mit dem Kohlenwasserstoff XIII, den man durch Erhitzen des Triens II erhält. Beim Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid liefert er dasselbe Additionsprodukt XIV vom Schmp. 144–145°. Die Molrefraktion des Diens beträgt M_D = 80.71.

Hofmannscher Abbau des Alkohols V: 4.3 g Alkohol V werden mit einem Überschuß von Methyljodid 48 Stdn. stehengelassen und dann mit einer wäßr. Suspension von frisch dargestelltem Silberoxyd 4 Stdn. geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung zersetzt man die quartäre Base bei 40°/12 mm und destilliert den Kohlenwasserstoff bei 59–61°/0.0008 mm über (Ausb. 2.01 g). Man erhält die gleiche Verbindung XVIII. mit einer Hauptabsorption bei 238 mμ ($\epsilon = 18500$), die man auch auf dem oben beschriebenen, etwas langwierigeren Wege bekommt: Die tertiäre Hydroxylgruppe wird in der Weise abgespalten, daß eine im Ring A befindliche Doppelbindung entsteht.

Darstellung der an C_7 – C_8 hydrierten Verbindungen: Alkohol XXIII: 5 g des Alkohols V werden in Methylalkohol gelöst und mit Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt, bis nichts mehr aufgenommen wird (1 Mol.). Der hydrierte Alkohol XXIII (3.2 g) siedet bei 102 – $103^\circ/0.0008$ mm, ein Teil polymerisierte sich bei der Destillation.

4.993 mg Sbst.: 14.341 mg CO_2 , 5.434 mg H_2O .

$C_{21}H_{30}ON$ (321.53). Ber. C 78.44, H 12.23. Gef. C 78.38, H 12.18.

Abbau zum Dien XXIV: 3.1 g des hydrierten Alkohols XXIII werden mit einem Überschuß von Methyljodid 24 Std. stehengelassen, dann im Vak. von nicht verbrauchtem Methyljodid befreit und mit einer wäßr. Suspension von Silberoxyd — aus 12.75 g Silbernitrat und 4 g Natriumhydroxyd frisch bereitet — geschüttelt. Man filtriert, dampft bei höchstens 40° und 12 mm das Wasser ab und zersetzt die quartäre Base bei 60° . Dann wird ausgeäthert und im Hochvak. destilliert. Das Dien (1.7 g) geht bei 58 – $60^\circ/0.0009$ mm als klare Flüssigkeit über. Absorptionsmaximum in Äther bei 248 $m\mu$ ($\epsilon = 18000$). Bei der Oxydation mit Ozon entsteht Formaldehyd (Dimedon-Derivat); Cyclohexandion wurde nicht gefunden.

5.112 mg Sbst.: 16.522 mg CO_2 , 5.326 mg H_2O .

$C_{19}H_{30}$ (258.43). Ber. C 88.3, H 11.7. Gef. C 88.2, H 11.66.

n_D^{20} 1.50316; d 0.946; M_D^{20} 82.91, ber. für $C_{19}H_{30}$ 2 M_D^{20} 82.406.

Stufenweiser Abbau des hydrierten Alkohols: 4 g des Alkohols XXIII, in 10 ccm Benzol gelöst, werden in 10 Min. mit 2.5 g Phosphortribromid in 5 ccm Benzol unter Kühlung mit Eis-Kochsalz versetzt. Nachdem man noch 3 Std. bei Zimmertemperatur hat rühren lassen, wird mit 4.9 g gepulvertem Kaliumhydroxyd bei 0° Bromwasserstoff abgespalten. Man nimmt mit Äther auf und destilliert das ungesättigte Amin XXV bei 83 – $84^\circ/0.0009$ mm über (Ausb. 2.6 g).

4.725 mg Sbst.: 14.373 mg CO_2 , 5.147 mg H_2O .

$C_{21}H_{37}N$ (303.52). Ber. C 83.1, H 12.29. Gef. C 83.01, H 12.19.

Das gleiche ungesättigte tertiäre Amin erhält man, wenn man das Bromid mit Pyridin erwärmt. Beide Verbindungen besitzen innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Molrefraktion M_D^{20} 96.039 und M_n^{20} 95.57 (ber. M_D 96.050 bzw. M_n 95.571).

Bei der Spaltung mit Ozon ließ sich kein Pikrat oder Dinitrobenzoat isolieren. 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanon entsteht also nicht.

Der Hofmannsche Abbau, wie üblich durchgeführt, ergab das oben beschriebene Dien XXIV mit der gleichen Molrefraktion.

Das Dien wurde längere Zeit auf 200° erhitzt und dann ozonisiert. Es entstand noch in reichlicher Menge Formaldehyd. Weiteres Erhitzen während mehrerer Stunden auf 200° führte zu dem gleichen Ergebnis. Bei noch längerem Erhitzen und bei Steigerung der Temperatur erfolgt Polymerisation.

Hydrierung des Diens XXIV: Bei der vollständigen Hydrierung dieses Diens (0.8 g) in Methanol entsteht ein gesättigter Kohlenwasserstoff (0.5 g) vom Sdp._{0.0009} 37° .

4.889 mg Sbst.: 15.569 mg CO_2 , 5.679 mg H_2O .

$C_{19}H_{34}$ (262.46). Ber. C 86.94, H 13.06, M_D 83.342, M_n 82.975.

Gef. „ 86.90, „ 13.0, M_D^{20} 83.307, M_n^{20} 82.989.