

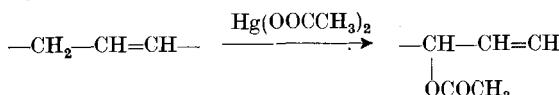
170. 4-Oxy- β -ionon, Dehydro- β -ionon und verwandte Verbindungen

von P. Karrer und C. H. Eugster.

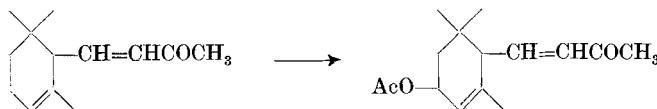
(30. V. 51.)

In dem Bestreben, zu Oxyiononen zu gelangen, die für Synthesen auf dem Gebiet der Carotinoide und des Vitamins A als Ausgangsstoffe in Betracht kommen, haben wir auch die Einwirkung von Quecksilberacetat auf α -Ionon in der Hitze untersucht.

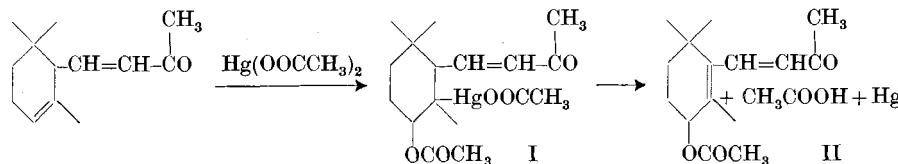
W. Treibs¹⁾ hat vor zwei Jahren $Hg(OOCCH_3)_2$ auf verschiedene ungesättigte Terpene (sowie ungesättigte Ketone) bei Temperaturen von 140—160° zur Einwirkung gebracht und dabei Acetoxyderivate solcher Kohlenwasserstoffe erhalten. Er glaubte, dass dabei eine Hydroxylierung des Kohlenwasserstoffes in Nachbarstellung zur Doppelbindung erfolge, entsprechend dem Schema



Die Übertragung dieser Reaktion auf α -Ionon liess daher die Bildung von 3-Acetoxy- α -ionon erwarten:



α -Ionon reagiert unter den von Treibs angegebenen Bedingungen leicht mit Mercuriacetat und liefert in annehmbaren Ausbeuten ein Acetoxy-ionon, das aber nicht 3-Acetoxy- α -ionon, sondern 4-Acetoxy- β -ionon ist. Die Reaktion hat sich daher in folgender Weise vollzogen:



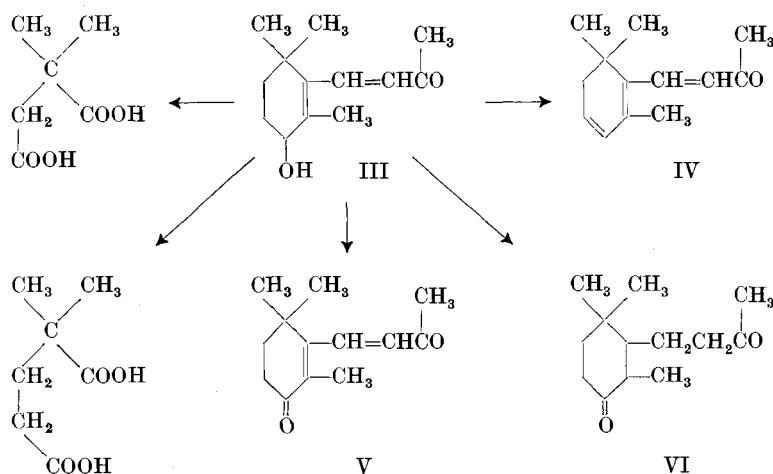
In der ersten Stufe erfolgt somit Anlagerung des $Hg(OOCCH_3)_2$ an die Ringdoppelbindung des α -Ionons; hierauf tritt bei der erhöhten Temperatur thermische Spaltung des Anlagerungsproduktes I ein: es entstehen dabei 4-Acetoxy- β -ionon, Essigsäure und Quecksilber, die drei Produkte, die nach der Reaktion gefasst werden können.

1) A. 561, 165 (1949).

Alle Versuchsergebnisse von *Treibs* lassen sich durch den gleichen Reaktionsmechanismus erklären, wobei höchstens noch die Frage diskutierbar ist, ob die von ihm in einigen Beispielen verwendeten Ketone ein anderes Verhalten zeigen.

Durch die beschriebene neue Methode kann 4-Acetoxy- β -ionon leicht in grösseren Mengen dargestellt werden. Seine alkalische Verseifung führt zu 4-Oxy- β -ionon (III), einem viskosen Öl, dessen Phenylsemicarbazone bei 158–159° schmilzt. 4-Oxy- β -ionon ist nicht identisch mit der Substanz, die *Prelog & Meier*¹⁾ aus dem Harn von Kaninchen, die mit β -Ionon gefüttert worden waren, isoliert hatten und für welche die Konstitution eines 4-Keto- β -ionols oder eines 4-Oxy- β -ionons in Frage kommt. Die genannten Autoren bevorzugten, besonders auf Grund der IR-Spektren, die Struktur eines 4-Keto- β -ionols, was nunmehr bestätigt ist.

Die Konstitution unseres 4-Oxy- β -ionons ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Der Abbau mit KMnO_4 in der Kälte ergab 1,1-Dimethylglutarsäure und 1,1-Dimethylbernsteinsäure; dadurch sind, zusammen mit der Bildungsweise der Verbindung, OH-Gruppe und Ring-Kohlenstoffdoppelbindung in ihr festgelegt. 4-Oxy- β -ionon verliert bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. Toluolsulfonsäure in Toluol, sehr leicht 1 Mol H_2O und liefert dabei in ausgezeichneter Ausbeute Dehydro- β -ionon (IV).



Dehydro- β -ionon wurde früher von *H. B. Henbest*²⁾, sowie *G. Büchi, K. Seitz & O. Jeger*³⁾ auf anderen Wegen erhalten. Die neue Methode macht diese Verbindung leichter zugänglich.

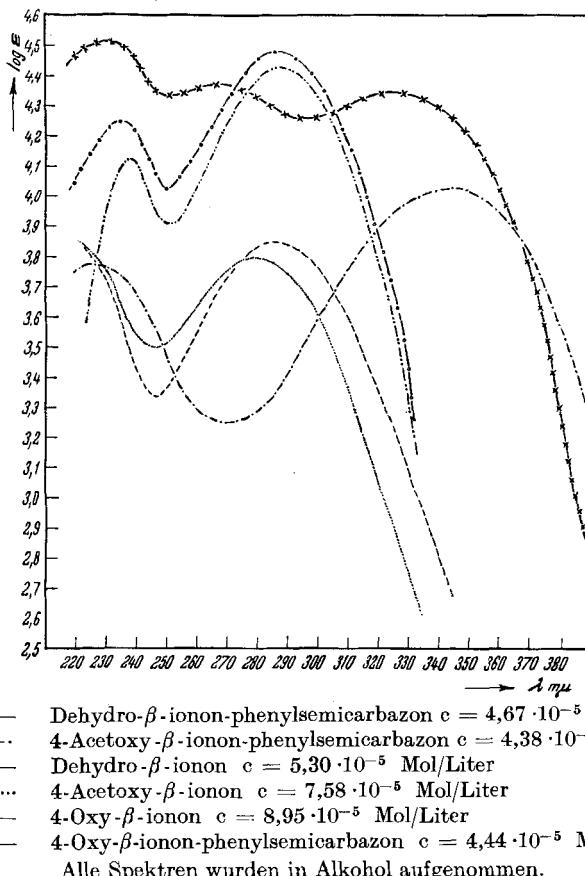
¹⁾ *Helv.* **33**, 1276 (1950).

²⁾ *Nature* **161**, 481 (1948).

³⁾ *Helv.* **32**, 39 (1949).

Durch Oxydation des 4-Oxy- β -ionons mit Chromsäure erhielten wir das 4-Keto- β -ionon (V), das mit Phenylsemicarbazid das von *Prelog & Meier*¹⁾ beschriebene Bis-phenylsemicarbazone (Smp. 243—243,5⁰) ergibt.

4-Acetoxy- β -ionon nahm bei der katalytischen Hydrierung 3 Mol H₂ auf. Wurde das Reduktionsprodukt alkalisch verseift und hierauf mit Chromsäure oxydiert, so erhielt man das 4-Keto-cis-tetrahydro- β -ionon (VI), dessen Bis-phenylsemicarbazone bei 212—212,5⁰ (unkorr.) lag²⁾.

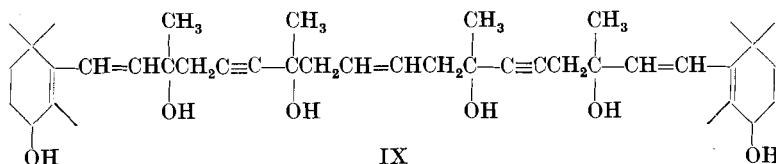
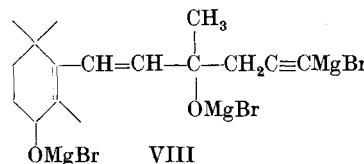
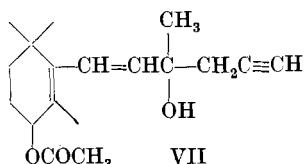


Mit Propargylbromid und Zink liess sich 4-Acetoxy- β -ionon in die Acetylenverbindung VII überführen (6-[1',1',5'-Trimethyl-4'-acetoxy-c.-hexen-(5')-yl-(6')]-4-methylhexen-(5)-in-(1)-ol-(4)). Diese setzt sich mit C₂H₅MgBr zu einem Magnesiumsalz VIII um, welches

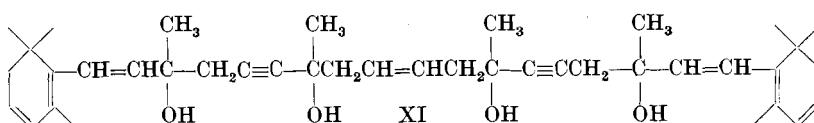
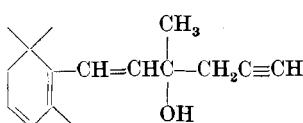
¹⁾ Helv. **33**, 1276 (1950).

²⁾ V. Prelog & H. Frick, Helv. **31**, 2141 (1948).

mit Octen-(4)-dion-(2,7) ein Hexaol IX liefert. In letzterem wurden die beiden Acetylenbindungen zu Kohlenstoffdoppelbindungen hydriert und hierauf versucht, aus dem Reduktionsprodukt durch Wasserabspaltung einen Carotinoidfarbstoff darzustellen. Dieser Versuch ist bisher nicht gelungen; es scheint, dass die Hydroxylgruppen in 4,4'-Stellung der beiden Ionenringe die Molekel so labil gestalten, dass bei der Einwirkung von Toluolsulfosäure und ähnlichen wasserentziehenden Mitteln eine tiefgreifende Zerstörung der Substanz eintritt.



Dehydro- β -ionon (IV) lässt sich mit Propargylbromid und Zink in ähnlicher Weise zu einem Acetylen-alkohol X kondensieren, aus dem wir das Tetraol XI herstellten. Nach der Reduktion der Acetylen- zu Äthylenbindungen versuchte man, aus dem Reduktionsprodukt durch Wasserentzug einen Carotinoidfarbstoff zu gewinnen. Auch hier blieb ein Erfolg aus; Mittel, welche H_2O -Abspaltung bewirkten (Toluolsulfosäure, Oxalsäure u. a. m.), erzeugten ein tief blaugrün gefärbtes Zwischenprodukt, wie solche aus Polyenen mit starken, wasserfreien Säuren stets entstehen. Im vorliegenden Fall liess sich aus ihm kein Carotinoid zurückgewinnen, offenbar weil die Verbindung durch das saure Kondensationsmittel zu leicht zerstört wird.



Die Arbeit wurde teilweise unterstützt durch Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes*, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil.

4-Acetoxy- β -ionon. Man erhitzt die Mischung von 100 g α -Ionon, 150 g fein zerriebenen Quecksilber(II)-acetat und 15 cm³ Eisessig in einem Rundkolben im Ölbad rasch auf 120—130° und steigert dann innerhalb einer halben Stunde die Temperatur auf 155°. Nachdem man das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen hat, wird es abgekühlt, mit 60 cm³ 50-proz. Essigsäure versetzt und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Waschen der Petrolätherauszüge mit 50-proz. und 30-proz. Essigsäure, mit Wasser und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum im *Claisen*-Kolben destilliert. Unter 0,1 mm Druck gehen zunächst 55—60 g nicht in Reaktion getretenes α -Ionon über. Den Rückstand destilliert man im Hochvakuum. Im Luftbad destillieren im Kugelrohr bis 160° ca. 10 g rohes 4-Acetoxy- β -ionon, das durch eine erneute Destillation im *Hickmann*-Kolben unter 0,06 mm Druck gereinigt wird. Die Fraktion vom Sdp. 105—107° (0,06 mm) ist das analysenreine 4-Acetoxy- β -ionon. Ausbeute 5—6 g.

Dieses ist ein viskoses Öl. Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5108$. In alkoholischer Lösung besitzt die Verbindung ein Absorptionsmaximum bei 280 m μ , $\log \epsilon = 3,79$ ($c = 7,58 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; das *Beer*'sche Gesetz ist nicht erfüllt).

$C_{15}H_{22}O_3$ (250,33) Ber. C 71,97 H 8,86% Gef. C 72,26 H 8,66%

4-Acetoxy- β -ionon bildet mit Phenylsemicarbazid ein Phenylsemicarbazon, das bei 148—150° schmilzt. Dessen Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung zeigt 2 Maxima bei 239 m μ ($\log \epsilon = 4,11$) und 288 m μ ($\log \epsilon = 4,42$).

$C_{22}H_{29}O_3N_3$ Ber. C 68,90 H 7,62 N 10,96%
(383,48) Gef. „ 69,18 „ 7,73 „ 11,22%

4-Oxy- β -ionon. Die alkalische Verseifung des 4-Acetoxy- β -ionons zum 4-Oxy- β -ionon führt man bei Zimmertemperatur mit alkoholischer Kalilauge aus und isoliert das Verseifungsprodukt nach dem Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser durch Ausschütteln mit Äther. Es wird durch Destillation gereinigt und hierbei als viskoses Öl erhalten, das unter 0,03 mm Druck im Kugelrohr zwischen 105—110° destilliert. $n_D^{18,5} = 1,5341$; $n_D^{23} = 1,5322$. Das Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 288 m μ ($\log \epsilon = 3,84$).

$C_{12}H_{20}O_2$ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,91 H 9,68%

4-Oxy- β -ionon-phenylsemicarbazon. 125 mg 4-Oxy- β -ionon, 91 mg Phenylsemicarbazid und 2 cm³ abs. Methanol wurden 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Dann dampfte man die Lösung zur Trockene und nahm den Rückstand in wenig Äther auf. Nach dem Versetzen mit Cyclohexan bis zur Trübung kristallisierte das Phenylsemicarbazon langsam aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan lag der Smp. bei 158—159°. Farbloses Kristallpulver, das sich am Licht nicht gelb färbt. Zur Analyse wurde es 3 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

$C_{20}H_{27}N_3O_2$ Ber. C 70,36 H 7,97 N 12,31%
(341,44) Gef. „ 70,74 „ 8,02 „ 12,81%
 λ_{\max} 234 m μ $\log \epsilon$ 4,24 }
286 m μ $\log \epsilon$ 4,47 } (in Alkohol)

4-Keto- β -ionon. Die Oxydation des 4-Oxy- β -ionons mit CrO₃ in Eisessig ergab ein dickes Öl, aus dem mit Phenylsemicarbazid das von *Prelog & Meier*¹⁾ beschriebene Bisphenylsemicarbazon gewonnen wurde. Smp. 243—243,5°. Rasche Gelbfärbung am Licht wie beschrieben.

$C_{27}H_{32}O_2N_6$ Ber. C 68,61 H 6,83 N 17,79%
(472,58) Gef. „ 68,57 „ 6,78 „ 17,92%

Kaliumpermanganatabbau des 4-Acetoxyionons. 1,7 g 4-Acetoxy- β -ionon wurden mit 6 g Kaliumpermanganat und 5 g Natriumcarbonat in 100 cm³ Wasser

¹⁾ *Helv.* **33**, 1276 (1950).

5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Anschliessend hat man mit 85-proz. Phosphorsäure angesäuert und den ausgeschiedenen Braunstein mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd reduziert. Der dabei ausgefallene farblose, voluminöse Niederschlag wurde nach dem Absaugen mehrmals mit Äther extrahiert. Das Filtrat dampfte man auf 35 cm³ ein und zog es gleichfalls mit Äther aus.

Die vereinigten Ätherextrakte haben wir sodann auf 15 cm³ eingeengt und in 4 Anteilen mit insgesamt 15 cm³ Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgezogen. Die Natriumhydrogencarbonat-Auszüge wurden vereinigt und nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand zur Vertreibung der beigemengten Essigsäure im Vakuum bei 100° getrocknet.

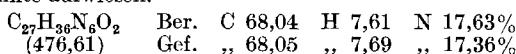
Den sirupösen Rückstand nahm man in 15 cm³ warmem Wasser auf, filtrierte von etwas ungelöstem Öl ab und kochte die wässrige Lösung 30 Minuten lang mit einer Lösung von 1 g Kupferacetat in 15 cm³ Wasser. Während des Kochens schied sich ein Niederschlag aus, von dem man nach dem Abkühlen abfiltrierte (Niederschlag = A, Filtrat = B).

Den Niederschlag A nahmen wir in wenig Wasser auf, zerlegten ihn mit einigen Tropfen Salzsäure und zogen sodann die freigesetzte Säure mit Äther aus. Nach dem Abdampfen des Äthers kristallisierten wir den Rückstand aus Benzol/Petroläther. Nach dem Umkristallisieren schmolz das Produkt bei 80—82° und gab mit as. Dimethylglutarsäure keine Schmelzpunktsdepression.

Das Filtrat B wurde gleichfalls mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum bei 100° kristallisierten wir dicsen aus Benzol/Petroläther. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 137—139° und gab mit as. Dimethylbernsteinsäure keine Schmelzpunktsdepression.

Durch katalytische Hydrierung des 4-Acetoxy-ionons mit Platin und Wasserstoff in Eisessiglösung entsteht unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff das 4-Acetoxy-cis-tetrahydro-ionon.

Wir hydrierten 502 mg Acetoxy-ionon in Eisessig mit Platin und Wasserstoff, wobei 3 Mol H₂ aufgenommen wurden. Nach der Filtration und dem Eindampfen der Lösung behandelte man den Rückstand mit methanolischer Kalilauge bei Zimmertemperatur während 12 Stunden. Nach der Verdünnung mit Wasser wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt hinterliess 0,42 g eines farblosen Öls (rohes 4-Oxy-tetrahydro-ionon). Dieses haben wir in 4 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 400 mg Chromtrioxyd in 2 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig versetzt. Nach dem Aufbewahren des Reaktionsgemisches über Nacht wurde dieses mit Wasser verdünnt und hierauf mit Petroläther extrahiert. Nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung und Trocknen der Ätherschicht erhielten wir nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 250 mg eines farblosen Öls, aus dem wir mit 300 mg Phenylsemicarbazid in 4 cm³ Methanol das schwer lösliche Phenylsemicarbazon herstellten. Nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von Chloroform und Methanol lag der Schmelzpunkt dieses 4-Oxo-cis-tetrahydro-bis-4-phenylsemicarbazons bei 212—212,5° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit 5-Oxo-cis-tetrahydro-ionon-bis-4-phenylsemicarbazon, das wir Herrn Prof. *Prelog* verdanken (Smp. 209—210°), lag bei 202—203°. Wir stellten allerdings fest, dass auch die beiden vorerwähnten Diphenylsemicarbazone nach dem Zerreissen der Kristalle in einer Achatschale etwas tiefere Schmelzpunkte aufwiesen.



Das Absorptionsspektrum des Di-phenylsemicarbazons in Dioxan zeigt ein Maximum bei 250 m μ (log ϵ = 4,65).

Dehydro- β -ionon. Die Lösung von 14,1 g 4-Oxy- β -ionon in 100 cm³ Toluol wurde auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf mit einer heißen Lösung von 300 mg p-Toluolsulfosäure in Toluol versetzt und das Gemisch während 3 Minuten am Steigrohr gekocht. Nach Zugabe einer weiteren kleinen Menge von Toluolsulfosäure erhitzte man 2 Minuten weiter, kühlte hierauf die Flüssigkeit ab, verdünnte sie mit Petroläther und entsäuerete durch

Ausschütteln mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach dem Trocknen der Toluol/Petrolätherlösung über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Das entstandene Dehydro- β -ionon destillierte bei einer Luftbadtemperatur von 75—80° unter 0,05 mm als hellgelbes Öl. Bei einer zweiten Destillation im Kragenkolben zeigte die Verbindung den scharfen Sdp. 56° unter 0,01 mm Druck. Die Ausbeute, bezogen auf Acetoxy-ionon, betrug ca. 75%.

Reines Dehydro- β -ionon wurde durch Spaltung seines umkristallisierten Phenylsemicarbazons gewonnen: 150 mg Phenylsemicarbazon löste man in 6 cm³ Methanol und versetzte mit 10 cm³ Petroläther, 3 cm³ 2-n. Schwefelsäure, 50 mg Glyoxal in 1 cm³ Wasser (ohne diesen Zusatz verläuft die Hydrolyse zu langsam) und schüttelte über Nacht. Am Morgen trennte man die Petrolätherschicht ab und zog noch zweimal mit Petroläther aus. Die gewaschenen, getrockneten und filtrierten Auszüge ergaben nach dem Eindampfen das Dehydro- β -ionon, welches im Kugelrohr an der Ölspülung destilliert wurde. Absorptionspektrum in Alkohol: Absorptionsmaxima bei 345 m μ (log ϵ = 4,02), 223 m μ (log ϵ = 3,77); Absorptionsmaximum bei 270 m μ (log ϵ = 3,24), vgl. Figur.

$C_{13}H_{18}O$ (190,28) Ber. C 82,05 H 9,54% Gef. C 82,04 H 9,57%

Es gelingt auch, Dehydro- β -ionon direkt aus 4-Acetoxy-ionon durch Erhitzen mit p-Toluolsulfosäure in Toluol darzustellen. Die Ausbeute ist in diesem Falle aber etwas geringer (ca. 60% des Ausgangsmaterials).

Das Dehydro- β -ionon-4-phenylsemicarbazone schmolz bei 150,5—151,5° (unkorr.).

In Alkohol wurden im Spektrum der Verbindung folgende Absorptionsmaxima festgestellt:

λ_{max}	232 m μ	log ϵ	4,50
	268 m μ	„	4,34
	330 m μ	„	4,33

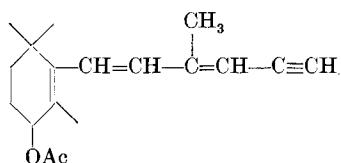
$C_{20}H_{25}ON_3$ (323,42) Ber. C 74,27 H 7,79% Gef. C 74,18 H 7,89%

Umsatz des 4-Acetoxy- β -ionons mit Zink und Propargylbromid. 17,7 g 4-Acetoxy- β -ionon und 10 g Propargylbromid wurden in trockenem Äther gelöst und langsam zu 9 g aktivierter Zinkwolle, welche mit 20 cm³ Tetrahydro-furan bedeckt war, zugetropft. Die Reaktion begann nach dem Einwurf eines Körnchens Jod sofort. Nach dem Abflauen der Reaktion kochten wir noch 15 Minuten und zersetzen hierauf das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Essigsäure. Nach dem Ausziehen mit Äther und der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein gelbes Öl, das zuerst durch Kugelrohrdestillation von den Harzen befreit und dann im Kragenkolben fraktioniert wurde (6-[1',1', 5'-Trimethyl-4'-acetoxy-c.-hexen-(5')-yl-(6')]-4-methyl-hexen-(5)-in-(1)-ol-(4)). Hauptfraktion Sdp. 90—100°/0,03 mm (Badtemperatur 120—125°). Ausbeute 10,0 g, d.h. 57% bezogen auf Acetoxyionon.

$C_{18}H_{26}O_3$ (290,39) Ber. C 74,44 H 9,03% Gef. C 74,92 H 9,09%

Die Verbindung ist ein viskoses Öl, das mit Silbernitrat in Alkohol ein ziemlich lösliches Silbersalz liefert.

Daneben wurden bei der Destillation Fraktionen von tieferem Siedepunkt aufgefangen. (2,7 g) Sdp. 80—90°, in welchen zur Hauptsache das Wasserabspaltungsprodukt vorliegt.



$C_{18}H_{24}O_2$ (272,37) Ber. C 79,36 H 8,88% Gef. C 78,34 H 8,90%

λ_{max}	240 m μ	log ϵ ca. 4,0
	ca. 280 m μ , flach	log ϵ ca. 3,4 (in Alkohol)

Die Verbindung gibt in Alkohol ein schwer lösliches, weisses Silbersalz.

Kondensation des 6-[1',1',5'-Trimethyl-4'-acetoxy-c.-hexen-(5')-yl-(6')]-4-methyl-hexen-(5)-in-(1)-ols-(4) mit Octendion. Wir lösten 10 g des Acetylenalkohols VII in 20 cm³ Äther, gaben eine Spatelspitze Cu₂Cl₂ zu und tropften langsam eine ätherische Äthylmagnesiumbromidlösung unter Eiskühlung und Rühren ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung steigerte man die Badtemperatur langsam auf 50° und hielt während 20 Minuten auf dieser Temperatur. Nun wurden 2,82 g Octendion, gelöst in 40 cm³ abs. Äther, unter sehr starkem Rühren (Hershberg-Rührer) bei 50° Badtemperatur zugetropft. Es bildete sich sofort ein starker Niederschlag. Man hielt 30 Minuten auf dieser Temperatur, zerlegte das Reaktionsgemisch mit verdünnter Essigsäure und viel fein zerstoßenem Eis und zog mit Äther dreimal aus. Nach der üblichen Behandlung erhielten wir 11,7 g eines gelben, sehr zähen Öles, das an 100 g Al₂O₃ adsorbiert wurde. Nach dem Eluieren mit 200 cm³ Benzol, hierauf 150 cm³ Äther und schliesslich 150 cm³ Äther und 20% Methanol erhielten wir aus dem letztgenannten Eluat das gesuchte Kondensationsprodukt. Dessen Menge betrug nach der Filtration der Lösung in Essigester durch Norit und Trocknen im Hochvakuum 3,66 g. Blassgelbe, fast feste Masse. Ausbeute 33%, bezogen auf die Acetylenverbindung.

C₄₀H₆₀O₆ (636,9) Ber. C 75,4 H 9,5% Gef. C 73,3 H 9,6%

Der tiefe Kohlenstoffwert ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Eliminierung der letzten Lösungsmittelreste aus der viskosen Substanz nicht gelingt. Der Verbrauch an Grignard-Lösung wurde durch Rücktitration des unverbrauchten Magnesiums mit Komplexon III nach W. Biedermann & G. Schwarzenbach¹⁾ zu 2,94 Molen bestimmt. Es sind demnach auch die Acetoxygruppen in Reaktion getreten.

Hydrierung und Wasserabspaltung aus dem Tetraol. 2,565 g Substanz wurden in 100 cm³ reinem Essigester mit 50 mg 3-proz. Pd/BaSO₄-Katalysator hydriert. Dauer der Reduktion 5 Stunden. Aufarbeitung wie gewohnt.

Die Wasserabspaltung zum gesuchten Farbstoff gelang bis jetzt auf keine Weise, auch nicht nach partieller Acetylierung an der sek. Hydroxylgruppe oder nach deren Oxydation zur Ketogruppe nach Oppenauer mit Cyclohexanon und Aluminium-t-butylat. Es konnte in keinem Fall ein Farbstoff isoliert werden, der in Benzol längerwellig als 460 m μ absorbierte.

Umsatz des Dehydro- β -ionons mit Zink und Propargylbromid. 8,9 g Dehydroionon, gelöst in 10 cm³ Äther und 20 cm³ Tetrahydro-furan, wurden zu 5 g aktiver Zinkwolle gegeben und zu diesem Gemisch langsam 10 g Propargylbromid in 20 cm³ Äther zugetropft (10 cm³ Äther zum Nachspülen). Die Reaktion setzte nach Zugeben eines Körnchens Jod sofort ein und wurde durch das langsame Zutropfen in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Abklingen der Reaktion kochte man noch eine Viertelstunde und zerlegte dann mit Eis und verd. Essigsäure. Nach dem Extrahieren mit viel Petroläther, Waschen, Trocknen und Filtrieren wurde das anfallende Öl im Kugelrohr destilliert. Sdp. 80–85° (Luftbad) 0,05 mm. Ausbeute 8,1 g entspr. 75%.

Analyse der Rohfraktion:

C₁₈H₂₂O (230,34) Ber. C 83,44 H 9,63% Gef. C 82,28 H 9,74%

Diese Fraktion von 6-[1',1',5'-Trimethyl-c.-hexadien-(3',5')-yl-(6')]-4-methyl-hexen-(5)-in-(1)-ol-(4) wurde ohne weitere Reinigung zur Kondensation angesetzt. Sie gibt in Alkohol ein schwerlösliches, zitronengelbes Silbersalz.

8,1 g der Verbindung wurden in 20 cm³ Äther gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze Cu₂Cl₂ unter Rühren und Eiskühlung so lange mit Äthylmagnesiumbromidlösung versetzt, bis die Gasentwicklung zum Stillstand kam. Dann erwärmte man das Bad 30 Minuten auf 50° und tropfte hierauf innert 25 Minuten 2,68 g Octendion in 25 cm³ Äther unter starkem Rühren zu. Man beliess weitere 15 Minuten bei 50° und zerlegte dann mit Eis und verd. Schwefelsäure. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 10,65 g gelbes, zähes Öl, das aus Benzol an 100 g Al₂O₃ adsorbiert wurde. Zuerst wurde mit 150 cm³ Benzol durchgewaschen, dann mit 100 cm³ Äther und schliesslich mit 200 cm³ Äther.

¹⁾ Chimia 2, 56 (1948).

Methanol 3:1, wobei aus dem letzten Eluat 3,7 g eines sehr zähen, gelben Öles erhalten werden konnten. Ausbeute 35%, bezogen auf die Acetylenverbindung. Nach Reinigung durch Filtration durch Norit und Trocknen im Hochvakuum wurde das Tetraol analysiert. Auch hier liegt der C-Wert zu niedrig, wahrscheinlich infolge Einschluss von Lösungsmittel.



Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Quecksilber(II)-acetat auf α -Ionon bei 140—160° entsteht 4-Acetoxy- β -ionon (II). Diese Tatsache zeigt, dass die von *W. Treibs* entdeckte Reaktion der Einwirkung von Quecksilber(II)-acetat auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Äthylenbindung in der Weise vor sich geht, dass Quecksilberacetat zunächst an die olefinische Bindung angelagert wird, worauf sich Quecksilber und Essigsäure abspalten.

Aus dem 4-Acetoxy- β -ionon wurden 4-Oxy- β -ionon, 4-Keto- β -ionon und 4-Acetoxy-cis-tetrahydro-ionol dargestellt. Durch Wasserentzug aus 4-Oxy- β -ionon erhält man in guten Ausbeuten Dehydro- β -ionon. 4-Acetoxy- β -ionon lässt sich mit Zink und Propargylbromid zu einem Acetylenalkohol VII kondensieren, mit welchem weitere Umsetzungen durchgeführt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

171. Glycidesterkondensation mit Dehydro- β -ionon

von P. Karrer und E. Leumann.

(30. V. 51.)

Die in unserem Laboratorium entwickelte neue Methode zur Darstellung von Dehydro- β -ionon erlaubte erstmals, diese bisher schwer zugängliche Verbindung in grösseren Mengen darzustellen und als Ausgangspunkt für weitere Synthesen zu verwenden. Als Beispiel einer solchen versuchten wir die Anwendung der *Darzens'schen* Glycidesterkondensation auf Dehydro- β -ionon.

Aus β -Ionon und α -Ionon sind in den letzten Jahren mit Hilfe dieser *Darzens'schen* Glycidesterkondensation die C_{14} -aldehyde der Formeln I und II erhalten worden¹⁾.

Die Kondensation von Dehydro- β -ionon mit Chloressigester und Natriummethylat als Kondensationsmittel verläuft äusserlich ähnlich wie die entsprechenden Umsetzungen des β -Ionons und α -Ionons mit Chloressigester; nach der Verseifung des gebildeten

¹⁾ *I. M. Heilbron* und Mitarbeiter, Soc. 1942, 727; *O. Isler* und Mitarbeiter, Helv. 30, 1911 (1947).