

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  $\alpha$ -Ionon bei 140—160° entsteht 4-Acetoxy- $\beta$ -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- $\beta$ -ionon wurden 4-Oxy- $\beta$ -ionon, 4-Keto- $\beta$ -ionon und 4-Acetoxy-cis-tetrahydro-ionol dargestellt. Durch Wasserentzug aus 4-Oxy- $\beta$ -ionon erhält man in guten Ausbeuten Dehydro- $\beta$ -ionon. 4-Acetoxy- $\beta$ -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- $\beta$ -ionon

von P. Karrer und E. Leumann.

(30. V. 51.)

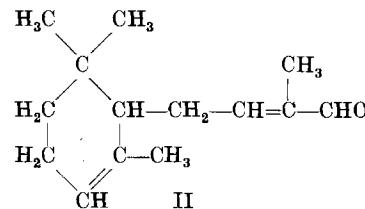
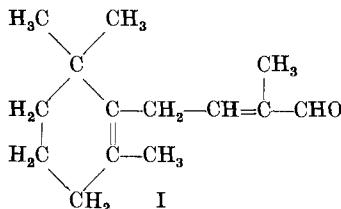
Die in unserem Laboratorium entwickelte neue Methode zur Darstellung von Dehydro- $\beta$ -ionon erlaubte erstmals, diese bisher schwer zugängliche Verbindung in grösseren Mengen darzustellen und als Ausgangspunkt für weitere Synthesen zu verwenden. Als Beispiel einer solchen versuchten wir die Anwendung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

Aus  $\beta$ -Ionon und  $\alpha$ -Ionon sind in den letzten Jahren mit Hilfe dieser *Darzens'schen* Glycidesterkondensation die  $\text{C}_{14}$ -aldehyde der Formeln I und II erhalten worden<sup>1)</sup>.

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

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

Glycidesters III decarboxyliert sich indessen die entstandene Glycidäure IV nur zum Teil spontan — im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung aus  $\beta$ -Ionon —, so dass der nicht decarboxylierte Anteil einer nachträglichen Kohlendioxyd-Spaltung unterworfen werden



muss. Solche Decarboxylierungen der Glycidäure aus  $\beta$ -Ionon und  $\alpha$ -Ionon wurden von *Heilbron* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> mit Kupferpulver und Pyridin durch Erhitzen im Vakuum durchgeführt, während *Milas*<sup>2)</sup> die Decarboxylierung durch Erhitzen mit Pyridin auf 130° unter Atmosphärendruck in einer Stickstoffatmosphäre erzielte. An der aus Dehydro- $\beta$ -ionon von uns hergestellten Glycidäure IV führten wir die Decarboxylierung durch vorsichtiges Erhitzen im Hochvakuum aus<sup>3)</sup>), wobei indessen ein grosser Anteil der Substanz verharzte.

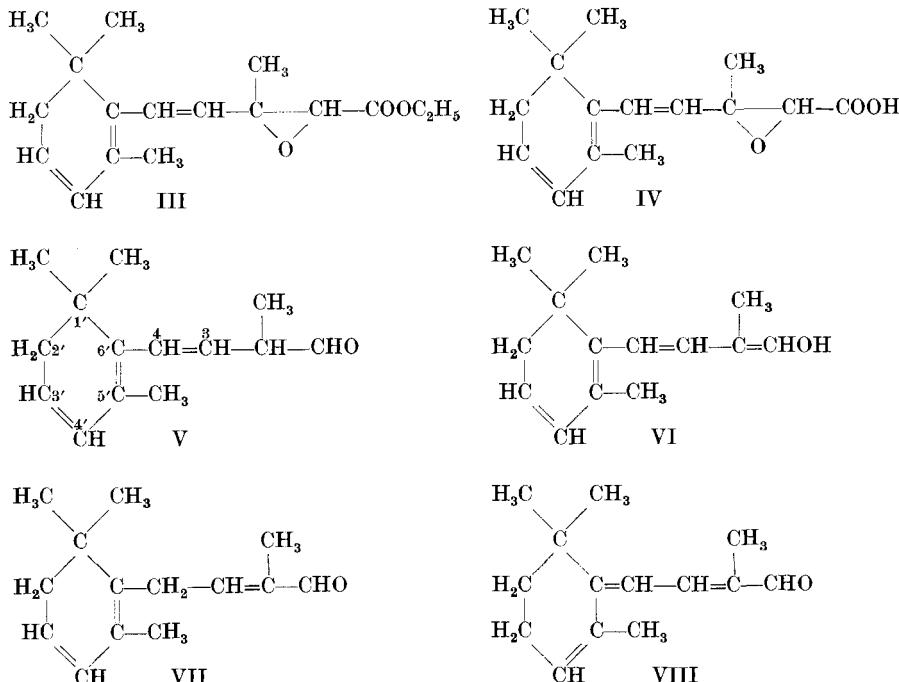
Der durch Decarboxylierung entstandene Aldehyd V bzw. VI ist ein hellgelbes Öl. Wider Erwarten wies sein Spektrum ein Absorptionsmaximum auf, welches ungefähr gleichwellig liegt wie dasjenige des Dehydro- $\beta$ -ionons; die Extinktionen der Absorptionsmaxima liegen höher als bei denjenigen des Dehydro- $\beta$ -ionons. Der Aldehyd liefert ein Phenylsemicarbazone, welches sich im Schmelzpunkte und im Absorptionsspektrum vom Phenylsemicarbazone des Dehydro- $\beta$ -ionons stark unterscheidet. Aus diesen Beobachtungen ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass dem Aldehyd nicht die Formel VII zukommen kann, welche eine wesentlich kürzerwellige Absorption im UV. verlangt als Dehydro- $\beta$ -ionon. Mit den optischen Daten befindet sich nur die Formel V bzw. VI in Übereinstimmung, welch letztere ein durchgehend konjugiertes System von Doppelbindungen enthält. Wir haben auch noch die Formel VIII für den neuen Aldehyd in Erwägung gezogen. Diese konnte aber durch das Ergebnis des Abbaus mit Ozon ausgeschlossen werden. Durch Ozonabbau erhielten wir nämlich aus dem Aldehyd nur asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, dagegen keine 1,1-Dimethylglutarsäure, wie dies Formel VIII verlangen würde. Der aus Dehydro- $\beta$ -ionon neu dargestellte Aldehyd besitzt demnach die Konstitution des 2-Methyl-4-[1',1',5'-trimethyl-

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

<sup>2)</sup> *N. A. Milas* und Mitarbeiter, Am. Soc. 70, 1584 (1948).

<sup>3)</sup> Vgl. *O. Isler* und Mitarbeiter, Helv. 30, 1911 (1947).

c.-hexadien-(3',5')-yl-(6')]-buten-(3)-als oder könnte auch als Dehydro- $\beta$ -ionyliden-oxymethylen bezeichnet werden.



Das chemische Verhalten des Aldehyds steht mit der Formulierung VI, als einer Oxymethylenverbindung, in Übereinstimmung. Alle Versuche, die Verbindung mit Alkylmagnesiumsalzen, insbesondere auch mit dem Dimagnesiumsalz des 1-Oxy-3-methyl-pentenins-(4) zu kondensieren, schlugen fehl, was auf die Enolisierung der Aldehydgruppe zurückgeführt werden muss. Der Aufbau eines Dehydro-vitamins A nach einer analogen Methode wie sie *O. Isler* und Mitarbeiter für Vitamin A ausgearbeitet haben, liess sich daher nicht verwirklichen.

### Experimenteller Teil.

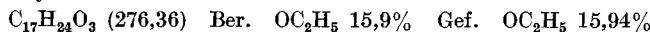
#### Dehydro- $\beta$ -ionyliden-oxymethylen.

In die unter Stickstoff gehaltene Mischung von 13,5 g Dehydro- $\beta$ -ionon und 15 g Chloressigester trug man unter kräftigem Turbinieren und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz innert 40 Minuten 6 g fein pulverisiertes Natriummethylat ein. Die Mischung färbte sich sofort braun und wurde weitere 4 Stunden bei  $-20^{\circ}$  gerührt. Nunmehr gab man zur Verseifung des gebildeten Glycidesters die berechnete Menge methanolischer Kalilauge zu und rührte weitere 2 Stunden, während welcher Zeit man die Temperatur langsam auf  $+10^{\circ}$  ansteigen liess.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat hinterliess der Ätherextrakt nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum ein rotorange-farbenes Öl mittlerer

Viskosität (6,5 g = A). Die wässrig alkalische Phase wurde mit 2-n. Schwefelsäure bis pH 5 angesäuert und gleichfalls mit Äther extrahiert. Auch hier erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung 6 g stark viskoses, rotes Öl (= B).

A ergab bei der Destillation unter 0,01 mm Druck 5 g gelbes Öl mit Sdp. 80–115° (= C), sowie 1 g stark viskoses gelbes Öl mit Sdp. 115–140° (= D). D erwies sich als noch unverseifter Glycidester:



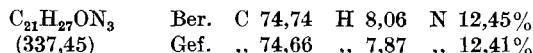
Er wurde nach nochmaliger Verseifung zusammen mit B langsam im Hochvakuum decarboxyliert, wobei noch 1,5 g Aldehyd abdestillierten (= F). Die Decarboxylierung setzte bei 120° unter Aufschäumen ein und war nach 45 Minuten beendet.

C und F haben wir darauf gemeinsam im Hochvakuum rektifiziert, wobei der Aldehyd im Kragenkölbchen bei 64–65°/0,01 mm als hellgelbes Öl überging. Ausbeute 4 g.



Der Aldehyd reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schwach. Absorptionsmaximum in Äthanol 343 m $\mu$ .

Durch 15 Minuten dauerndes Erwärmen äquimolekularer Mengen Aldehyd und Phenylsemicarbazid in wenig Methanol wurde das Phenylsemicarbazone dargestellt, welches beim Erkalten auskristallisierte und aus Methanol umkristallisiert wurde. Nadeln, Smp. 183–184°.



Das Phenylsemicarbazone besitzt in Alkohol Maxima bei 238 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,37$ ) und 283 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,63$ ).

Ozonabbau: 0,5 g des Aldehyds wurden in üblicher Weise in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Eiskühlung 6 Stunden lang ozonisiert (ca. 6 Blasen/sec). Als Vorlagen dienten zwei kleine Gefäße, welche mit je 3 cm<sup>3</sup> Wasser beschickt waren und ebenfalls mit Eis gekühlt wurden. Nach der angegebenen Zeit war die anfänglich gelbe Färbung verschwunden; man nahm das Ozonisierungsprodukt in 15 cm<sup>3</sup> Wasser auf, gab den Inhalt der Vorlagen hinzu und verkochte die Ozonide während 40 Minuten unter Zusatz einiger Tropfen Perhydrol. Nach dem Erkalten hat man ausgeäthert, die Ätherlösung verdampft und die Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein gelber Sirup, welchen wir in 15 cm<sup>3</sup> heissem Wasser aufnahmen, vom Ungleisten abfiltrierten und 30 Minuten mit einer Lösung von 1 g Kupferacetat in 10 cm<sup>3</sup> Wasser kochten. Dabei schied sich kein Kupfersalz von eventuell gebildeter asymmetrischer Dimethylglutarsäure ab. Man filtrierte von etwas ausgeschiedenem Kupfer ab, engte das Filtrat im Vakuum auf 5 cm<sup>3</sup> ein, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und ätherte aus. Nach dem Verjagen des Äthers und Trocknen des Rückstandes bei 100° im Vakuum nahm man letzteren in wenig Benzol auf, versetzte mit Petroläther bis zur Trübung und liess die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure nach Zugabe eines Impfkristalls auskristallisieren. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolz sie bei 137–139° und gab mit dem reinen Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

### Zusammenfassung.

Aus Dehydro- $\beta$ -ionon wurde nach der *Darzens*'schen Glycidesterkondensation ein Aldehyd  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$  aufgebaut, dessen Konstitution diejenige des 2-Methyl-4-[1',1',5'-trimethyl-c.-hexadien-(3',5')-yl-(6')]-buten-(3)-als (V) bzw. Dehydro- $\beta$ -jonyliden-oxymethylens (VI) ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.