

cis-1,2-Diäthyl-cyclohexan (XXX).

450 mg 1-Brom-cis-3,4-diäthyl-cyclohexan in 4,5 cm³ Alkohol wurden mit 65 mg Natrium in 1 cm³ Alkohol versetzt und mit *Raney*-Nickel aus 500 mg Legierung hydriert. Das Hydrierungsprodukt versetzte man mit 10 cm³ Wasser und nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Die Ätherlösung wurde zuerst mit Calciumchlorid, dann mit Natrium getrocknet und mit Hilfe einer *Widmer*-Kolonne vorsichtig vom Äther befreit. Der Rückstand wurde mehrmals mit konz. Schwefelsäure behandelt und zuletzt über Kalium in einer Mikro-Kolonne nach *Craig* fraktioniert destilliert. Es wurden insgesamt 80 mg einer Fraktion, welche bei 132—197° Badtemperatur übergang, erhalten. Der Kohlenwasserstoff war, in Substanz in einem 0,5 dm-Rohr gemessen, optisch inaktiv.

3,700 mg Subst. gaben 11,587 mg CO₂ und 4,814 mg H₂O

C ₁₀ H ₂₀	Ber. C 85,63	H 14,37%
	Gef. „ 85,46	„ 14,56%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule, Zürich.

64. Über China-Alkaloide.

(6. Mitteilung¹⁾).

Über die Konfiguration von (—)-3-Methyl-4-äthyl-hexan

von V. Prelog und E. Zálán.

(12. II. 44.)

Durch Abbau von Cinchonin erhielten wir das linksdrehende 3-Methyl-4-äthyl-hexan (II), welches wir auf Grund seines Drehungsvorzeichens in die sterische Reihe der linksdrehenden „Methine“ der allgemeinen Formel I einreichten¹⁾. In dieser Formel bedeutet R''' eine Alkylgruppe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen. *P. A. Levene* und *R. E. Marker*²⁾ konnten zeigen, dass alle solche „Methine“, mit einer Ausnahme, derselben sterischen Reihe angehören. Die einzige Ausnahme bildet das linksdrehende 2,3-Dimethyl-pentan (III), welches die entgegengesetzte Konfiguration besitzt.

Wegen dieser Ausnahme war die Schlussfolgerung, dass (—)-3-Methyl-4-äthyl-hexan zu der sterischen Reihe der linksdrehenden „Methine“ I angehört, mit einer gewissen Unsicherheit verbunden. Durch die experimentelle Verknüpfung von (—)-3-Methyl-4-äthyl-hexan mit der (—)-Methyl-äthyl-essigsäure (IV) gelang es, diese Unsicherheit zu beseitigen.

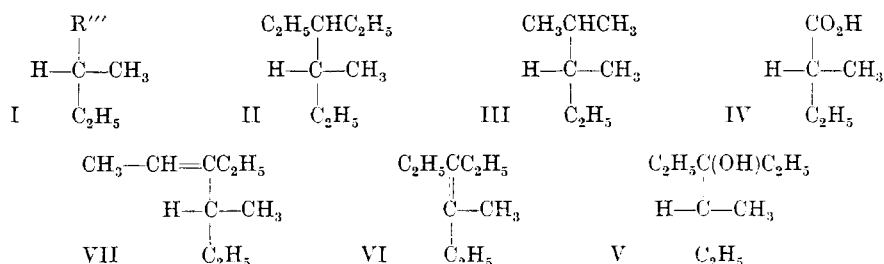
¹⁾ 5. Mitt. Helv. **27**, 535 (1944).

²⁾ J. Biol. Ch. **91**, 405, 761 (1931); **92**, 455 (1931); **95**, 1, 153 (1932); **100**, 769 (1933).

³⁾ K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien 1932, S. 679 und 717.

Der (-)-Methyl-äthyl-essigsäure-methylester gab mit Äthylmagnesium-bromid das 3-Methyl-4-äthyl-hexan-ol-(4) (V). Durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure erhielt man daraus ein Gemisch der 3-Methyl-4-äthyl-hexene mit der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3,4 (in VI) bzw. 4,5 (in VII). Die katalytische Hydrierung dieses Gemisches mit Platinoxid in Eisessig ergab ein linksdrehendes 3-Methyl-4-äthyl-hexan, $[\alpha]_D^{16} = -3,2^{\circ}$. Da das 3,4-3-Methyl-4-äthyl-hexen, welches bei der Wasserabspaltung sehr wahrscheinlich in grösserer Menge entsteht, nicht mehr das asymmetrische Kohlenstoffatom enthält, zeigt der synthetische Kohlenwasserstoff selbstverständlich eine niedrigere Drehung als der durch Abbau von Cinchonin erhaltene, welcher ein $[\alpha]_D^{21} = -12^{\circ}$ besass.

Da die (-)-Methyl-äthyl-essigsäure mit der sterischen Reihe der linksdrehenden „Methine“ I experimentell eindeutig verbunden ist, wie es die Projektionsformel IV zum Ausdruck bringt, so bildet die synthetische Herstellung des (-)-3-Methyl-4-äthyl-hexans aus dieser Säure einen Beweis für die früher getroffene Zuordnung dieses Kohlenwasserstoffs zu den linksdrehenden „Methinen“ I.



Experimenteller Teil¹⁾.

(+)-3-Methyl-4-äthyl-hexan-ol-(4).

Als Ausgangsmaterial zur Synthese des optisch aktiven (-)-3-Methyl-4-äthyl-hexans wurde die nach O. Schütz und W. Marckwald hergestellte, optisch nahezu reine (-)-Methyl-äthyl-essigsäure²⁾ verwendet. Sdp._{12 mm} 71—72°.

$$[\alpha]_D^{17} = -17,35^{\circ} \pm 0,05^{\circ} \text{ (in Substanz, } d_4^{16} = 0,934, 1 \text{ dm-Rohr)}$$

5,4 g der (-)-Methyl-äthyl-essigsäure wurden mit Diazomethan verestert und destilliert. Sdp._{730 mm} 108—112°. Man erhielt 4,4 g Methylester.

$$[\alpha]_D^{15} = -19,42^{\circ} \pm 0,05^{\circ} \text{ (in Substanz, } d_4^{15} = 0,897, 1 \text{ dm-Rohr)}$$

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid, welche aus 24 g Äthylbromid und 5,3 g Magnesium in ca. 50 cm³ absolutem Äther bereitete wurde, tropfte man eine ätherische Lösung von 3,8 g (-)-Methyl-äthyl-essigsäure-methylester in 15 cm³ Äther zu.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Nach O. Schütz und W. Marckwald, B. **29**, 57 (1896), besitzt optisch reine (-)-Methyl-äthyl-essigsäure ein $[\alpha]_D^{20} = -17,85^{\circ}$ (1 dm-Rohr).

Nachher wurde weitere 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ammoniumchlorid und Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Ausbeute 3,0 g (64,5% der Theorie). Sdp._{11 mm} 63—65°. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum fraktioniert destilliert.

$$[\alpha]_D^{16} = +17,1^\circ \pm 0,05^\circ \text{ (in Substanz, } d_4^{15} = 0,861, 1 \text{ dm-Rohr)}$$

3,815 mg Subst. gaben 10,466 mg CO₂ und 4,755 mg H₂O

C ₉ H ₂₀ O	Ber. C 74,93	H 13,98%
	Gef. „ 74,87	„ 13,95%

(-)-3-Methyl-4-äthyl-hexan.

1 g (+)-3-Methyl-4-äthyl-hexan-ol-(4) wurde im *Hickmann*-Kolben zweimal mit je 1 g wasserfreier Oxalsäure kurz erhitzt und dann mit einer russenden Flamme abdestilliert. Das Destillat wurde direkt in 10 cm³ Eisessig mit einem Katalysator aus 50 mg Platinoxid hydriert. Wasserstoffverbrauch 151,5 cm³ (0°, 760 mm). Das Hydrierungsprodukt wurde mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen und mit Kaliumcarbonat und Kalium getrocknet. Der Äther wurde vorsichtig mit einer *Widmer*-Kolonne abdestilliert und der Rückstand mit einer Mikro-Kolonne nach *Craig* über Kalium destilliert, Badtemperatur 155—162°. Der Kohlenwasserstoff hatte folgende Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0,7379; n_D^{20} = 1,4113; n_D = 1,4134; n_\beta = 1,4182; n_L = 1,4220$$

$$[\alpha]_D^{16} = -3,18^\circ \pm 0,05^\circ \text{ (in Substanz, 0,5 dm-Rohr)}$$

3,752 mg Subst. gaben 11,553 mg CO₂ und 5,244 mg H₂O

C ₉ H ₂₀	Ber. C 84,28	H 15,72%
	Gef. „ 84,03	„ 15,63%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. *Manzer* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.