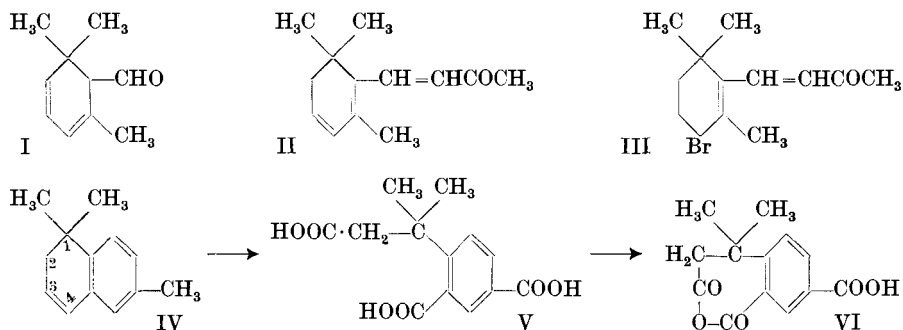


273. Dehydrierungen von β - (und α)-Jonon mittels Bromsuccinimid

von P. Karrer und P. Ochsner.

(19. X. 48.)

Durch Bromierung von β -Cyclocitral und α -Cyclocitral mittels Bromsuccinimid und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung durch Collidin erhielten wir vor einiger Zeit¹⁾ den 2,2,6-Trimethyl-cyclohexadien-(3,5)-aldehyd (I).



Wir haben nunmehr auch die Einwirkung von Bromsuccinimid auf β -Jonon untersucht. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von H. B. Henbest²⁾ kann sich hierbei Dehydro- β -ionon (II) bilden. Die Reaktionsbedingungen, unter denen diese Substanz erhalten wurde, sind noch nicht veröffentlicht. Unter den Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, entstehen andere Verbindungen, worüber wir im folgenden kurz berichten.

Die Einwirkung von 2 Mol Bromsuccinimid auf β -Jonon führt zu sehr unbeständigen, leicht zersetzlichen Bromderivaten, die wir nicht reinigen konnten und deren Konstitution daher unbekannt ist. Möglicherweise besitzt das erste Bromierungsprodukt Formel III. Lässt man nun auf diese rohen Bromierungsprodukte Diäthylanilin in der Hitze einwirken, so erhält man ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs und eines Ketons, die sich über die Girard-Verbindung trennen lassen.

Der Kohlenwasserstoff ist das Δ^3 -Dehydro-ionon (IV). Es hat sich offenbar aus dem Bromid III durch Abspaltung von HBr und H_2O gebildet. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs wird bewiesen durch den oxydativen Abbau, der zur β -(2,4-Dicarboxyphenyl)-isovaleriansäure (V) führte, deren Anhydrid VI ebenfalls

¹⁾ P. Karrer und P. Ochsner, Helv. 30, 2092 (1948).

²⁾ Nature 161, 481 (1948).

hergestellt wurde; Verbindung V ist identisch mit der von *Bogert* und *Fourman*¹⁾ aus *Jonen* durch oxydativen Abbau gewonnenen β -(2,4-Dicarboxyphenyl)-isovaleriansäure. Präparate, die wir aus *Jonen* und Δ^3 -Dehydro-ionen darstellten, zeigten im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression.

Das Absorptionsspektrum des Δ^3 -Dehydro-ionens steht mit dessen Formel in Übereinstimmung. Die Verbindung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 265 $m\mu$ ($\epsilon = 9,6 \cdot 10^3$) (Fig. 1), ähnlich wie

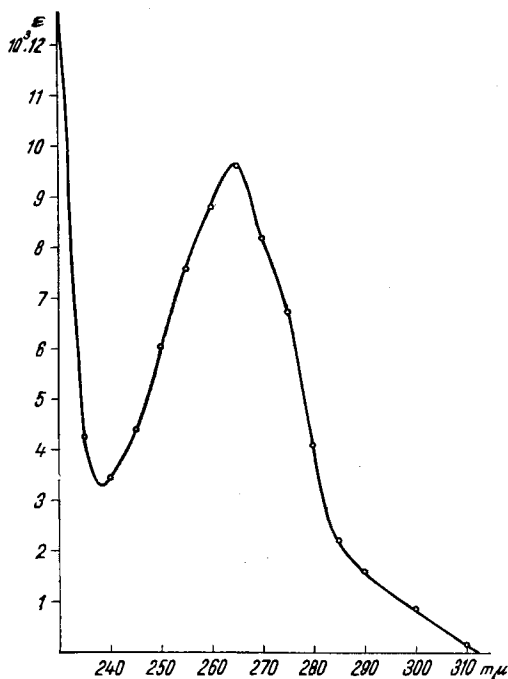


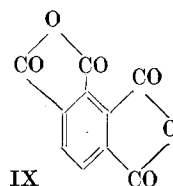
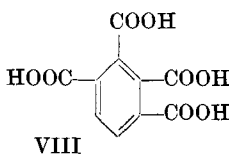
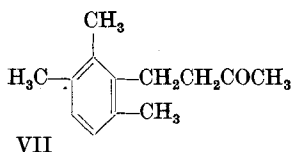
Fig. 1.

Δ^1 -Dihydronaphtalin²⁾, welch letzteres, wie Δ^3 -Dehydroionen, eine mit einem Benzolring konjugierte, aliphatische Kohlenstoffdoppelbindung aufweist.

Das oben erwähnte Keton, welches neben Δ^3 -Dehydro-ionen aus bromiertem β -Jonon gewonnen wurde, ist das 1-(2',3',6'-Trimethylphenyl)-butanon-(3) (VII). Es bildet ein krystallisiertes Semicarbazon vom Smp. 182°, enthält keine aliphatische Kohlenstoffdoppelbindung und lieferte beim Abbau mit Kaliumpermanganat Mellophansäure (VIII), die wir auch in ihr Dianhydrid IX überführten:

¹⁾ Am. Soc. 55, 4675 (1933).

²⁾ R. A. Morton und A. de Gouveia, Soc. 1934, 916.



Das 1-(2',3',6'-Trimethylphenyl)-butanon-(3) haben V. *Prelog*, J. *Führer*, R. *Hagenbach* und H. *Frick*¹⁾ kürzlich auf anderem Weg hergestellt. Seine Entstehungsweise aus bromiertem β -Jonon ist nicht ganz durchsichtig. Während die Wanderung einer CH_3 -Gruppe aus der gem.- in die ortho-Stellung bei der Aromatisierung des Cyclohexenringes ein normaler Vorgang ist, bleibt es ungeklärt, wie die gleichzeitige Hydrierung der aliphatischen Doppelbindung in der Seitenkette des bromierten β -Jonons vor sich geht. Möglicherweise erfolgt diese Reduktionsleistung durch den bei der Dehydrierung des Kohlenstoffringes frei werdenden Wasserstoff.

Aus den Bromierungsprodukten des α -Jonons mit Bromsuccinimid liessen sich nach der Einwirkung von Diäthylanilin dieselben Verbindungen gewinnen, die aus den Bromderivaten des β -Jonons entstanden.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Bromsuccinimid auf 1 Mol. β -Jonon blieb ein Teil des β -Jonons unverändert.

Experimenteller Teil.

6 g β -Jonon wurden in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 14 g N-Bromsuccinimid vorsichtig (Rückflusskühler) erwärmt. Nachdem sich alles Bromsuccinimid umgesetzt hatte, filtrierte man die Lösung und verdampfte den Tetrachlorkohlenstoff durch Erwärmen im Vakuum. Den Rückstand haben wir tropfenweise mit einem Überschuss (12 g) Diäthylanilin versetzt und nachher erhitzt, wobei oberhalb 100° eine starke Reaktion einsetzte, die so stark exotherm verlief, dass das Reaktionsgemisch gekühlt werden musste. Hierauf wurde dieses mit Petroläther ausgezogen, wobei Diäthylanilinhydrobromid ungelöst blieb. Das nach dem Verdampfen der Petrolätherlösung zurückgebliebene Öl war noch etwas bromhaltig. Es wurde daher mit Diäthylanilin zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf in Petroläther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Die Ausbeute an Rückstand betrug ca. 30% des Gewichtes des angewandten β -Jonons.

8 g dieses Reaktionsproduktes haben wir in 75 cm³ absolutem Äthanol und 8 g Eisessig gelöst, 8 g *Girard*-Reagens T²⁾ eingetragen und eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit der Lösung von 4,5 g NaOH in 400 cm³ Wasser versetzt und die Nichtketone mit Äther extrahiert (Fraktion I). Die wässrige, ketonhaltige Lösung hat man mit Salzsäure versetzt und nach der erfolgten Spaltung der Hydrazoneverbindung mit Äther ausgezogen. So gewann man die Ketonfraktion II.

Nichtketonfraktion I.

Die ätherische Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und der Ätherrückstand im Hochvakuum destilliert. Zur Entfernung einer

¹⁾ Helv. **30**, 113 (1947).

²⁾ Helv. **19**, 1095 (1936).

geringen, hydroxylhaltigen Beimengung haben wir 1,2 g des destillierten Präparates mit drei Tropfen Pyridin und einer Messerspitze Bernsteinsäureanhydrid zwei Stunden auf 110° erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Petroläther aufgenommen und mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Petroläthers zurückgebliebene Kohlenwasserstoff destillierte in der Kugelhöhre unter 0,01 mm Druck bei 75°.

$C_{13}H_{16}$ Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,48 H 9,50%

Es handelt sich um das Δ^3 -Dehydro-ionen (Formel IV).

Mikrohydrierung: 35 mg Dehydro-ionen nahmen bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinkatalysator rasch 1 Mol H_2 auf. Die weitere Wasserstoffaufnahme war sehr langsam.

Absorptionsspektrum des Dehydro-ionens vgl. Fig. 1.

Oxydativer Abbau des Δ^3 -Dehydro-ionens.

500 mg des Kohlenwasserstoffs wurden in 25 cm³ heissem Wasser, dem einige Tropfen konz. Natronlauge zugesetzt worden waren, durch Zugabe einer heissen Lösung von 3,5 g $KMnO_4$ in 75 cm³ Wasser oxydiert. Man kochte das Gemisch sechs Stunden am Rückflusskühler, filtrierte heiss, dampfte die alkalische Lösung stark ein und säuerte mit Salzsäure an. Die auskristallisierten, farblosen Nadeln wurden zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert, getrocknet und im Hochvakuum sublimiert, wodurch sich das Anhydrid der β -(2,4-Dicarboxyphenyl)-isovaleriansäure (VI) bildete. Smp. 216° (unkorr.).

$C_{13}H_{12}O_5$ Ber. C 62,88 H 4,86% Gef. C 62,91 H 4,66%

Untersuchung der Ketonfraktion II.

Aus dieser Fraktion haben wir das Semicarbazon hergestellt, das man nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol in feinen, glänzenden Nadeln vom Smp. 182° (unkorr.) erhielt.

$C_{14}H_{21}ON_3$ Ber. C 68,00 H 8,56 N 17,01%
Gef. „ 68,13 „ 8,24 „ 16,69%

Aus dem Semicarbazon wurde das Keton selbst durch Hydrolyse mit Schwefelsäure erhalten. Man erwärmte 1,5 g mit 4 cm³ 3-n. H_2SO_4 15 Minuten auf 60°, nahm das gebildete Öl in Äther auf, wusch die Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand destillierte im Kugelrohr unter 0,01 mm Druck bei 80–85° Luftbadtemperatur. Die Verbindung ist das 1-(2',3',6'-Trimethylphenyl)-butanon-(3) (VII).

$C_{13}H_{18}O$ Ber. C 82,05 H 9,52% Gef. C 81,93 H 9,25%

Beim Versuch zur Hydrierung des Ketons mit Platinoxid und Wasserstoff in Eisessig nahm die Verbindung sehr langsam gegen 4 Mol Wasserstoff auf.

Oxydation des 1-(2',3',6'-Trimethylphenyl)-butanons-(3).

Zu der Mischung von 1 g Keton in 50 cm³ heissem Wasser und einigen Tropfen konz. Kalilauge wurde die kochende Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 100 cm³ Wasser zugesetzt, das Gemisch eine halbe Stunde gekocht, die Lösung vom ausgefallenen Braunstein abfiltriert und das darin vorhandene, überschüssige Kaliumpermanganat mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxydlösung reduziert. Hierauf engte man die alkalische Lösung stark ein, säuerte sie mit Salzsäure an und extrahierte mit Äther. Nach dem Verdampfen der Ätherlösung verblieb ein Rückstand, der aus Aceton-Benzolgemisch kristallisierte. Ausbeute 40% der Theorie. Nach zweimaliger Kristallisation und Trocknen bei 100° im Hochvakuum schmolz die Verbindung bei ca. 210° und zeigte alle Reaktionen der Mellophansäure: Bildung eines voluminösen Niederschlags mit Barytwasser, welcher sich beim Erwärmen in kleine, platte Nadeln umwandelt; Bildung eines in Essigsäure unlöslichen, flockigen Niederschlags mit Bleiacetat.

Ein Teil der erhaltenen Mellophansäure wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert, wobei das Di-anhydrid (IX) entstand:

$C_{10}H_2O_8$ Ber. C 55,05 H 0,92% Gef. C 55,35 H 1,27%

Zusammenfassung.

Aus den rohen Bromierungsprodukten, die bei der Einwirkung von Bromsuccinimid auf β -Jonon (sowie α -Jonon) entstehen, bilden sich unter der Einwirkung von Diäthylanilin in der Hitze zwei Dehydrierungsprodukte, Δ^3 -Dehydro-ionen (IV) und 1-(2',3',6'-Trimethylphenyl)-butanon-(3) (VII).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

274. Thevetin II.^{1) 2)}

Glykoside und Aglykone, 39. Mitteilung^{3) 4)}

von H. Helfenberger und T. Reichstein.

(20. X. 48.)

Das Aglykon des Triglykosids Thevetin besitzt nach *Tschesche*⁵⁾ die Formel $C_{23}H_{34}O_4$. Es liess sich aber durch Hydrolyse des Thevetins bisher nicht in unversehrter Form isolieren. *Tschesche* vermutete, dass es sich vom bekannten Digitoxigenin durch Epimerie an C—3 unterscheidet und nannte es Thevetigenin. Durch Einwirkung der Verdauungsfermente von Schnecken⁶⁾, von Strophanthobiase^{b) 2)} oder der in den Samen von *Thevetia neriifolia* selbst enthaltenen Fermente (Thevetinase)^{b)} liess sich Thevetin unter Abspaltung von 2 Mol D-Glucose in das gut krystallisierte Monoglykosid Neriifolin (II)^{a)} überführen. Es enthält als Zuckeranteil Thevetose^{a)}, deren Konstitution in Übereinstimmung mit der Vermutung von *Frèrèjacque* und *Hasenfratz*⁷⁾ durch Synthese kürzlich als L-Gluco-methylose-3-methyläther bewiesen wurde⁸⁾. Für eine vollständige Strukturbestimmung fehlte daher vor allem die genaue Kenntnis des Aglykons.

¹⁾ 1. Mitt. H. Helfenberger und T. Reichstein^{b) 2) 9)}.

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

³⁾ 38. Mitt. F. Šantavý und T. Reichstein, Helv. **31**, 1655 (1948).

⁴⁾ Auszug aus der Dissertation H. Helfenberger, die demnächst erscheint.

⁵⁾ R. Tschesche, B. **69**, 2368 (1936).

⁶⁾ M. Frèrèjacque, C. r. **225**, 695 (1947).

⁷⁾ M. Frèrèjacque und V. Hasenfratz, C. r. **222**, 815 (1946).

⁸⁾ F. Blindenbacher und T. Reichstein, Helv. **31**, 1669 (1948).

⁹⁾ In dieser Arbeit sind zwei Druckfehler zu korrigieren: Seite 1480, Zeile 9 soll es heissen 100 mg statt 10 mg. Seite 1482 sind in der obersten Analyse die Gewichtsmengen CO_2 und H_2O zu vertauschen.