

EMIL BUCHTA und WILLI UNGEMACH

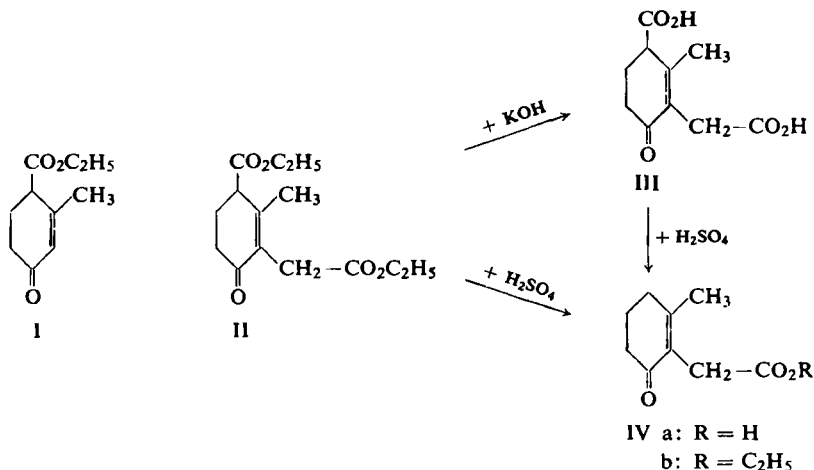
[3-METHYL- Δ^2 -CYCLOHEXENON-(1)-YL-(2)]-
ESSIGSÄURE-ÄTHYLESTER

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 15. April 1957)

Die Darstellung des in der Überschrift genannten Esters wird beschrieben.

Im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Synthese von Steroiden sollte untersucht werden, ob der [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure-äthylester (IV b) zur Darstellung von 8-Methyl-hydrindandion-(2,4) geeignet ist. Als Ausgangsmaterial für IV b diente der in 2-Stellung leicht alkylierbare¹⁾ Hagemann-Ester (I). Die Kondensation mit Bromessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat führte zum [4-Carbäthoxy-3-methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure-äthylester (II). Durch alkalische Verseifung entstand die Dicarbonsäure III, die beim Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure oder beim trockenen Erhitzen im Ölbad auf 145° unter Decarboxylierung die Monocarbonsäure IV a ergab. Einfacher kamen wir zu IV a durch direkte saure Verseifung des Dicarbonesters II. Die unter den üblichen Bedingungen durchgeführte Veresterung lieferte IV b. Zur Charakterisierung von IV a und b wurden die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone dargestellt.



¹⁾ Vgl. dazu W. DIECKMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2697 [1912]; A. KÖTZ, Liebigs Ann. Chem. **400**, 77, 83 [1913]; E. BERGMANN und A. WEIZMANN, J. org. Chemistry **4**, 266 [1939]; F. J. DYER, D. A. A. KIDD und J. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4778; C. HORNING, M. G. HORNING und E. J. PLATT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1771 [1949]; E. SCHWENK und E. BLOCH, ebenda **64**, 3050 [1942].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

[4-Carbäthoxy-3-methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure-äthylester (II): In einem 500-ccm-Kolben löst man 2.3 g Natrium in 72 ccm absol. Äthanol, gibt 18.2 g *Hagemann-Ester* (I) ²⁾ zu und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Dazu läßt man langsam 18 g *Bromessigsäure-äthylester* fließen und schüttelt dabei kräftig um. Die gelbbraune Lösung wird auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man das abgeschiedene NaBr ab und destilliert den Alkohol i. Vak. ab. Der braune Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende dunkle Flüssigkeit wird i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.1} 138—142°; hellgelbes Öl, Ausb. 18.8 g (70% d. Th.).

C₁₄H₂₀O₅ (268.3) Ber. C 62.67 H 7.51 Gef. C 62.62 H 7.46

[4-Carboxy-3-methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure (III): 14 g II werden in 75 ccm Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 8 g KOH in 75 ccm Wasser auf dem Wasserbad 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend destilliert man den Alkohol ab, säuert die zurückbleibende Lösung mit verd. H₂SO₄ an und sättigt mit Natriumchlorid. Dabei scheidet sich die Dicarbonsäure in farblosen Kristallen langsam ab. Man läßt noch 24 Stdn. stehen, filtriert ab und trocknet im Vakuumexsiccator. Ausb. 8.8 g (77% d. Th.). Zur Analyse wird aus Wasser umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 141° (Zers.).

C₁₀H₁₂O₅ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.70 Gef. C 56.66 H 5.71

[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure (IVa): 20 g II werden mit 70 ccm 20-proz. H₂SO₄ im Ölbad 9 Stdn. bei 130—140° erhitzt. Es tritt bald heftige CO₂-Entwicklung ein, die mit der Zeit wieder nachläßt. Die nach dem Abkühlen hinterbleibende klare, hellbraune Lösung wird zweimal mit je 70 ccm Chloroform extrahiert, mit Natriumchlorid gesättigt und noch zweimal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit wenig gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelbrauner dickflüssiger Rückstand, der nach mehrstündigem Stehenlassen völlig kristallisiert. Durch Zugabe von 10 ccm Äther werden alle dunklen Verunreinigungen aufgenommen und die Säure in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausb. 5.5 g (42% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol liegt der Schmp. bei 114°.

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.59 H 7.23

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von IVa: Rotorange Nadeln aus Butylacetat vom Schmp. 241° (Zers.).

C₁₅H₁₆O₆N₄ (348.3) Ber. N 16.09 Gef. N 16.37

[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure-äthylester (IVb): Die Lösung von 24 g IVa in 90 ccm Äthanol und 180 ccm Benzol erhitzt man 8 Stdn. unter Rückfluß mit 1.5 ccm konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wäscht man die Benzolschicht mit verd. Na₂CO₃-Lösung neutral, schüttelt noch einmal mit Wasser durch und trocknet über Na₂SO₄. Das Benzol wird auf dem Wasserbad abdestilliert und der Ester i. Hochvak. gereinigt. Sdp._{0.1} 101—105°; hellgelbe Flüssigkeit, Ausb. 26.5 g (95% d. Th.).

C₁₁H₁₆O₃ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.16 H 8.25

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von IVb: Orange Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 147°.

C₁₇H₂₀O₆N₄ (376.3) Ber. N 14.89 Gef. N 15.13

*) Alle Schmp. sind nicht korrigiert.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 876 [1893]; L. I. SMITH und G. F. ROUAULT, J. Amer. chem. Soc. 65, 631 [1943]; M. S. NEWMAN und H. A. LLOYD, J. org. Chemistry 17, 577 [1952].