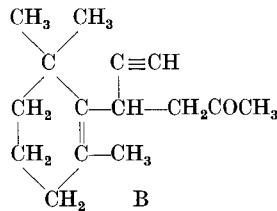
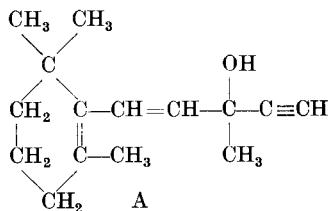


62. Anlagerung von Acetylen an β -Jonon

von P. Karrer und J. Benz.

(29. I. 48.)

Die Anlagerung von Acetylen an β -Jonon wurde früher von *Gould* und *Thompson*¹⁾, sowie von *Heilbron*, *Davies*, *Jones* und *Lowe*²⁾ untersucht. Die ersten arbeiteten in ätherischer Lösung und verwendeten Kalium-tert.-amylat als Kondensationsmittel. Das dabei entstandene Kondensationsprodukt soll sich aus den Verbindungen A und B zusammensetzen; demnach wäre Acetylen teilweise an der Carbonylgruppe, teilweise in 1,4-Stellung angelagert worden. Die Autoren erwähnen außerdem, dass die Acetylenanlagerung an β -Jonon unter Verwendung von NaNH_2 als Kondensationsmittel misslang.



Heilbron und Mitarbeiter verwendeten beim Umsatz NaNH_2 als Kondensationsmittel und Äther als Lösungsmittel. Sie sprachen das von ihnen gewonnene Reaktionsprodukt als den tertiären Alkohol A an, ohne allerdings die Verbindung näher zu charakterisieren.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen haben wir Acetylen auf β -Jonon in flüssigem Ammoniak, in welchem durch Eintragen von Natrium-Metall Natriumamid als Kondensationsmittel erzeugt worden war, einwirken lassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das im Hochvakuum destillierte Reaktionsprodukt einer Trennung mit *Girard*-Reagens³⁾ unterworfen, wobei erhebliche Mengen Ausgangsmaterial (β -Jonon) zurückgewonnen werden konnten. Da wir befürchteten, dass das in der Nichtketonfraktion vorhandene Reaktionsprodukt durch das Erwärmen mit der verdünnten Essigsäure bei der Abtrennung der Ketonfraktion nach *Girard* umgelagert werden könnte, haben wir die Trennung auch ohne Säurezusatz ausgeführt; es zeigte sich indessen, dass die Nichtketonfraktion in beiden Fällen identisch war. In einem Vorversuch hatten wir festgestellt, dass sich β -Jonon mit der *Girard*-Methode ohne Säurezusatz

¹⁾ Am. Soc. **57**, 340 (1935).

²⁾ Soc. **1935**, 585.

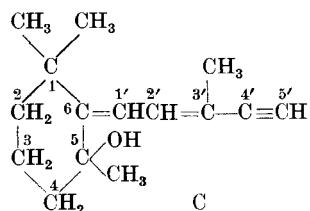
³⁾ *Girard*, Helv. **19**, 1095 (1936).

ebenso gut entfernen lässt wie unter Verwendung der Originalvorschrift, die mit Essigsäurezusatz arbeitet.

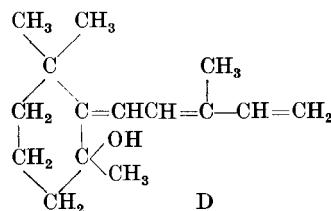
Die bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Ketonfraktion bestand aus reinem β -Jonon; das Keton B fehlte und ist somit unter den von uns eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht gebildet worden.

Aus der Nichtketonfraktion haben wir einen Alkohol $C_{15}H_{22}O$ isoliert, der folgende Eigenschaften besaß: viscoses Öl, das im Kugelrohr unter 0,02 mm Druck bei 85—92° Luftbadtemperatur überging. Absorptionsmaximum in Äthanol bei 306 m μ (vgl. Absorptionspektrum). In einer Antimontrichloridlösung in Chloroform erzeugt die Verbindung eine tief violettblaue Färbung; im Spektroskop erkennt man eine breite Bande mit Max. bei ca. 502 m μ . — Der Alkohol liefert in Methanolösung bei der Einwirkung methanolisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung ein Silbersalz, woraus hervorgeht, dass er die Acetylengruppierung enthält. Die Zerewitinoff-bestimmung ergab wenig mehr als ein aktives H-Atom. Beim Abbau des Alkohols bzw. seines Dihydroderivates D mit Ozon wurde keine Geronsäure erhalten; katalytische Hydrierung führte zur Aufnahme von etwas über 4 Mol. H_2 .

Mehrere Eigenschaften unseres Reaktionsproduktes schliessen für dieses die Formel A aus. Eine Verbindung der Konstitution A lässt im Spektrum ein Absorptionsmaximum bei ca. 220 m μ erwarten und müsste sich durch Ozon zu Geronsäure abbauen lassen. Im Gegensatz hierzu liegt das Absorptionsmaximum des aus β -Jonon und Acetylen gewonnenen Alkohols bei 306 m μ und die Verbindung — bzw. ihr Dihydroderivat D — liefert beim Ozon-Abbau keine Geronsäure. Wir können diese Eigenschaften nur mit Formel C in Übereinstimmung bringen; der Alkohol muss sich aus dem primären Reaktionsprodukt A durch Wanderung des Hydroxyls an C-Atom 5 des Jononringes gebildet haben. Sein langwelliges Absorptionsspektrum und das Fehlen von Geronsäure unter den mit Ozon entstandenen Abbauprodukten steht mit dieser Formulierung in Übereinstimmung.



1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-penten-(2')-in-(4')-yilden]-cyclo-hexan



1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-pentadien-(2',4')-yilden]-cyclo-hexan.

Einzig das Ergebnis der *Zerewitinoff*-Bestimmung, die nur ein aktives H-Atom anzeigt, ist auf Grund der Formel C nicht leicht verständlich. Es zeigte sich indessen, dass sich beim partiell reduzierten Alkohol C, dem Alkohol D, mit der *Zerewitinoff*-Bestimmung auch ein aktives H-Atom nachweisen liess.

Experimenteller Teil.

a) Umsatz von Acetylen mit β -Ionon.

Als Reaktionsgefäß verwendete man einen 750 cm³ Dreihalskolben, dessen mittlerer Hals mit einem kräftigen Rührer (mit Quecksilberschluss) versehen war. Ein anderer Hals trug das Gaseinleitungsrohr, das bis fast auf den Boden des Kolbens reichte, sowie das Gasableitungsrohr, auf das ein mit Natronkalk gefülltes Chlorcalciumrohr aufgesetzt war. Der dritte Kolbenhals trug einen Tropftrichter. Der Kolben stand während der Dauer der Reaktion in einem Kohlensäure-Aceton-Bad, dessen Temperatur auf -40° gehalten wurde.

In den trockenen Kolben brachte man 150—200 cm³ flüssiges Ammoniak, durch das man einen kräftigen Strom von gereinigtem und getrocknetem Acetylen leitete. Unter starkem Rühren wurden hierauf 9,0 g (= 0,39 Mol.) Natrium in kleinen Würfeln nach und nach eingetragen und so lange gerührt, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden war. Nachdem man eine weitere Stunde Acetylen durchgeleitet hatte, wurde innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 15,0 g (= 0,77 Mol.) gereinigtem β -Ionon in 40 cm³ absolutem Äther zugetropft, unter kräftigem Röhren während weiteren sieben Stunden Acetylen durchgeleitet, hierauf der Kolben aus der Kältemischung genommen und zwecks Verdunstung des Ammoniaks über Nacht im Freien gelassen. Das rotbraune Reaktionsprodukt goss man nun vorsichtig auf Eis, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahierte mit Äther, wusch die Ätherauszüge mit verdünnter Schwefelsäure und trocknete sie mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt durch Destillation im Hochvakuum (0,02 mm) von den Harzen befreit. Die Substanz destillierte in der Kugelröhre bei der Luftbadtemperatur 75—115°.

b) Abtrennung der Ketonanteile durch *Girard*-Reagens.

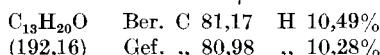
a) Trennung mit Säurezusatz.

Das destillierte Rohprodukt (11,0 g) wurde in 150 cm³ absolutem Äthanol und 15,0 g Eisesig gelöst und nach Zugabe von 15,0 g *Girard*-Reagens P das Reaktionsgemisch während einer Stunde am Rückfluss gekocht. Hierauf goss man die erkaltete Flüssigkeit in 1200 cm³ Eiswasser, das 9,0 g NaOH enthielt, extrahierte zwecks Entfernung der Nichtketonfraktion zweimal mit Äther und gewann aus der wässrigen Schicht nach der in üblicher Weise durchgeführten Hydrolyse die Ketonfraktion. Die Nichtketonfraktion wurde einer zweiten Trennung mit *Girard*-Reagens unterworfen.

Ausbeuten: 6,0 g Nichtketonfraktion und 4,6 g Ketonfraktion.

Nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum erhielten wir 5,3 g analysenreine Nichtketonfraktion, die in der Kugelröhre unter 0,02 mm Druck zwischen 85—92° Luftbadtemperatur überging.

Die Destillation der vereinigten Ketonfraktionen verlief ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die Substanz destillierte in der Kugelröhre bei 0,02 mm Druck zwischen 75—85° Luftbadtemperatur und erwies sich als β -Ionon.



Absorptionsspektrum: Absorptionsmaximum bei 294 m μ . (β -Ionon 294 m μ .)

Semicarbazon: Smp. 145° (nach mehrmaliger Krystallisation). (β -Iononsemicarbazon 146°.)

b) Trennung ohne Säurezusatz:

Ein Teil des destillierten, rohen Kondensationsproduktes wurde in analoger Weise, wie unter a) beschrieben, der Trennung mit *Girard*-Reagens unterworfen, wobei aber der Zusatz von Eisessig unterblieb. Das Eiswasser enthielt dementsprechend keine Natronlauge. Die Menge der abgetrennten Ketonfraktion war praktisch dieselbe wie jene, die bei der Trennung mit Säurezusatz erhalten worden war. (Vgl. unter a.)

Die Spektren der beiden Nichtketonfraktionen, welche mittels der beiden Trennungsmethoden gewonnen waren, erwiesen sich identisch.

c) Die Nichtketonfraktion. Alkohol C:

Der Alkohol dunkelt in Berührung mit Luft bald nach und muss daher im Hochvakuum aufbewahrt werden.

$C_{15}H_{22}O$	Ber. C 82,55	H 10,16	1 aktiv. H-Atom	0,462%
(218,17)	Gef. ,, 82,17	,, 10,24	aktiver Wasserstoff	0,391% (in d. Kälte) 0,485% (in d. Wärme)

Absorptionsspektrum in Äthanol: Maximum bei $306 \text{ m}\mu$; $\epsilon_{\max} = 14000$ (vgl. Fig. 1).

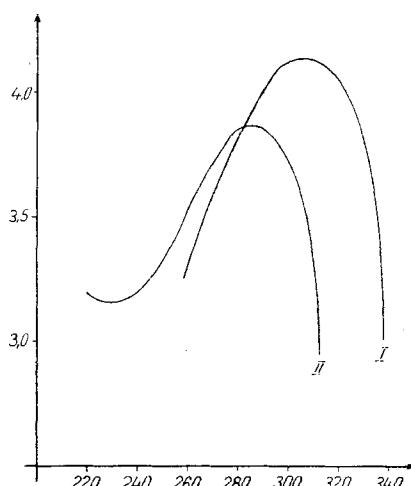


Fig. 1.

Kurve I: 1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-penten-(2')-in-(4')-yliden]-cyclohexan (in Aethanol).

Kurve II: 1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-pentadien-(2',4')-yliden]-cyclohexan (in Aethanol).

Carr-Price-Reaktion: Eine Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform nimmt beim Zusatz des Alkohols C eine tief blauviolette Färbung an. Im Spektroskop erkennt man eine breite Bande mit Schwerpunkt $502 \text{ m}\mu$.

Silbersalz: Wenn man zur methylalkoholischen Lösung des Alkohols C eine methylalkoholische, ammoniakalische Silbernitratlösung zufügt, so bildet sich ein flockiger, gelber Niederschlag.

Es wurde versucht, die Acetylenverbindung über dieses Silbersalz zu reinigen. Wir filtrierten den Niederschlag ab und wuschen ihn mit verdünntem Alkohol und hierauf mit reinem Alkohol, suspendierten ihn in Äther und zerlegten ihn durch Zugabe verdünnter Salzsäure, wobei das Reaktionsgemisch stark geschüttelt werden musste. Aus der Äther-

schicht liess sich der Alkohol C dann unverändert zurückgewinnen; allerdings betrug die Ausbeute nur ca. 20%, da sich durch die Überführung in das Silbersalz viele harzige Nebenprodukte bildeten.

Der aus dem Silbersalz regenerierte Alkohol C ergab bei der *Zerewitinooff*-Bestimmung Werte, die auch nur einem aktiven H-Atom entsprachen.

Gef. 0,58% akt. H (nach Erwärmen), Ber. für 1 akt. H-Atom 0,462%.

Bestimmung der Hydrierungszahl; mit Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (0,7% Pd) nahm der Alkohol C in Äthanol 2,50 bzw. 2,58 Mol. Wasserstoff auf.

Mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig betrug die Wasserstoffsaufnahme in zwei Versuchen 4,48 bzw. 4,50 Mol.

d) Partielle Hydrierung des Alkohols C zum Alkohol D:

Den zu der Reduktion verwendeten Palladium-Katalysator stellten wir in folgender Weise her¹⁾: Eine Suspension von frisch gefälltem Calciumcarbonat in Wasser wurde mit einer Palladiumchlorürösung versetzt, wobei sich Palladiumhydroxyd auf dem Calciumcarbonat niederschlägt. Nach dem Abnutschen und Waschen mit Wasser wurde der Katalysator über Phosphorpentooxyd getrocknet. Palladiumgehalt 0,7%.

Wir haben 3,49 g Alkohol C in 50 cm³ absolutem Alkohol mit Wasserstoff und 0,2 g Palladium-Calcium-Katalysator unter gewöhnlichem Druck bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 20 Minuten war 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen (417 cm³, 15°, 703 mm). Die Hydrierung wurde sofort unterbrochen und das partiell reduzierte Produkt, der Alkohol D, durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Er destillierte im Kugelrohr unter 0,02 mm Druck bei 80—90° Luftbadtemperatur. Ausbeute 3,2 g.

$C_{15}H_{24}O$ Ber. C 81,82 H 10,98 1 aktiv. H-Atom 0,456%
(220,19) Gef. „, 81,70 „, 11,23 aktiv. Wasserstoff 0,445% (nach Erwärmen).

Absorptionsspektrum $\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} 7600$ (vgl. Figur 1).

Die Substanz gab mit ammoniakalischer Silbernitratlösung — im Gegensatz zum Acetylenalkohol C — kein Silbersalz, dagegen zeigten manche Präparate von Alkohol D noch die blauviolette *Carr-Price*-Reaktion des Alkohols C, ein Zeichen, dass sie noch geringe Mengen der letztgenannten Verbindung enthielten.

Abbau durch Ozon. Durch eine gekühlte Lösung von 700 mg des Alkohols D in 15 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurde Ozon-Sauerstoff-Gemisch geleitet. Nach ca. zwei Stunden war das gebildete Ozonid ausgefallen. Es wurde durch Zugabe von 15 cm³ Eisessig in Lösung gebracht, hierauf während weiteren 6 Stunden Ozon durch die Flüssigkeit geleitet, der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit 100 cm³ Wasser während einer Stunde gekocht. Nachher hat man das Lösungsmittel im Vakuum bis fast zur Trockene abdestilliert und zur Entfernung der letzten Reste Essigsäure 50 cm³ Wasser zugesetzt und nochmals verdampft. Den ölichen Rückstand extrahierte man mit viel Äther und schüttelte die Ätherlösung mit einigen cm³ konzentriertem Natriumhydrogencarbonat aus. Die Bicarbonatlösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert, mit viel Äther ausgezogen und der Äther verdunstet. Den ölichen Rückstand nahm man in 10 cm³ Wasser auf und setzte 1,0 g Semicarbazidhydrochlorid und 1,0 g Natriumacetat in 3 cm³ Wasser hinzu. Beim Aufbewahren dieses Reaktionsgemisches bei 0° schied sich kein Geronsäuresemicarbazone aus.

Unter genau denselben Reaktionsbedingungen wurden aus 700 mg β -Jeton 230 mg rohes Geronsäuresemicarbazone erhalten.

Versuche zur Abspaltung von Wasser aus Alkohol D:

a) Mit Phenylisocyanat²⁾. 1,1 g des partiell hydrierten Alkohols D wurden mit 0,9 g Phenylisocyanat zwei Stunden auf 115° erwärmt, wobei starke Verharzung eintrat.

¹⁾ Busch und Stöve, B. 49, 1064 (1916).

²⁾ Vgl. dazu Helv. 15, 888 (1932); 29, 708 (1946).

Nach dem Erkalten hat man das Reaktionsprodukt mit 40 cm³ Petroläther verdünnt, eine Stunde stehen gelassen, die Lösung filtriert, mit 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge und hierauf mit 5-proz. Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde im Kugelrohr destilliert. Das unter 0,03 mm Druck bei 65—72° übergehende Öl gab folgende Analysenwerte:

C ₁₅ H ₂₄ O	Ber. C 81,82	H 10,98%
C ₁₅ H ₂₂	Ber. C 89,03	H 10,97%
(202,17)	Gef. „, 86,50	„, 11,46%

Wasserabspaltung war somit nur teilweise erfolgt.

b) Mit Oxalsäure: 650 mg des Alkohols D wurden mit 1,0 g frisch entwässerter Oxalsäure drei Stunden auf 90—100° erwärmt; hierauf setzte man weitere 0,6 g Oxalsäure zu und erhitzte zwei Stunden weiter. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde eine im Kugelrohr bei 0,03 mm zwischen 70—75° (Luftbadtemperatur) übergehende Flüssigkeit erhalten, deren Analyse erkennen liess, dass auch in diesem Fall kein reiner Kohlenwasserstoff vorlag:

C ₁₅ H ₂₂	Ber. C 89,03	H 10,97%
	Gef. „, 86,68	„, 11,29%

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Acetylen auf β -Ionon in flüssigem Ammoniak wird ein Alkohol erhalten, welcher nach seinen Eigenschaften das 1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-penten-(2')-in-(4')-yliden]-cyclo-hexan (Formel C) zu sein scheint. Die partielle Reduktion dieser Acetylenverbindung führt zum entsprechenden Äthylenderivat (1,1,5-Trimethyl-5-oxy-6-[3'-methyl-pentadien-(2',4')-yliden]-cyclo-hexan).

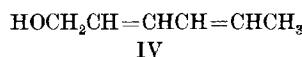
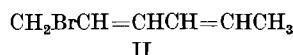
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

63. Über Bromierungsprodukte des Diallyls III¹⁾²⁾

von P. Karrer und P. Schneider.

(29. I. 48.)

Aus Diallyl wurde mittels Bromsuccinimid kürzlich¹⁾ eine Monobromverbindung hergestellt, für welche die Formeln I und II^{1),2)} in Betracht kamen. Auch die Konstitution des aus dem Bromid mit Silberacetat erhaltenen Alkohols bzw. seines Essigsäureesters war noch offen, indem für diesen die Formeln III oder IV in Frage standen.



¹⁾ P. Karrer und W. Ringli, Helv. **30**, 863 (1947).

²⁾ P. Karrer und W. Ringli, Helv. **30**, 1771 (1947).