

106. Zur Kenntnis der Diterpene.

(54. Mitteilung¹⁾).

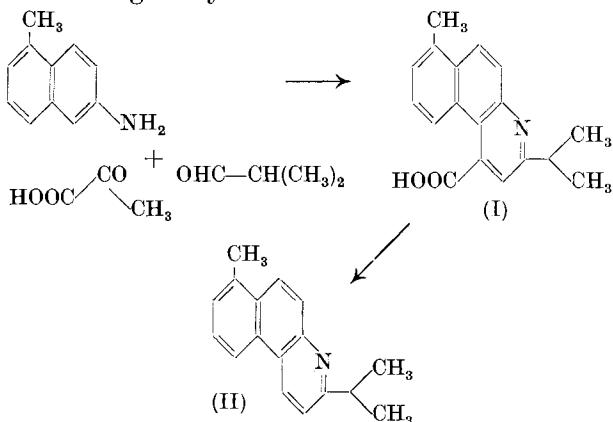
Synthese des 8-Aza-retens

von L. Ruzicka und L. Sternbach.

(30. VI. 42.)

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe²⁾ berichteten wir über die Umwandlung eines Abbauproduktes der Abietinsäure in ein Pyridin-Derivat, die Aza-dehydro-abietinsäure, und Dehydrierung der letztern zum 8-Aza-reten (II). Dieses Dehydrierungsprodukt ist für die Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure, insbesondere für die Ermittlung der Lage ihrer konjugierten Doppelbindungen, von grosser Wichtigkeit gewesen, sodass die synthetische Herstellung des 8-Aza-retens als letztes Glied einer exakten Beweisführung wünschenswert war.

Als recht einfachen Weg zu einer solchen Synthese wählten wir, in Analogie zur Atophansynthese nach der Methode von *Döbner* und *Giesecke*³⁾, die Kondensation des 1-Methyl-6-amino-napthalins mit Brenztraubensäure und Iso-butyrinaldehyd. Das rohe Kondensationsprodukt, das neben der 8-Aza-reten-5-carbonsäure (I) wohl auch das gleichfalls entstehende Tetrahydro-Derivat enthält, wurde über das Ammoniumsalz von der harzigen Verunreinigung abgetrennt und nachfolgend durch Erhitzen mit 10-proz. Palladiumkohle decarboxyliert und vollständig dehydriert.



Das so in übersichtlicher und eindeutiger Weise bereitete 8-Aza-reten (II) erwies sich mit dem, ausgehend von der Abietinsäure gewonnenen Präparat als identisch. Zur weiteren Bekräftigung der Beweisführung wurden auch noch die Pikrate verglichen.

¹⁾ 53. Mitt. Helv. **25**, 621 (1942). ²⁾ Helv. **24**, 504 (1941). ³⁾ A. **242**, 291 (1887).

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von C. Kauter.)

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben werden 400 mg Iso-butyrdehyd und 400 mg Brenztraubensäure in 30 cm³ Methanol gelöst und dazu tropfenweise eine Lösung von 700 mg 1-Methyl-6-amino-naphtalin in 20 cm³ Methanol zugegeben. Die Mischung erwärmt sich schwach und nach einigen Minuten beginnt sich das Kondensationsprodukt in kleinen gelben Flocken auszuscheiden. Es wird noch 4—5 Stunden am Rückfluss erhitzt, dann die Reaktionsmischung auf —10° abgekühlt, das ausgeschiedene Kondensationsprodukt abfiltriert und gründlich mit kaltem Methanol gewaschen. Zur Reinigung wird das so erhaltene Rohprodukt in konzentriertem Ammoniak gelöst, die Lösung durch Filtration von harzigen Beimengungen getrennt und nachher in offenem Gefäß kurz gekocht, wobei sich die Säure wieder in gelben Flocken ausscheidet. Nun werden 640 mg des auf obige Weise in zwei Operationen gewonnenen Kondensationsproduktes mit 500 mg 10-proz. Palladiumkohle während 3 Stunden auf 340° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther verdampft. Man erhält ein gelbes, rasch erstarrendes Öl, welches bei 0,1 mm und 140—150° Badtemperatur destilliert; Ausbeute ca. 220 mg. Das Destillat wird in Hexan gelöst und durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) filtriert und die Säule weiter mit Hexan nachgewaschen. Die ersten 50 mg des Eluats werden verworfen, die nachfolgenden 100 mg im Hochvakuum bei ca. 100° Blocktemperatur sechsmal sublimiert, wobei jeweils die leichter flüchtigen Anteile abgetrennt und die schwerer flüchtigen weiterverarbeitet wurden. Man erhielt so farblose Blättchen vom Smp. 114—115°. Sie zeigen mit dem durch Dehydrierung der Aza-dehydro-abietinsäure gewonnenen 8-Aza-reten vom Smp. 117,5—118,5° vermischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3,687 mg Subst. gaben 11,709 mg CO₂ und 2,379 mg H₂O
C₁₇H₁₇N Ber. C 86,76 H 7,28%
 Gef. „ 86,69 „ 7,22%

Pikrat. Das in üblicher Weise gewonnene Pikrat bildet aus Essigester Nadeln, die zwischen 190—196° je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung schmelzen. Es ist mit dem früher beschriebenen 8-Aza-reten-pikrat nach der Mischprobe identisch.

Die Analyse ist in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt worden.

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