

öfterem Umlösen aus Wasser und Äther-Petroläther und nach sorgfältig ausgeführten Hochvakuumsublimationen bei 110° und 0,01 mm auf 141—143° stieg, wobei aber eine geringe Trübung der Schmelze erst bei höherer Temperatur verschwand. Die feinen Nadelchen gaben in wässriger Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine intensive rotviolette Farbe und mit konz. Salpetersäure die folgende charakteristische Farbreaktion: Zuerst trat unter Lösung eine schwach grünliche Färbung ein. Nach etwa 1 Minute schlug die Farbe über Oliv in ein intensives reines Blau um, um dann über Violett → Braunrot in ein intensives Rotorange überzugehen.

$C_9H_{10}O_4$ (182,17) Ber. OCH₃ 17,04% Gef. OCH₃ 16,93%

Nach den Angaben von *A. Sonn* und *W. Bülow*¹⁾ stellten wir uns 4-Methoxy-2,6-dioxy-acetophenon dar, welches nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Äther-Petroläther schliesslich bei 140—141° schmolz. Der Stoff gab mit Eisen(III)-chlorid und mit konz. Salpetersäure die gleichen, am Abbauprodukt aus Eugenin beobachteten Farbreaktionen. Die Identität beider Stoffe wurde durch eine Mischprobe, die bei 140—141,5° schmolz, bestätigt.

Synthese von Eugenin.

Wir liessen eine Lösung von 260 mg 2-Methyl-5,7-dioxychromon in wenig Methanol mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanlösung 48 Stunden im Kälteschrank stehen. Die ätherische Lösung wurde dann erschöpfend mit 4-proz. wässriger Kalilauge ausgeschüttelt, filtriert und angesäuert. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden im Hochvakuum überdestilliert und mehrmals aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 210 mg. Der Schmelzpunkt lag bei 118—119°. Im Gemisch mit natürlichem Eugenin lag der Schmelzpunkt bei 118—119°. Auch in der Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid liess sich gegenüber dem Naturstoff kein Unterschied feststellen.

Zusammenfassung.

Eugenin, ein Inhaltsstoff aus wild wachsenden Gewürznelken, besitzt die Konstitution des 2-Methyl-5-oxy-7-methoxychromons. Dieses einfache, natürliche Chromon lässt sich durch partielle Methylierung von 2-Methyl-5,7-dioxychromon auch synthetisch gewinnen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

213. Eine neue Synthese des Desmethylaxerophptens

von P. Karrer und J. Benz.

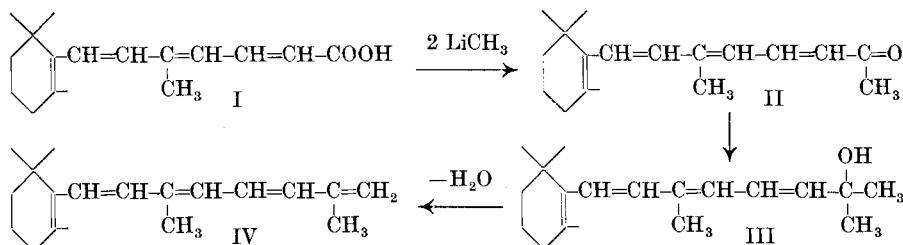
(24. VIII. 48.)

Van Dorp und *Arens*²⁾ haben durch Umsetzung von krystallisierter β -Jonylidencrotonsäure (I) mit zwei Mol. Methylolithium das Keton II dargestellt. Behandelt man dieselbe Säure mit der 8- bis 10-molaren Menge Lithiummethyl, so erhält man neben wenig Keton II direkt das Carbinol III. (Dimethyl-[4-methyl-6-(1',1',5'-trimethylcyclohexen-(5')-yl-(6')-hexatrienyl-1]-carbinol.) Dieses spaltet bereits

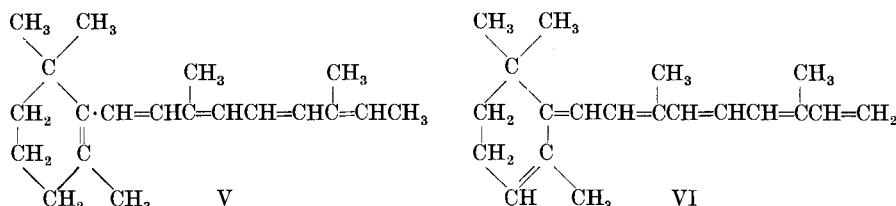
¹⁾ B. 58, 1691 (1925); zur Konstitution vgl. *A. Sonn*, B. 61, 2300 (1928); *J. Shinoda* und *S. Sato*, C. 1928 II, 49.

²⁾ R. 65, 340 (1946).

während seiner Aufarbeitung teilweise Wasser ab und geht dabei in Desmethylaxerophthen (IV) über, das vor kurzem erstmals von *Shantz*¹⁾ auf einem anderen Weg erhalten wurde. Das von *Shantz* beschriebene Präparat stimmt in seinen Eigenschaften (Spektrum, *Carr-Price*-Reaktion) mit dem von uns synthetisierten Desmethylaxerophthen praktisch völlig überein; ebenso zeigt das Desmethylaxerophthen weitgehende Ähnlichkeit mit dem von uns beschriebenen Axerophthen²⁾. Die Überführung von Carbonsäuren in tert. Carbinole durch die Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen ist zuerst von *Gilmann* und *van Ess*³⁾ ausgeführt worden.



Der dem Vitamin A (Axerophthol) zugrunde liegende Kohlenwasserstoff (V), den wir kürzlich beschrieben haben, ist von uns „Aixerophthen“ genannt worden. *P. Meunier*⁴⁾ machte daraufhin aufmerksam, dass dieser Name von ihm schon früher zur Bezeichnung des Kohlenwasserstoffs VI benutzt worden ist, der meistens als „Anhydrovitamin A“ in der Literatur aufgeführt wird⁵⁾.



Da indessen der Ausdruck „Aixerophthen“ sachlich für den Kohlenwasserstoff V gerechtfertigt ist und es zweckmäßig erscheint, für diesen, dem Vitamin A zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff eine einfache Nomenklatur als Grundlage zu haben, soll der Name „Aixerophthen“ im freundlichen Einverständnis mit Herrn *P. Meunier* zukünftig für den Kohlenwasserstoff V (mit 5 konjugierten Doppelbindungen) reserviert werden.

In einer Mitteilung von *P. Meunier*⁶⁾ findet sich die Ansicht vertreten, der Carotinoidfarbstoff, dessen Bildung der eine von uns mit *R. Schwyzer*⁷⁾ bei der Einwirkung von Toluolsulfonsäurechlorid auf das Kaliumsalz des Vitamins A beobachtete, sei nicht, wie wir es für wahrscheinlich ansahen, β -Carotin, sondern Di-axerophtholäther (Di-Vitamin A-äther). Dieser Auffassung können wir nicht beipflichten. Das Absorptionsspektrum

¹⁾ Am. Soc. **68**, 2553 (1946).

²⁾ *P. Karrer* und *J. Benz*, Helv. **31**, 1048 (1948).

³⁾ Am. Soc. **55**, 1258 (1933).

⁴⁾ C. r. **227**, 206 (1948).

⁵⁾ *E. A. Shantz*, *J. D. Cawley* und *N. D. Embree*, Am. Soc. **65**, 901 (1943).

⁶⁾ C. r. **227**, 206 (1948).

⁷⁾ *P. Karrer* und *R. Schwyzer*, Helv. **31**, 1055 (1948).

eines Di-axerophtoläthers dürfte nicht viel längerwellig sein als dasjenige des Axerophptols selbst, da durch die Ätherbildung die Konjugation von Doppelbindungen nicht verlängert wird. Das von uns beobachtete Carotinoid mit den Absorptionsbanden des β -Carotins absorbiert dagegen etwa 150 m μ längerwellig als Vitamin A.

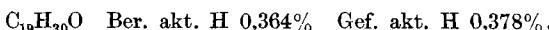
Experimenteller Teil.

Darstellung einer ätherischen Lösung von Lithiummethyl¹⁾.

In einem 500 cm³-Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gas-einleitungsrohr versehen ist, wird die Luft durch trockenen Stickstoff verdrängt. Sodann werden 4,6 g Lithium und 100 cm³ absoluter Äther in den Kolben gegeben. Durch den Tropftrichter lässt man nun eine Lösung von 55 g getrocknetem und frisch destilliertem Methyljodid in 100 cm³ absolutem Äther so rasch zulaufen, dass der Äther immer gerade siedet. Falls die Reaktion nicht sofort beginnt, wird sie durch kurzes Erwärmen eingeleitet. Nachdem alles Jodid zugegeben ist, röhrt man noch eine weitere Stunde. Die Lösung wird hierauf mit 200 cm³ absolutem Äther verdünnt und mit Stickstoff über Glaswatte in einen kalibrierten Tropftrichter gepresst, der vorher mit trockenem Stickstoff gefüllt worden war. Den Totalbetrag an Lithiummethyl ermittelt man in der üblichen Weise durch Messung des Totalvolumens der Lösung und des Lithiummethylgehaltes von 2 cm³ dieser Lösung²⁾. Die Ausbeute an Lithiummethyl beträgt ca. 80%.

Umsatz der β -Jonylidencrotonsäure mit Lithiummethyl.

Als Reaktionsgefäß dient ein 750-cm³-Dreihalskolben, der ebenfalls mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr ausgerüstet ist; ein Hals trägt außerdem den kalibrierten Tropftrichter mit der Methylolithiumlösung. Nachdem die Luft im Kolben durch Stickstoff verdrängt worden ist, füllt man eine Lösung von 5,0 g krystallisierter β -Jonylidencrotonsäure (Smp. 156°³⁾) in 200 cm³ absolutem Äther ein. Nun lässt man unter Rühren aus dem Vorratsgefäß 100 cm³ der ätherischen Lithiummethyllösung zufließen, die ca. 4,4 g Lithiummethyl enthalten. Dabei stellt man ein schwaches Erwärmen der Lösung fest. Nachdem alles zugeflossen ist, wird das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man es vorsichtig auf Eiswasser, wäscht die ätherische Lösung neutral und trocknet sie über entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 4,9 g gelbes, viskoses Öl zurück. Die Zerevitinoff-Bestimmung zeigt, dass es grösstenteils aus dem Carbinol III besteht:



Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird das Rohprodukt in 80 cm³ absolutem Äthanol gelöst, dem man 8,0 g Eisessig und 5,0 g Girard-Reagens P⁴⁾ zufügt. Die Lösung wird während einer Stunde am Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten in 600 cm³ Eiswasser gegossen, in welchem 4,8 g Natronlauge gelöst sind. Nun extrahiert man mehrmals mit Äther und arbeitet die vereinigten Ätherauszüge in der üblichen Weise auf. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 3,4 g Nichtketonfraktion.

Die wässrige Lösung versetzt man mit 60 cm³ konzentrierter Salzsäure und lässt eine Stunde stehen. Durch Ausäthern und Aufarbeiten der Ätherauszüge lassen sich 1,2 g Ketonfraktion gewinnen, die mit Antimontrichlorid-Chloroform-Lösung die für das Keton II charakteristische weinrote Färbung ergibt.

Die Nichtketonfraktion wird durch mehrmalige Destillation im Hochvakuum (Sdp. 0,02 135—145°, Luftbadtemperatur) von den Harzen befreit. Das Destillat besteht aus 2,9 g gelbem, zähflüssigem Öl.

¹⁾ Gilman und Mitarbeiter, Am. Soc. **55**, 1252 (1933).

²⁾ P. Karrer und J. Benz, Helv. **31**, 1048 (1948).

³⁾ P. Karrer, E. Jucker und E. Schick, Helv. **29**, 704 (1946).

⁴⁾ Girard und Sandulesco, Helv. **19**, 1095 (1936).

$C_{19}H_{30}O$ Ber. C 83,15 H 10,52%

$C_{19}H_{28}$ „ „ 88,99 „ 11,01%

Gef. „ 86,78 „ 11,16%

$C_{19}H_{30}O$ Ber. akt. H 0,364 Gef. akt. H 0,097% (in der Kälte)
„ „ „ 0,134% (in der Wärme)

Das Carbinol III ist somit grösstenteils entwässert worden.

Desmethylaxerophthen (Formel IV).

Um den Kohlenwasserstoff vom Carbinol zu trennen, wird das Öl in wenig tief-siedendem Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert (Durchmesser der Adsorptionsschicht 3 cm, Höhe 55 cm). Nach der Entwicklung des Chromatogramms mit Petroläther erhält man zwei Schichten:

1. Die obere, stark haftende, ist rotbraun und besitzt eine Länge von ca. 5 cm; sie wurde nicht weiter untersucht.

2. In der unteren Hälfte der Säule ist eine nur schwach gelb gefärbte, ca. 30 cm lange Zone ausgebildet. Wir haben sie mit Petroläther-Äthanol-Gemisch 10:1 eluiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieben 2,0 g gelbes, viskoses Öl zurück, das im Hochvakuum fast rückstandsfrei überging ($Kp_{0,02}$ 135–145°, Luftbadtemperatur) und aus dem Kohlenwasserstoff IV, dem Desmethylaxerophthen bestand.

$C_{19}H_{28}$ Ber. C 88,99 H 11,01%

Gef. „ 88,12 „ 11,22%

Carr-Price-Reaktion: Mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform gibt Desmethylaxerophthen eine violettblaue Färbung, welche im Spektroskop die auch für Axerophthen charakteristische starke und breite Bande mit Schwerpunkt bei ca. $577 m\mu$ erkennen lässt.

Die Spektren von Desmethylaxerophthen und Axerophthen in Äthanol zeigen in ihrem Verlauf weitgehende Ähnlichkeit, doch sind die Extinktionen des Desmethylaxerophthens etwas höher (vgl. Fig. 1):

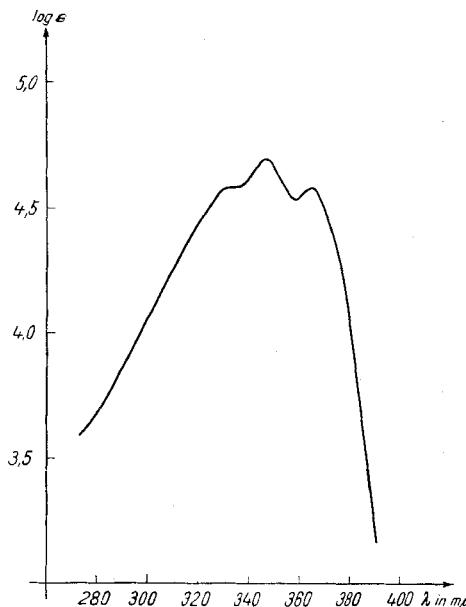


Fig. 1.

Spektrum des Desmethylaxerophthens in Äthanol.

$\lambda_{\text{max}} = 332 \text{ m}\mu$	$\epsilon_{\text{max}} = 38000$
„ = 346 m μ	„ = 49300
„ = 364 m μ	„ = 28100

Shantz¹⁾ gibt für das von ihm dargestellte Desmethylaxerophthen Maxima bei 332, 348 und 367 m μ und für das höchste Maximum bei 348 m μ eine Extinktion $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ von 1800 an, was einer molaren Extinktion von 46150 entspricht.

Bestimmung der Hydrierungszahl.

Ein fünf Tage altes Präparat nahm während einer Halbmikrohydrierung 4,68 Mol. Wasserstoff auf (Lösungsmittel war Eisessig; Pt-Katalysator).

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung eines Überschusses von Methylolithium auf 4-Methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäure-(1) wurde ein Carbinol erhalten, welches sich durch Wasserabspaltung in Desmethylaxerophthen überführen liess.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

214. (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexen-(1), (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexan, D-Divinylglykol und D-3,4-Dioxy-hexan

von P. Karrer und P. C. Davis.

(24. VIII. 48).

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde eine Literaturübersicht über bekannte Beispiele von Umsetzungen von Tosylestern mit zwei benachbarten Toluolsulfonsäure-estergruppen mit Natriumjodid gegeben. Diese Reaktionen führen unter Eliminierung der beiden Tosylreste als toluolsulfonsaures Natrium zu ungesättigten Verbindungen. In der Reihe der Polyalkohole haben auf diesem Wege Hann, Ness und Hudson³⁾ aus 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-dibenzyliden-D-sorbit das 1,2,3,4-Dibenzyliden-D-sorbitolen erhalten.

Wir haben solche Reaktionen verwendet, um D-Mannit zu einem Tetraoxy-hexen und einem Dioxy-hexadien bekannter Struktur und Konfiguration abzubauen.

Aus 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-diaceton-D-mannit⁴⁾ (I) erhielten wir durch Umsatz mit Natriumjodid in Aceton unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetonreste (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexen-(1) (II). Es scheint uns zweckmäßig, die Konfiguration solcher Polyalkohole

¹⁾ Am. Soc. **68**, 2553 (1946).

²⁾ P. Karrer, E. Schick und R. Schwyzer, Helv. **31**, 784 (1948).

³⁾ Am. Soc. **66**, 73 (1944).

⁴⁾ Tipson und Cretcher, J. Org. Chem. **8**, 95 (1943).