

d'argent par filtration, évapore à sec et cristallise dans l'alcool éthylique dilué. Cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 102° (corr.).

12,482 mgr. subst. ont donné 8,040 mgr. BaSO₄
C₁₀H₆ISO₃C₂H₅ Calculé S 8,86 Trouvé S 8,85%

L'éther méthylique a été obtenu, d'après la même méthode, au moyen d'iodure de méthyle; après cristallisation dans l'alcool méthylique dilué, il fond à 113° (corr.).

Nous renonçons à décrire la préparation du chlorure, de l'amide et de l'anilide, notre mode opératoire étant presque identique à celui de Cumming et Muir¹); d'après nos essais, les points de fusion (corr.) sont les suivants: chlorure 124,5°; amide 206,5°; anilide 136,5°.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de
l'Université.

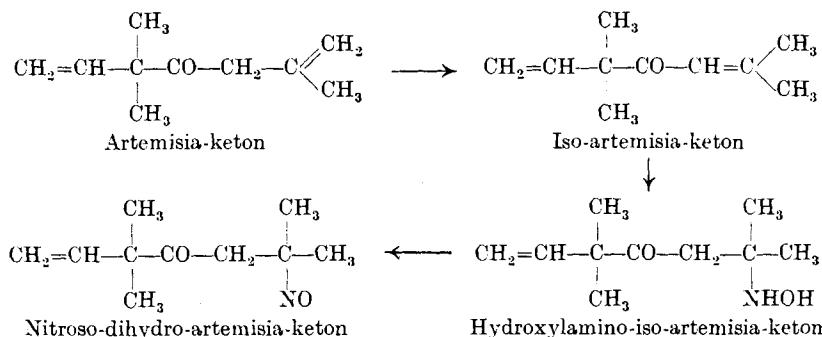
27. Notiz über das Artemisia-keton

von Y. Asahina und S. Takagi.

(2. II. 37.)

Vor einiger Zeit haben Ruzicka, Reichstein und Pulver²) dem von uns³) strukturell aufgeklärten Artemisia-keton eine biochemisch wichtige Bedeutung beigemessen. Sie zitieren unsere frühere Arbeit in dem Sinn, als ob wir die Konstitution des „zweiten Spaltstücks“ des Ketons unbewiesen gelassen hätten. Dies röhrt von einem mangelhaften Referate im Bericht von Schimmel & Co. 1921, S. 9 her. Ebensowenig wurde unsere Schlussfolgerung von Simonsen⁴) richtig zitiert. Um also späteren Missverständnissen vorzubeugen, möchte ich hier unsere damalige Beweisführung und die physikalischen Konstanten einiger Derivate kurz angeben.

Durch Oxydation des Artemisia-ketons mittels Permanganat erhielten wir die Dimethyl-malonsäure und durch Oxydation des Tetrahydroderivats mit Chromsäure die Dimethyl-äthyl-essigsäure, wodurch die Atomgruppierung der ersten Hälfte ermittelt wurde. Anderseits haben wir das Hydroxylamino-iso-artemisia-keton (Anlagerungsprodukt des Hydroxylamins an Iso-artemisia-keton) mit Quecksilberoxyd behandelt und eine Nitroso-Verbindung dargestellt, die in festem Zustand farblos ist, aber geschmolzen oder gelöst sich schön blau färbt. Da die echte Nitrosogruppe in einer aliphatischen Verbindung nur ein tertiäres Wasserstoffatom ersetzen kann, so nimmt die in β-Stellung zur Carbonylgruppe angelagerte Oxyaminogruppe die Verzweigungsstelle der zweiten Hälfte des Artemisia-ketons ein:



¹) l. c.

³) J. Pharm. Soc. Jap., 464, 837—846 (1920).

²) Helv. 19, 646 (1935).

⁴) The Terpenes, I., S. 90—91 (1931).

Im Artemisia-öl finden sich sowohl das Artemisia-keton als auch das Iso-artemisia-keton, denn bei der Einwirkung von Semicarbazid, auch in der Kälte, wird stets das Gemisch von Artemisia-keton-semicarbazon (weisse Blättchen vom Smp. 95—96°) und Semicarbazino-iso-artemisia-keton (farblose Blättchen vom Smp. 70—72°, wasserfrei Smp. 103—104°) gebildet.

Bei 3-stündigem Erwärmen mit 20-proz. Schwefelsäure wird das Semicarbazon zerlegt, wobei sich das regenerierte Artemisia-keton etwa zu 10% in Iso-artemisia-keton umlagert. Bei längerer Einwirkung der Säure wird das Artemisia-keton vollständig isomerisiert, denn das Produkt liefert bei erneutem Behandeln mit Semicarbazid ausschliesslich Semicarbazino-iso-artemisia-keton.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Semicarbazino-iso-artemisia-keton das in Wasser schwerlösliche Azid (hell-gelbe Blättchen vom Smp. 156°), welches zur quantitativen Bestimmung der Semicarbazino-Verbindung geeignet ist.

Das Hydroxylamino-iso-artemisia-keton wird durch einstündiges Erhitzen von Iso-artemisia-keton mit Hydroxylamin dargestellt. Es bildet farblose Nadeln vom Smp. 170° (aus Äther), ist löslich in Säuren, reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung sowie die *Fehling'sche* Lösung.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Chloroformlösung liefert das Hydroxylamino-iso-artemisia-keton das Nitroso-dihydro-artemisia-keton, welches farblose, vier-eckige Blättchen vom Smp. 64° bildet und sich in geschmolzenem oder gelöstem Zustand blau färbt.

Pharmazeutisches Institut der kaiserl. Universität Tokyo.

28. Bemerkung zur Notiz von *Y. Asahina* und *S. Takagi* über das Artemisia-keton

von L. Ruzicka.

(9. II. 37.)

Die Referate über die Arbeit von *Y. Asahina* und *S. Takagi* im Berichte *Schimmel* sowie bei *Simonsen* sind tatsächlich unvollständig, da in denselben die Nitrosoverbindung nicht erwähnt wurde. Die Bemerkung von *Simonsen* zur Konstitution von Artemisia-keton und Iso-artemisia-keton: „In view of the somewhat unusual structure given to these ketones a further study of their properties would appear desirable“ ist auch nach Bekanntmachung der blauen Färbung der Lösung der Nitrosoverbindung berechtigt, da diesem positiven Beitrag zum Nachweis der endständigen Isopropylgruppe ein mehr negativer gegenübersteht, indem es *Asahina* und *Takagi* nicht gelungen war, die Entstehung von Aceton als Oxydationsprodukt sicherzustellen. Die Farbenreaktion einer Nitrosoverbindung wird man daher kaum als endgültigen Beweis des Kohlenstoffgerüstes betrachten können. Wir hatten deshalb die Synthese des Tetrahydro-artemisia-ketons ausgeführt und begnügten uns, wegen der Bedeutung der völligen Sicherstellung, nicht mit Schmelzpunkt und Mischprobe, sondern zogen auch den Vergleich der *Debye-Scherrer-Diagramme* heran.

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