

getrennt aufgearbeitet. Der Rückstand enthielt nach dem Eindampfen der Chloroformlösung eine kleine Menge des Lactams $C_{18}H_{18}O_2N_2$. Die wässrige, ameisensaure Lösung hinterliess beim Eindampfen ein gelbbraunes Harz. Dieses war in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wurde in einem Gemisch Wasser-Pyridin (2:1) gelöst und mit Methanol vorsichtig überschichtet. Nach einigem Stehen fielen harte Prismen aus, welche auf gleiche Weise umgelöst wurden. Die Ausbeute betrug 150–200 mg; die Verbindung zersetzte sich oberhalb 340° .

Dasselbe Produkt liess sich erhalten, wenn statt der Verbindung II das Lactam $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (IV) als Ausgangsmaterial verwendet wurde. 1,00 g der letzteren Verbindung gaben nach der oben angegebenen Vorschrift 155 mg der Amino-dicarbonensäure $C_{13}H_{18}O_5N_2$ (V).

Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{19} = -106^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 0,98 \text{ in } 0,2\text{-n. Salzsäure})$$

3,775 mg Subst. gaben 7,634 mg CO_2 und 2,195 mg H_2O

4,613 mg Subst. gaben 0,402 cm³ N_2 (21° , 722 mm)

$C_{13}H_{18}O_5N_2$ Ber. C 55,31 H 6,43 N 9,92%

Gef. „ 55,19 „ 6,51 „ 9,61%

Die Verbindung gab keine *Otto*-Reaktion und zeigte in wässriger Lösung im U.V. bis 2200 Å keine stärkere Absorption. Über die elektrometrische Titration wurde im theoretischen Teil berichtet.

Nach *van Slyke* liess sich die Anwesenheit einer primären Amino-Gruppe nicht nachweisen. Durch Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes spaltete die Amino-dicarbonensäure Kohlendioxyd und Ammoniak ab. 185 mg Subst. wurden 1½ Stunde im Stickstoffstrom auf $350\text{--}360^\circ$ erhitzt, das abgespaltete Ammoniak in 10 cm³ 0,1-n. Salzsäure aufgefangen und die überschüssige Salzsäure zurücktitriert: ber. 6,65 cm³, verbr. 5,0 cm³ 0,1-n. Salzsäure. Das Ammoniak wurde als Hexachloroplatinat identifiziert.

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

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

44. Zur Kenntnis der Triterpene.

124. Mitteilung¹⁾.

Synthese des $\Delta^{5,10}$ -1,1-Dimethyl-octalons-(6), eines Abbauproduktes des Ambreins

von G. Büchi, O. Jeger und L. Ruzicka.

(21. XII. 47.)

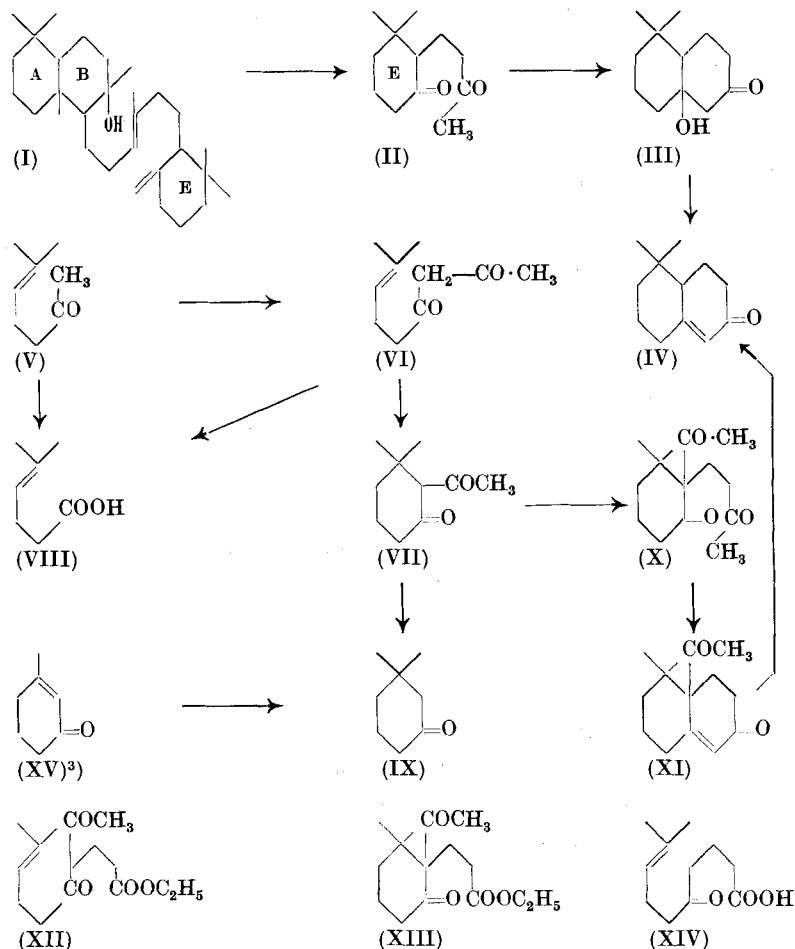
Wir berichten über die Synthese des $\Delta^{5,10}$ -1,1-Dimethyl-octalons-(6) (IV), welches in unserem Laboratorium beim Abbau des tricyclischen Triterpenalkohols Ambrein (I) über die Zwischenprodukte II und III gewonnen wurde²⁾³⁾.

¹⁾ 123. Mitt. Helv. **31**, 157 (1948).

²⁾ L. Ruzicka und F. Lardon, Helv. **29**, 912 (1946).

³⁾ O. Jeger, O. Dürst und L. Ruzicka, Helv. **30**, 1859 (1947).

Als Ausgangsmaterial diente uns das durch Kondensation von Methylheptenon (V) mit Essigsäureäthylester erhältliche Acetyl-methylheptenon¹⁾ (VI). Durch Einwirkung von 80-proz. Schwefelsäure wurde dieses aliphatische Diketon zum cyclischen 6,6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) (VII) isomerisiert²⁾, das in verdünnter Natronlauge unlöslich ist und so vom löslichen Ausgangsmaterial VI getrennt werden konnte.



Die Konstitution der Isomeren VI und VII liess sich wie folgt beweisen. Das Acetyl-methylheptenon (VI) liefert bei der Säurespaltung mit 20-proz. methanolischer Kalilauge die flüssige Δ^4 -Iso-

¹⁾ Vgl. dazu P. Barbier und G. Léser, Bl. [3] 17, 748 (1897).

²⁾ Vgl. dazu G. Léser, Bl. [3] 21, 546 (1899).

³⁾ Im theoretischen Teil nicht erwähnt.

heptensäure-(1) (VIII)¹⁾, die auch bei der Oxydation von Methylheptenon mit Natriumhypochlorit entsteht und durch ein bei 147° schmelzendes Thiuroniumsalz identifiziert wurde. Andererseits gab das cyclische Diketon VII durch Ketonspaltung mit 10-proz. Barytlauge erwartungsgemäss das bekannte 3,3-Dimethyl-cyclohexanon-(1) (IX)²⁾.

Durch Umsetzung von 6,6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) (VII) mit der quaternären Base aus 4-Diäthylamino-butanon-(2)-jodmethylat nach *R. Robinson*³⁾ entstand ein nicht isoliertes Triketon (X), welches beim Behandeln mit Alkali in das bicyclische $\Delta^{5,10}$ -1,1-Dimethyl-9-acetyl-octalon-(6) (XI) überging, das als Phenyl-semicarbazon analysiert wurde. Die Verbindung XI, in der ein Vinylhomologes eines β -Diketons vorliegt, erleidet beim Erhitzen mit Salzsäure eine Ketonspaltung und liefert dabei das gesuchte $\Delta^{5,10}$ -1,1-Dimethyl-octalon-(6) (IV), das ein bei 179–181° schmelzendes Phenyl-semicarbazon und ein Semicarbazon vom Smp. 184,5–186° gibt.

Das ungesättigte Keton IV aus Ambrein liegt in zwei verschiedenen Formen (a und b) vor. *L. Ruzicka* und *F. Lardon*⁴⁾ gewannen ein optisch aktives Präparat (a) durch Cyclisation des in reiner Form isolierten primären Abbauproduktes des Ambreins, des Diketons II, zum isomeren Oxy-keton III und anschliessende Wasserabspaltung. Das dabei erhaltene Präparat von IV weist eine spez. Drehung von +0,4° (in Chloroform) auf. Die Mischprobe eines aus demselben gewonnenen, bei 195° schmelzenden Phenyl-semicarbazons mit dem synthetischen Derivat vom Smp. 179–181° schmilzt bei 181–182°.

Das optisch inaktive Präparat (b) von IV ist durch Chromatographie des Diketons II an Aluminiumoxyd bereitet worden⁵⁾. Das Phenyl-semicarbazon und Semicarbazon des auf diesem Wege hergestellten IV weisen die gleichen Schmelzpunkte auf, wie die entsprechenden Derivate des synthetischen Produktes und sind mit denselben auf Grund der Mischprobe identisch.

Im experimentellen Teil beschreiben wir noch die Herstellung des Δ^8 -9-Methyl-4-acetyl-5-oxo-decensäure-(1)-äthylesters (XII), welcher als Ausgangsmaterial für eine Variante der Herstellung von IV dienen sollte. Das Acetyl-methyl-heptenon (VI) wurde mit β -Chlorpropionester zu XII kondensiert, das aber nicht — wie aus dem leichten Übergang von VI in VII zu erwarten gewesen wäre — in das cyclische Isomere XIII umgewandelt werden konnte. Die Konstitu-

¹⁾ *H. Staudinger, W. Kreis und W. Schilt, Helv. 5, 743 (1922).*

²⁾ Das Vergleichspräparat IX haben wir in dieser Arbeit auf einem neuen Weg hergestellt, worüber wir im experimentellen Teil berichten.

³⁾ *Soc. 1937, 53 und spätere Mitteilung.*

⁴⁾ *Helv. 29, 912 (1946).*

⁵⁾ *F. Lardon, Diss. E.T.H. Zürich 1939.*

tion der Verbindung XII wurde durch Ketonspaltung zur Δ^8 -9-Methyl-5-oxo-decensäure-(1) (XIV) einwandfrei gesichert.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

(Mitarbeitet von F. Widmer und M. Flury.)

Kondensation von Methylheptenon mit Essigsäureäthylester²⁾.

25 g pulverisiertes Natrium (1,1 Mol) werden mit 400 cm³ Äther in einen mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalssulfurierkolben gespült. Unter energischem Rühren und bei guter Kühlung tropft man in die Natriumsuspension 55 g absoluter Alkohol (1,2 Mol) zu. Nachdem aller Alkohol zugegeben war, wurde über Nacht weitergerührt. 265 g Essigester (3 Mol) und 126 g Methylheptenon (1 Mol) werden gemischt und während 4 Stunden zu der mit Kältemischung gekühlten Suspension des Natriumalkoholates in Äther zugetropft. Den Kolbeninhalt lässt man während 48 Stunden im Kühlraum bei -2° und dann 24 Stunden bei der Siedetemperatur des Äthers reagieren. Das Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter unter Eiskühlung mit ca. 600 cm³ 2-n. Schwefelsäure schwach angesäuert, in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird im Vakuum bei 12 mm aus einem *Claisen*-Kolben destilliert.

79,8 g rohes Acetyl-methylheptenon vom Sdp. 93—112° (12 mm) werden mit 140 g Kupferacetat und 50 g Natriumacetat in 600 cm³ Wasser bei 60° eine Stunde verrührt. Nach dem Abkühlen wird das hellblaue Kupfersalz abgenutscht. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol lag sein Smp. bei 128—130°.

Das Kupfersalz wird darauf in 1 l 2-n. Schwefelsäure suspendiert und durch 2-stündiges Rühren bei Zimmertemperatur zersetzt. Durch Ausziehen der Lösung mit Äther gewinnt man 70 g Produkt, das im Vakuum bei 11 mm fraktioniert wird.

1) Sdp. bis 103°, 2,1 g; 2) 105—107°, 65,1 g.

Zur Kontrolle wurde eine bei 105° (11 mm) siedende Mittelfraktion analysiert.

C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber. C 71,39	H 9,59%
	Gef. „ 71,08	„ 9,34%

Es liegt Acetyl-methylheptenon (VI) vor.

Säurespaltung. 8 g Substanz werden in 50 cm³ 20-proz. methanolischer Kalilauge gelöst und am Rückfluss gekocht. Nach 30 Minuten wird mit Salzsäure teilweise neutralisiert und das Methanol abdestilliert. Man giesst in Wasser, macht mit Salzsäure kongosauer und nimmt in Äther auf. Die sauren Bestandteile werden aus letzterem mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgezogen, der alkalische Auszug mit Salzsäure wieder angesäuert und die Lösung nach Sättigung mit Ammonsulfat mit Äther ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man eine flüssige Säure, die neben geringem Vorlauf zwischen 103 und 106° (10 mm) siedet. Ausbeute 25% der Theorie. Die Säure liefert ein bei 147° schmelzendes Thiuroniumsalz, das mit dem Derivat der aus Methylheptenon gewonnenen Δ^4 -Isoheptensäure³⁾ (IV) gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergibt.

3,818 mg Subst. gaben 8,556 mg CO₂ und 2,562 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O ₂ N ₂ S	Ber. C 61,19	H 7,53%
	Gef. „ 61,15	„ 7,51%

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Vgl. P. Barbier und G. Léser, Bl. [3] 17, 748 (1897), die die Kondensation mit Natrium durchführen, dabei aber bedeutend schlechtere Ausbeuten erhalten.

³⁾ Über die Synthese der Säure vgl. H. Staudinger, W. Kreis und W. Schill, Helv. 5, 743 (1922).

Oxydation von Methylheptenon mit Natriumhypochlorit¹⁾.

Eine eiskalte Lösung von 120 g Natriumhydroxyd in 300 cm³ Wasser wird in eine mit Eis gekühlte Spiralwaschflasche gebracht und dazu Chlor aus einer Bombe eingeleitet bis die Gewichtszunahme 63 g beträgt. Die Lösung enthält dann 67 g NaOCl. Einen äquivalenten Anteil, der 53 g NaOCl entspricht (0,72 Mol), bringt man in einen Dreihalskolben und tropft unter gutem Rühren in die eiskalte Lösung 30 g Methylheptenon (0,24 Mol) zu. Die Mischung wird dann weitere 18 Stunden gerührt. Die Lösung wird nachher mit Phosphorsäure kongosauer gemacht und mit Äther ausgezogen. Die im Äther enthaltenen sauren Anteile werden mit Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen. Dieser mit Phosphorsäure angesäuerte wässrige Auszug wird mit Äther geschüttelt und normal aufgearbeitet. Bei der Destillation im Vakuum bei 12 mm erhält man 11 g Δ^4 -Isoheptensäure, die ein bei 147° schmelzendes Thiuroniumsalz liefert.

Cyclisierung von Acetyl-methylheptenon²⁾.

Zu 260 g auf -2° abgekühlter 80-proz. Schwefelsäure werden im Laufe von 15 Minuten 51 g Acetyl-methylheptenon langsam zugetropft, wobei die Temperatur 0° nie überschreiten soll. Hierauf wird das Reaktionsgemisch unter guter Rührung 2 Stunden bei einer Temperatur von 0° und 1 weitere Stunde bei 5—10° belassen. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt giesst man auf Eis und nimmt in Äther auf. Die Ätherlösung wird 3mal mit je 50 cm³ eiskalter 1-n. Natronlauge gewaschen, um das in Lauge lösliche, nicht cyclisierte Acetyl-methylheptenon zu entfernen. Nach dem Neutralwaschen mit wenig Wasser wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Kolbenrückstand wird zweimal aus einem *Widmer*-Kolben bei 12 mm fraktioniert. Die zweite Destillation liefert 13,6 g einer bei 107—108° siedenden, wasserklaren Mittelfraktion. Das Produkt gibt mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rotviolette Farb-reaktion. Mit Kupferacetat entsteht keine Kupfersalzfällung. In 1-n. kalter Natronlauge ist die angenehm riechende Flüssigkeit unlöslich. Es handelt sich um das rohe 6,6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) (VII).

Ketonspaltung. 3 g Substanz werden mit 30 cm³ 10-proz. wässriger Barytlauge³⁾ 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten nimmt man in Äther auf, entfernt die sauren Bestandteile mit Sodalösung und trocknet mit Natriumsulfat nach dem Waschen mit wenig Wasser. Die Destillation im Vakuum bei 14 mm lieferte als Hauptfraktion 1,4 g einer von 63—66° siedenden, nach Campher riechenden Flüssigkeit. Das Semicarbazon schmilzt bei 195—196°⁴⁾.

Das Dinitro-phenylhydrazon krystallisiert aus Chloroform-Äthanol in orange-farbenen Nadeln. Smp. 140°. Das Analysenpräparat wurde während 10 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,678 mg Subst. gaben 7,422 mg CO₂ und 1,894 mg H₂O

C₁₄H₁₈O₄N₄ Ber. C 54,89 H 5,92%

Gef. „ 55,07 „ 5,76%

Es liegt das Dinitro-phenylhydrazon des 3,3-Dimethyl-cyclohexanons-(1) (IX) vor.

Synthese des 3,3-Dimethyl-cyclohexanons-(1) (IX)⁵⁾.

In einem Bromierungskolben wird aus 6,5 g (0,27 Mol) Magnesium und 40 g (0,27 Mol) Methyljodid, gelöst in 90 cm³ absolutem Äther, in üblicher Weise die *Grignard*-Verbindung hergestellt. In die so erhaltene Lösung werden 400 mg im Hochvakuum getrocknetes

¹⁾ Vgl. Oxydation des β -Jonyliden-acetons mit Hypochlorit: *W. G. Young, L. J. Andrews* und *S. J. Cristol*, *Am. Soc.* **66**, 523 (1944).

²⁾ Vgl. *G. Léser*, *Bl. [3]* **21**, 546 (1899).

³⁾ *Léser* l. c. führt die Spaltung mit Pottaschelösung durch, ohne darüber experimentelle Angaben zu machen.

⁴⁾ *G. Léser*, *Bl. [3]* **21**, 546 (1889) gibt den Smp. 198° an.

⁵⁾ Zur Methodik vgl. *M. S. Kharasch* und *P. O. Tawney*, *Am. Soc.* **63**, 2308 (1941).

Kupfer(I)-chlorid eingetragen. Nachher kühlt man mit Eis auf ca. 2° und tropft langsam eine Lösung von 22 g (0,2 Mol) Δ^1 -1-Methyl-cyclohexanon-(3)¹⁾ in 30 cm³ absolutem Äther unter dauerndem Durchschütteln zu. Am Ende der Reaktion teilt sich der Kolbeninhalt in eine obere gelbe und eine untere beinahe schwarze Phase. Die Zersetzung der *Grignard*-Verbindungen erfolgt mit einer kalten, gesättigten Ammonchlorid-Lösung. Danach wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und in Äther aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wird getrocknet und der Äther verdampft. Die Destillation im Vakuum bei 13 mm ergibt 15 g bei 62–65° siedendes 3,3-Dimethyl-cyclohexanon, welches das bekannte bei 194–195° schmelzende Semicarbazon²⁾ und ein bei 139° schmelzendes Dinitro-phenylhydrazon liefert. Die beiden Derivate sind nach der Mischprobe mit den entsprechenden Derivaten des durch Ketonspaltung von 6,6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) gewonnenen Dimethyl-cyclohexanons identisch.

Kondensation von 6,6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) mit *Mannich*-Base³⁾.

12 g 1-Diäthylamino-butanon-(2) werden in 20 cm³ absolutem Äther gelöst. Nach Zugabe von 12 g frisch destilliertem Methyljodid wird mit Eis gekühlt. Nach ungefähr 30 Minuten erwärmt man auf Zimmertemperatur und lässt eine weitere Stunde reagieren. Der weisse Krystallbrei des Jodmethylats wird 2-mal mit Äther dekantiert und direkt weiter verwendet.

In 15 cm³ absolutem Methanol werden 985 mg Natrium (80% der theor. Menge) gelöst, nachher wird ein Gemisch von 9 g 6,6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) und 15 cm³ absolutem Benzol zugegossen und 20 Minuten am Rückfluss gekocht. Zu der so erhaltenen Na-Verbindung des Diketons gibt man nun das Jodmethylat der *Mannich*-Base und lässt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Zum Schluss wird 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Der Kolbeninhalt wird auf zerstoßenes Eis gegossen und mit Äther ausgezogen; der Auszug wird 2mal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und anschliessend mit Natriumsulfat getrocknet. Der Abdampfückstand wird im Vakuum bei 12 mm destilliert. Die Hauptfraktion ging zwischen 145 und 150° über und wog 5,5 g. Das einmal destillierte, rohe Triketon (X) wurde direkt für die nächstfolgende Reaktion verwendet.

Ringschluss zum bicyclischen Diketon XI.

5,5 g Substanz X werden in 45 cm³ Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 cm³ 45-proz. Kalilauge in Stickstoffatmosphäre 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Man giesst in Wasser und arbeitet in üblicher Weise auf. Die Destillation bei 12 mm lieferte 2,4 g einer Hauptfraktion, die bei 128° übergang. In methanolischer Lösung wurde aus dieser Fraktion das Phenylsemicarbazon hergestellt. Nach 3-maliger Krystallisation aus Benzin schmolz das Derivat bei 163° konstant. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,944 mg Subst. gaben 10,326 mg CO₂ und 2,594 mg H₂O

C₂₁H₂₇O₂N₃ Ber. C 71,36 H 7,70%

Gef. „ 71,45 „ 7,36%

Es liegt das Phenylsemicarbazon des $\Delta^{5,10}$ -1,1-Dimethyl-9-acetyl-octalons-(6) (XI) vor.

Ketonspaltung von XI zum $\Delta^{5,10}$ -1,1-Dimethyloctalon-(6) (IV).

1 g des bicyclischen Diketons XI werden in einer Lösung von 10 cm³ konz. Salzsäure und 25 cm³ Äthylalkohol unter Stickstoff 15 Stunden am Rückfluss gekocht. Zur Aufarbeitung giesst man in Wasser und nimmt in Äther auf. Die Ätherschicht wird 3-mal

¹⁾ E. Knoevenagel und A. Klages, A. **281**, 94 (1894); P. Rabe, A. **332**, 1 (1904).

²⁾ O. Wallach und H. Köhler, A. **339**, 111 (1905).

³⁾ Vgl. dazu A. L. Wilds und C. H. Shunk, Am. Soc. **65**, 469 (1943).

mit wenig Wasser durchgeschüttelt und nachher mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird im Vakuum destilliert. Das Produkt siedet bei 10 mm unscharf zwischen 120—130°.

Die Krystallisation des daraus hergestellten Phenylsemicarbazons liefert zuerst ein bei 162—163° schmelzendes Derivat, das mit dem Phenylsemicarbazon des Ausgangsmaterials gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergibt. Bei weiterer Krystallisation der Mutterlaugen aus Methanol erhält man, bei ca. 175° schmelzende Nadeln. Das bei 179—181° konstant schmelzende Analysenpräparat wurde 12 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,482 mg Subst. gaben 9,342 mg CO₂ und 2,518 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₅ ON ₃	Ber. C 73,28	H 8,09%
Gef. „	73,22	„ 8,09%

Mit dem bei 179—181° schmelzenden Phenylsemicarbazon des optisch inaktiven $\Delta^{5,10}$,1,1-Dimethyl-octalons-(6) (gewonnen aus Ambrein, siehe Anhang) tritt bei der Mischprobe keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf.

Das aus dem freien Keton hergestellte Semicarbazon schmilzt nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser bei 184,5—186°. Mit dem ausgehend von Ambrein gewonnenen Derivat vom Smp. 185—186,5° (vgl. Anhang) gemischt, tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf.

2,804 mg Subst. gaben 6,814 mg CO₂ und 2,239 mg H₂O

C ₁₃ H ₂₁ ON ₂	Ber. C 66,35	H 9,00%
Gef. „	66,32	„ 8,94%

Kondensation von Acetyl-methylheptenon mit β -Chlorpropionsäure-äthylester.

7,5 g Kalium (5% Überschuss) werden in 100 cm³ Benzol geschmolzen und durch Schütteln in einem *Erlenmeyer*-Kolben pulverisiert. Die Suspension wird mit weiteren 40 cm³ absolutem Benzol in einen mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben gespült. Nach Zugabe von 30 g Acetyl-methylheptenon (0,18 Mol) wird 1 Stunde kräftig gerührt, wobei alles Kalium in Lösung geht. Im Verlaufe von 30 Minuten tropft man 27,5 g β -Chlorpropionsäure-äthylester (7,5% Überschuss) in die Lösung, die man vorher mit 300 mg Natriumjodid in 2 cm³ absolutem Äthylalkohol versetzt hat. Die Reaktion wird durch 48-stündiges Kochen am Rückfluss beendet. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, nimmt in Äther auf, schüttelt mit Wasser durch, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel. Die 2malige Destillation im Vakuum bei 0,02 mm liefert 24,8 g gelbes Öl, das bei 105° siedet.

3,558 mg Subst. gaben 8,708 mg CO₂ und 2,873 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₄ O ₄	Ber. C 67,13	H 9,02%
Gef. „	66,78	„ 9,04%

Es liegt der Δ^8 -9-Methyl-4-acetyl-5-oxo-decensäure-(1)-äthylester (XII) vor, der mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine braunrote Farbreaktion gibt.

Ketonspaltung. 10 g Diketo-ester XII werden mit 25 g Ba(OH)₂, 8 H₂O gelöst, in 160 cm³ Wasser und 75 cm³ Methanol 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Methanol wird verdampft und der Rückstand mit Salzsäure angesäuert. Man nimmt in Äther auf, extrahiert die sauren Anteile mit Natriumhydrogencarbonat, säuert die Auszüge an und arbeitet in üblicher Weise auf. Man erhält 7,1 g rohe Säure, die 3mal aus Petroläther umkrystallisiert, farblose Blättchen liefert, die bei 44,5° schmelzen.

3,636 mg Subst. gaben 8,869 mg CO₂ und 2,959 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C 66,64	H 9,19%
Gef. „	66,57	„ 9,11%

Es liegt die Δ^8 -9-Methyl-5-oxo-decensäure-(1) (XIV) vor, die mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion gibt.

Versuch zur Cyclisierung des Δ^8 -9-Methyl-4-acetyl-5-oxo-decensäure-(1)-äthylesters (XII).

a) Mit Ameisensäure. 7,3 g Diketo-ester (XII) werden in 21 g 100-proz. Ameisensäure gelöst und $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Man giesst dann in Wasser und arbeitet nach der üblichen Methode auf, wobei man 5,1 g (70%) Ausgangsmaterial erhält. Die Verseifung dieses Produkts mit Barytlauge nach obiger Vorschrift liefert die aliphatische Δ^8 -9-Methyl-5-oxo-decensäure (XIV).

b) Mit Phosphorsäure. 8,4 g Diketo-ester werden im Verlaufe von 15 Minuten zu 52 g bei 10° gehaltener Phosphorsäure zugetropft und dann bei Zimmertemperatur 2 Stunden kräftig turbiniert. Man giesst in Wasser, nimmt in Äther auf und schüttelt mit 1-n. Natronlauge aus. Der in üblicher Weise aufgearbeitete Neutralteil wiegt 2,9 g und liefert bei der oben beschriebenen Ketonspaltung wieder die Δ^8 -9-Methyl-5-oxo-decensäure.

Anhang.

(Bearbeitet von F. Lardon¹⁾).

Gewinnung des optisch inaktiven Ketons IV.

Die mit Girard-Reagens T abgetrennten ketonischen Anteile der Ozonisation von Ambrein wurden im Hochvakuum bei 0,3 mm fraktioniert. Eine zwischen 110 – 112° siedende Mittelfraktion von 1 g wurde nach der Durchlaufmethode an Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) chromatographiert:

1. Fraktion Petroläther-Benzol (1:1) . . 410 mg Keton
2. Fraktion Benzol 140 mg Keton,
3. Fraktion Äther 100 mg Oxy-keton²⁾, Smp. 162° .

Fraktion 1 lieferte ein bei 179 – 181° schmelzendes Phenyl-semicarbazon.

3,617 mg Subst. gaben 9,74 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ Ber. C 73,27 H 8,09%

Gef. „ 73,49 „ 8,35%

Das durch Krystallisation aus Methanol erhältliche Semicarbazon schmilzt bei 185 – $186,5^\circ$.

3,110 mg Subst. gaben 7,57 mg CO_2 und 2,50 mg H_2O

2,921 mg Subst. gaben 0,463 cm^3 N_2 (19° , 732 mm)

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ Ber. C 66,34 H 9,01 N 17,88%

Gef. „ 66,43 „ 8,99 „ 17,85%

Monoketon $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Das Semicarbazon wurde in üblicher Weise mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom gespalten. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei 90° (0,45 mm).

3,844 mg Subst. gaben 11,393 mg CO_2 und 3,477 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 80,85 H 10,18%

Gef. 80,88 „ 10,12%

$n_D^{22} = 1,5158$; $d_4^{22} = 1,0076$; $[\alpha]_D = 0^\circ$ ($c = 1,2$ in Chloroform).

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

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

¹⁾ F. Lardon, Diss. ETH. Zürich, 1939.

²⁾ Identisch mit dem Produkt, das in Helv. **29**, 912 (1946) beschrieben wurde.