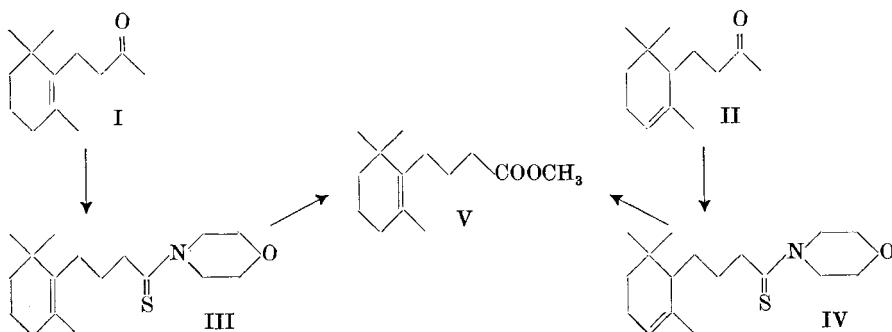


132. Über die Umsetzung von Dihydro- β - und Dihydro- α -jonon nach Willgerodt-Kindler

von R. Fischer und O. Jeger.

(26. IV. 51.)

Die Reaktion nach Willgerodt-Kindler wurde bei zahlreichen aromatisch-aliphatischen und heterocyclisch-aliphatischen, jedoch nur bei zwei alicyclisch-aliphatischen Ketonen präparativ angewandt¹⁾.



In der vorliegenden Arbeit haben wir das Dihydro- β - (I) und das Dihydro- α -jonon (II) nach dieser Methode mit Schwefel und Morphin am Rückfluss erhitzt. Die dabei entstehenden, in reiner Form nicht isolierten Thiomorpholide (wohl III und IV) wurden sauer verseift und die Säuren mit Diazomethan verestert. Auf diesem Wege erhielten wir aus den Isomeren I und II in 40–45-proz. Ausbeute einen identischen Methylester C₁₄H₂₄O₂ (V), welcher durch ein bei 131–132° schmelzendes S-Benzyl-thiuronium-Salz charakterisiert wurde. In der Verbindung V sind die die Doppelbindung tragenden C-Atome vierfach substituiert, da in den IR.-Absorptionsspektren der beiden aus I und II hergestellten Präparate von V (Fig. A, Kurve 1 und 2) die typische δ (CH)-Frequenz der Gruppierung >C=CH— bei ca. 812 cm⁻¹ fehlt²⁾³⁾.

Die Entstehung von V aus dem Dihydro- α -jonon ist nicht überraschend. Verbindungen mit einer dreifach substituierten Doppelbindung können nämlich durch Behandlung mit Säuren Isomere mit vierfach substituierter Doppelbindung liefern. In der Jononreihe

¹⁾ Vgl. darüber das zusammenfassende Referat von M. Carmack & M. A. Spielmann in Organic Reactions Vol. III, 83; John Wiley and Sons Inc., New York 1947.

²⁾ Herrn Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Diskussion dieser Spektren, welche auf einem Baird-„double beam“-Spektrographen aufgenommen wurden.

³⁾ Hs. H. Günthard & L. Ruzicka, Helv. 31, 642 (1948).

selbst führt die Cyclisation von Pseudojonon mit verdünnter Säure vorwiegend zum α -Jonon, die Anwendung von konzentrierter Säure dagegen ergibt vorwiegend das β -Jonon¹⁾.

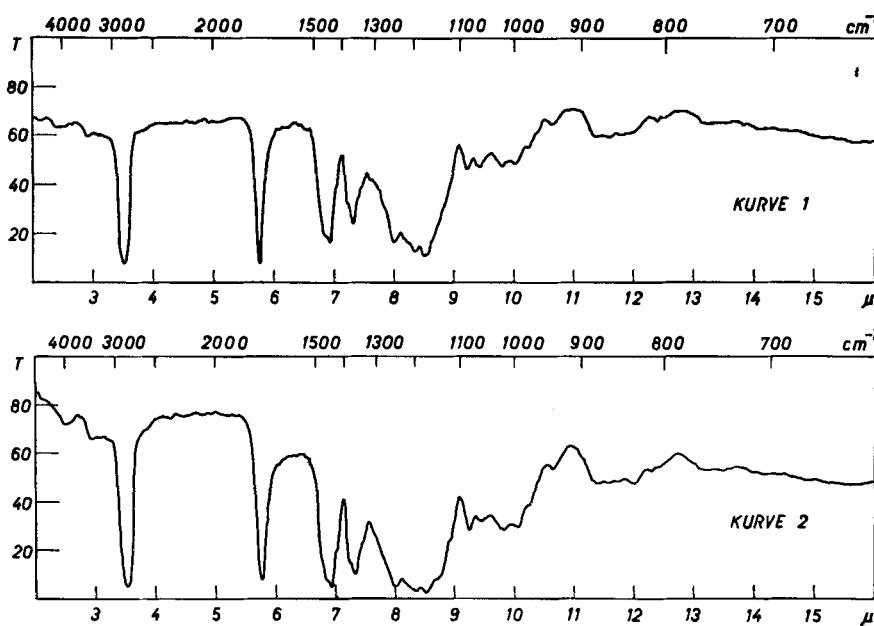


Fig. A.

Kurve 1: Verbindung V aus Dihydro- β -jonon (I)

Kurve 2: Verbindung V aus Dihydro- α -jonon (II)

Die Substanz V kann als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche in der Terpenreihe verwendet werden.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾³⁾.

Herstellung von γ -[2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)]-buttersäure-methyl-ester (V).

A. Aus Dihydro- β -jonon (I). 15 g über das Semicarbazon gereinigtes Dihydro- β -jonon wurden mit 3,7 g Schwefelblumen (1,5 Mol.) und 10,0 g Morpholin (1,15 Mol.) allmählich auf 70° erhitzt, die Mischung 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen und anschliessend 8 Stunden am Rückfluss gekocht (Badtemperatur 160°). Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natriumhydrogen-carbonat-Lösung, 2-n. Salzsäure und Wasser gut gewaschen. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Reaktionsprodukt — wohl III — wurde in 45 cm³ Eisessig gelöst und die Lösung nach Zugabe von 8,0 g konz. Schwefelsäure und 12 cm³ Wasser

¹⁾ F. Tiemann, B. 31, 867 (1898).

²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt.

³⁾ Mitbearbeitet von E. Kyburz und H. R. Marfurt.

24 Stunden erhitzt (Badtemperatur 130°). Die dunkelbraune Lösung wurde dann mit viel Wasser verdünnt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wusch man mit insgesamt 300 cm³ 10-proz. Kalilauge und isolierte aus dem alkalischen Auszug in üblicher Weise 9,3 g organische Säuren. Diese wurden mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert und der Ester im Hochvakuum über 1 g frisch hergestelltem *Raney*-Nickel destilliert. Man erhielt so 7,5 g einer farblosen, bei 83—85° (0,2 mm) siedenden Flüssigkeit.

3,354 mg Subst. gaben 9,175 mg CO₂ und 3,292 mg H₂O
 $C_{14}H_{24}O_2$ Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,65 H 10,98%
 $d_4^{18} = 0,9600$; $n_D^{18} = 1,4720$
 M_D Ber. für $C_{14}H_{24}O_2$ | \bar{T} 65,83 Gef. 65,56

Es liegt die Verbindung V vor.

Durch Verseifen von V mit 10-proz. methanolischer Kalilauge wurde die freie γ -[2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)]-buttersäure gewonnen, die in üblicher Weise in ein S-Benzyl-thiuronium-Salz übergeführt wurde. Blättchen aus Aceton-Hexan vom Smp. 131—132°.

3,764 mg Subst. gaben 9,216 mg CO₂ und 2,920 mg H₂O
 $C_{21}H_{32}O_2N_2S$ Ber. C 66,81 H 8,68% Gef. C 66,98 H 8,57%

B. Aus Dihydro- α -jonon (II). In gleicher Weise wie unter A beschrieben, erhielten wir aus 10 g über das Semicarbazone gereinigtem Dihydro- α -jonon (II) 5,2 g des bei 85—86° (0,2 mm) siedenden Methylesters.

3,861 mg Subst. gaben 10,584 mg CO₂ und 3,698 mg H₂O
 $C_{14}H_{24}O_2$ Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,81 H 10,72%
 $d_4^{18} = 0,9596$; $n_D^{18} = 1,4717$
 M_D Ber. für $C_{14}H_{24}O_2$ | \bar{T} 65,83 Gef. 65,42

Es liegt Verbindung V vor.

Das aus der daraus bereiteten freien Säure hergestellte S-Benzyl-thiuronium-Salz schmolz bei 131° und gab bei der Mischprobe mit dem oben beschriebenen Salz keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Das Dihydro- β - und Dihydro- α -jonon lieferten bei der Reaktion nach *Willgerodt-Kindler* eine identische Säure, die γ -[2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)]-buttersäure.

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