

Elderfield^{b)} fand für diesen Ester Smp. 200°; *Butenandt* u. *Gallagher*^{c)} 203°; *Ehrenstein*^{d)} dagegen 185° (unkorr.); eine Drehung ist nirgends angegeben. Hingegen fand *Elderfield*^{b)} für die entsprechende freie Dicarbonsäure (XVIII) $[\alpha]_D = 0^\circ$ (ohne Angabe des Lösungsmittels) und *Ehrenstein*^{d)} $[\alpha]_D = +13^\circ$ in Alkohol.

Acetat XX. 50 mg Trioxy-ester (XIX) vom Smp. 203—205° in 1 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 48 Std. bei 18° stehen gelassen. Übliche Aufarbeitung gab 55 mg Rohprodukt, das über 1 g Al₂O₃ gereinigt wurde. Die mit Benzol-Chloroform (bis 50% CHCl₃) eluierbaren Anteile gaben aus Äther 32 mg farblose Blättchen, Smp. 182 bis 184°; $[\alpha]_D^{20} = +20,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,221$ in Chloroform).

12,327 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,25^\circ \pm 0,02^\circ$

3,673 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 8,56 mg CO₂ und 2,64 mg H₂O

C₂₄H₃₆O₈ (452,52) Ber. C 63,69 H 8,02%

Gef. „ 63,60 „ 8,04%

Die Mikroanalysen wurden bei *F. Weiser*, Basel, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

17. Zur Kenntnis der Triterpene.

(121. Mitteilung¹⁾).

Synthese des 1,2-Dimethyl-naphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrids, ein Beitrag zur Pyrolyse eines Oxydationsproduktes der Chinovasäure

von *L. Ruzicka* und *O. Jeger*.

(10. XII. 47.)

Vor einigen Jahren wurde in unserem Laboratorium ein von *H. Schmitt* und *H. Wieland*²⁾ beschriebenes Oxydationsprodukt der Chinovasäure, das Dilacton-dicarbonsäure-anhydrid C₃₀H₄₀O₇, thermisch gespalten³⁾. Bei der Aufarbeitung der Pyrolysenprodukte liessen sich damals zwei isomere Dicarbonsäuren C₁₄H₂₀O₄ isolieren, die durch Erhitzen mit Acetanhydrid das gleiche Anhydrid C₁₄H₁₈O₃ lieferten. Bei verschiedenen mit der letzteren Verbindung durchgeführten Dehydrierungsoperationen erhielt man neben 1,2-Dimethyl-naphthalin, ein bei 165° schmelzendes aromatisches Anhydrid C₁₄H₁₀O₃, für welches auf Grund der von *L. Ruzicka* und *G. Anner* angeführten Überlegungen, die Konstitution eines 1,2-Dimethyl-naphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrids (I) wahrscheinlich war.

Wir haben nun die Verbindung I in Anlehnung an die von *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*⁴⁾ beschriebene Synthese des Naphthalin-1,2-dicarbonsäure-anhydrids hergestellt. Ausgehend von γ -(1,2-Di-

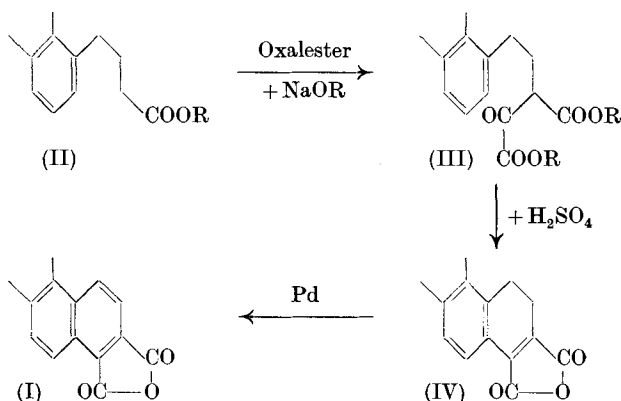
¹⁾ 120. Mitt. Helv. **30**, 2119 (1947).

²⁾ A. **542**, 266 (1939).

³⁾ *L. Ruzicka* und *G. Anner*, Helv. **26**, 129 (1943).

⁴⁾ Am. Soc. **57**, 1851 (1935).

methyl-phenyl-3)-buttersäure-ester (II)¹⁾ gewannen wir das Dimethylhomologe über Zwischenstufen, die im experimentellen Teil näher beschrieben und durch die nachfolgenden Formelbilder erläutert sind.



Das 1,2-Dimethyl-naphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrid schmilzt bei 249—250° und ist daher mit dem aus der Chinovasäure gewonnenen Anhydrid C₁₄H₁₀O₃ nicht identisch. Es folgt daraus, dass entweder die endständigen Ringe der Chinovasäure, die zum Anhydrid C₁₄H₁₀O₃ abgebaut werden, anders formuliert werden müssen als bisher angenommen wurde, oder aber, dass der Bildung dieses Anhydrids ein anderer als der angenommene Mechanismus zugrunde liegt.

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

Experimenteller Teil^{2) 3)}.

1,2-Dimethyl-7,8-dihydronaphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (IV).

Zu einer benzolischen Suspension von Natrium-äthylat, hergestellt aus 2,5 g Natrium und 10 cm³ absolutem Äthylalkohol, wird unter starkem Rühren ein Gemisch von 18 g γ -(1,2-Dimethyl-phenyl-3)-buttersäure-methylester⁴⁾ (II) und 19,5 g Oxalsäure-diäthylester in 50 cm³ absolutem Benzol langsam zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter ständigem Rühren 17 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, danach mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl — hauptsächlich der Oxalylester III — wird mit 200 cm³ konz. Schwefelsäure bei 20—25° versetzt und nach 2 Stunden auf Eis gegossen. Nach der Aufarbeitung erhält man aus Benzol Krystalle von IV, die konstant bei 234—235° schmelzen. Das im Hochvakuum sublimierte Analysenpräparat schmilzt bei 235°.

3,759 mg Subst. gaben 10,132 mg CO₂ und 1,769 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₂ O ₃	Ber. C 73,67	H 5,30%
	Gef. „ 73,56	„ 5,27%

¹⁾ L. Ruzicka und E. Mörgeli, *Helv.* **19**, 383 (1936).

²⁾ Mitbearbeitet von L. Scheller.

³⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ Hergestellt durch Veresterung der Säure (*Helv.* **19**, 383 (1936)) mit Diazomethan.

1,2-Dimethyl-naphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (I).

300 mg Dihydro-anhydrid (IV) werden mit 150 mg 10-proz. Palladium-Kohle gut verrieben und in einem offenen Gefäss während einer Stunde auf 290° erhitzt. Der Kolbeninhalt wird dann mehrmals mit siedendem Benzol extrahiert, die Lösung von mitgerissener Kohle abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingengt. Nach Erkalten scheiden sich 220 mg Krystalle von I ab, die nach 2-maligem Umlösen aus Benzol konstant bei 249° schmelzen und mit dem Ausgangsmaterial eine starke Schmelzpunkterniedrigung geben. Analysiert wurde ein im Hochvakuum sublimiertes Präparat.

3,810 mg Subst. gaben 10,361 mg CO₂ und 1,530 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₀ O ₃	Ber. C 74,33	H 4,46%
	Gef. „ 74,21	„ 4,49%

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

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

18. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(45. Mitteilung¹⁾).

Über die Gültigkeitsgrenze der *Bredt'schen* Regel bei
bicyclischen Verbindungen mit einem vielgliedrigen Ring

von V. Prelog, L. Ruzicka, P. Barman und L. Frenkiel.

(10. XII. 47.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir darauf hingewiesen, dass die α,β -ungesättigten Ketone, welche durch Behandlung von 1-(γ -Oxo-butyl)-cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern (II) mit Säuren oder Alkalien entstehen, verschiedene Konstitution besitzen, je nachdem ob das Ausgangsprodukt ein Cyclohexan- bzw. Cycloheptan-Derivat ist, oder ob es sich um die Verbindung mit einem 15-gliedrigen Ring handelt. Im ersten Falle besitzen die Reaktionsprodukte die Konstitution III, im letzteren entsteht die Verbindung IV.

Die Verbindungen III ($n = 6$ oder 7) reagieren leicht mit Carbonyl-Reagenzien, wie z. B. *Girard*-Reagens T oder Semicarbazid und geben bei der Oxydation mit Chromsäure nach *Kuhn-Roth* keine Essigsäure. Die Verbindung IV ($n = 15$) dagegen liefert nach *Kuhn-Roth* ungefähr 1 Mol Essigsäure und besitzt eine stark gehinderte Carbonyl-Gruppe, welche mit Carbonyl-Reagenzien unter üblichen Bedingungen nicht reagiert. Es ist also verhältnismässig leicht möglich, die Produkte der beiden Reaktionstypen zu unterscheiden.

Die Verbindungen mit der Konstitution IV sind unter anderem deshalb interessant, weil sie eine Doppelbindung besitzen, welche von

¹⁾ 44. Mitt. Helv. **30**, 1883 (1947).

²⁾ V. Prelog, M. M. Wirth und L. Ruzicka, Helv. **29**, 1425 (1946).