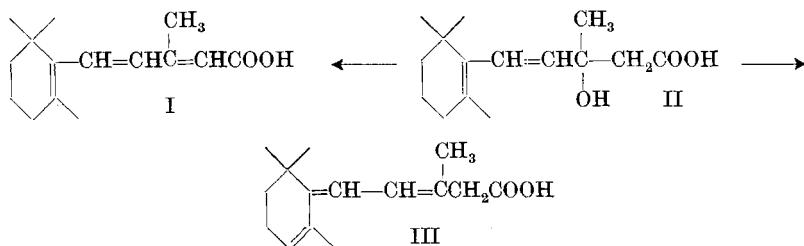


313. Über die Konstitution einiger aus β -Jonon früher hergestellter ungesättigter Verbindungen

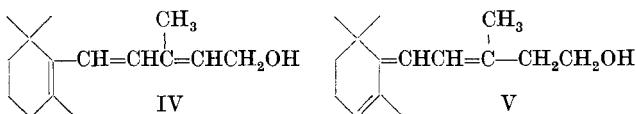
von P. Karrer und J. Kebrle.

(18. X. 52)

Vor 20 Jahren¹⁾ wurde in unserem Laboratorium aus β -Jonon, Bromessigester und Zink die β -Jonylideneessigsäure (I) in kristallisierte Form erhalten. Daneben bildeten sich grössere Mengen nicht kristallisierender Säure, in der man eine stereoisomere Form vermutete¹⁾. Kürzlich wurde fast zu gleicher Zeit von verschiedenen Seiten²⁾ der Nachweis erbracht, dass es sich bei jenem nicht kristallisierenden Umsetzungsergebnis um eine mit β -Jonylideneessigsäure (I) strukturisomere Form III handelt, die ihre Entstehung einer Allylumlagerung der Oxysäure II vor der Wasserabspaltung verdankt.



Das Dehydrierungsprodukt von II ist somit stets eine Mischung von I und III, wobei III mengenmässig überwiegt. Infolgedessen stellt auch der aus dem Estergemisch von I und III durch Reduktion erhältene „ β -Jonylidene-äthylalkohol“³⁾ ein Gemisch der Isomeren IV und V dar.

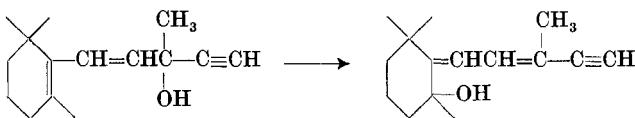


¹⁾ P. Karrer, H. Salomon, R. Morf & O. Walker, Helv. **15**, 878 (1932).

²⁾ N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederl. Patentanmeld. vom 16. 7. 49 (Erfinder H. O. Huisman); Verf. zur Herstellung von β -Jonylidene-acetaldehyd. — Eastman Kodak Comp. Rochester, N.Y. (USA.), Amerikan. Patentanmeld. v. 22. 4. 1950 (Erfinder Ch. D. Robeson): Verf. zur Darstellung von Vitamin-A-wirksamen Polyencarbon-säuren, ihren Estern, Vitamin-A-Alkoholen bzw. ihren Estern. — H. O. Huisman, A. Smit, S. Vromen & L. G. M. Fisscher, R. **71**, 899 (1952). — W. Oroshnik, G. Karmas & A. D. Mebane, Am. Soc. **74**, 3807 (1952).

³⁾ Gould & Thompson, Am. Soc. **57**, 340 (1935). — Milas & Harrington, Am. Soc. **69**, 2247 (1947).

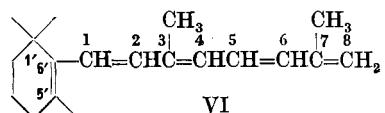
Ähnliche Allylumlagerungen an β -Jonon-Derivaten hatten wir bereits früher beobachtet und beschrieben¹⁾, z. B.:



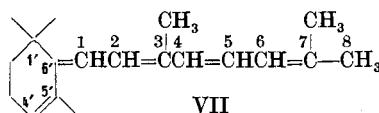
Diese Erfahrungen haben uns veranlasst, einige weitere, von uns in den Jahren 1948/49 auf analoge Weise dargestellten Kohlenwasserstoffe auf ihre Konstitution nochmals zu untersuchen, da auch in jenen Fällen eine durch Allylumlagerung bedingte Verschiebung der Doppelbindungen möglich schien. Über diese Nachprüfung und die durch sie notwendigen Berichtigungen einiger Strukturformeln haben wir folgendes mitzuteilen:

Ein zuerst von E. Shantz²⁾ und später von uns³⁾ auf anderem Wege dargestellter Kohlenwasserstoff, dem die Formel VI (1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-3,7-dimethyl-octatetraen-(1,3,5,7)) zuerteilt worden war²⁾³⁾, besitzt in Wirklichkeit die Struktur VII des 1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(4')-yliden-(6')]-3,7-dimethyl-octa-triens-(2,4,6).

Der Beweis dafür wurde durch die Feststellung erbracht, dass die Verbindung bei der Oxydation mittels Ozon keinen Formaldehyd liefert (Nachweis durch die Methode nach Dœuvre⁴⁾).



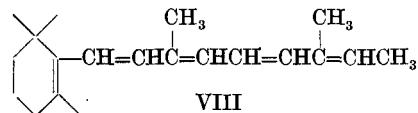
VI



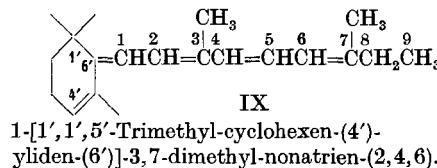
VII

Auf die wahrscheinliche Struktur VII für diese Verbindung hatten kürzlich auch Oroshnik et al.⁵⁾ hingewiesen.

Dem auf analogem Weg⁶⁾ gewonnenen „Axerophthen“ ist daher statt der Konstitution VIII die neue Formel IX zuzuteilen und dem 15-Äthylaxerophthen⁷⁾ statt Formel X die Struktur XI (s. S. 2572).



VIII



IX

1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(4')-yliden-(6')]-3,7-dimethyl-nonatrien-(2,4,6).

¹⁾ P. Karrer & J. Benz, Helv. **31**, 390 (1948). — P. Karrer & P. Schneider, M. **81**, 111 (1950).

²⁾ E. Shantz, Am. Soc. **68**, 2553 (1946).

³⁾ P. Karrer & J. Benz, Helv. **31**, 1607 (1948).

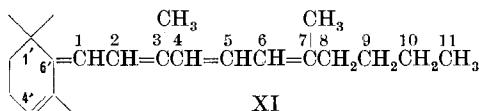
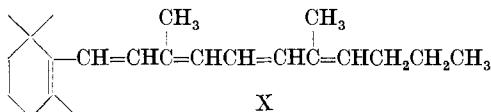
⁴⁾ J. Dœuvre, Bl. **1936**, 613. — Y. R. Naves, Helv. **32**, 1151 (1949).

⁵⁾ W. Oroshnik, G. Karmas & A. D. Mebane, Am. Soc. **74**, 3807 (1952).

⁶⁾ P. Karrer & J. Benz, Helv. **31**, 1048 (1948); **32**, 233 (1949).

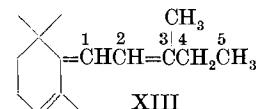
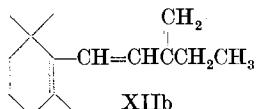
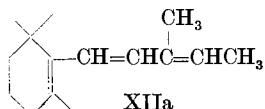
⁷⁾ P. Karrer, D. K. Patel & J. Benz, Helv. **32**, 1938 (1949).

Ob bei der Herstellung des „Axerophtens“ IX der gleichzeitig entstehende Kohlenwasserstoff Z¹⁾ mit Absorpt.-Max. 310 m μ , für den bisher keine Konstitutionsformel diskutiert werden konnte, vielleicht entsprechend VIII gebaut ist, soll noch abgeklärt werden.



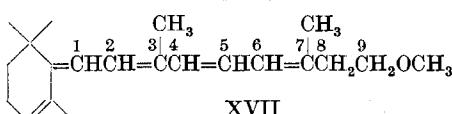
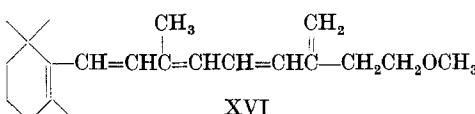
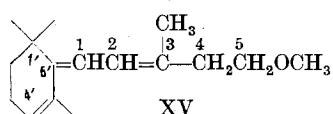
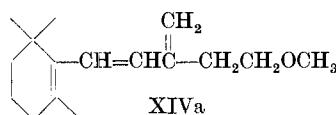
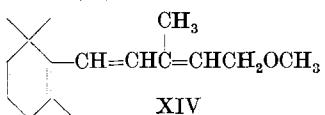
1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(4')-yilden-(6')] -3, 7-dimethyl-undecatrien-(2, 4, 6).

Eine Formeländerung ist ferner für das sog. „ β -Jonyliden-äthan“²⁾ notwendig; statt XIIa oder XIIb ist diesem Kohlenwasserstoff das Strukturbild XIII, d. h. dasjenige des 1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(4')-yilden-(6')] -3-methylpentens-(2) zuzuweisen.



Als Beweis für die neue Formel dient die Tatsache, dass wir durch Abbau mit Ozon Methyläthylketon erhielten, charakterisiert als p-Nitrophenylhydrazone, Smp. 128°.

Es erhob sich weiterhin die Frage, ob die Formeln des O-Methyl-jonyliden-äthylalkohols³⁾ (XIV od. XIVa) und der “isomeren Form des Vitamin-A-methyläthers“³⁾ (XVI) zu modifizieren und in XV (1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(4')-yilden-(6')] -5-methoxypenten-(2)) bzw. XVII (1-[1', 1', 5'-Trimethyl-cyclohexen-(4')-yilden-(6')] -9-methoxy-nonatrien-(2, 4, 6)) abzuändern seien.



Dies scheint aber nicht der Fall zu sein.

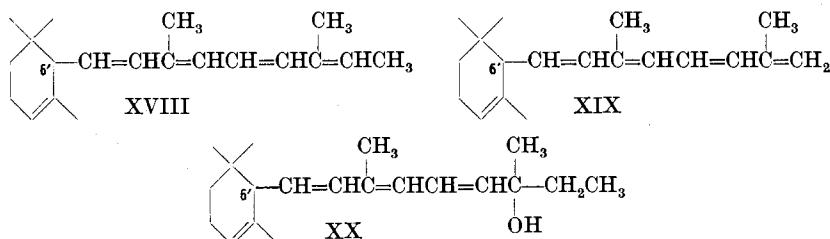
¹⁾ P. Karrer & J. Benz, Helv. **32**, 233 (1949).

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

³⁾ P. Karrer & K. P. Karanth, Helv. **33**, 2202 (1950).

O-Methyljonyliden-äthylalkohol gab nämlich bei der Oxydation mit Ozon weder Methyl-methoxyäthylketon, was beim Vorliegen der Struktur XV zu erwarten wäre, noch Formaldehyd, was gegen die Konstitution XIVa spricht. Andererseits wurden nach dem Ozonabbau der „isomeren Form des Vitamin-A-methyläthers“ (XVI) nach der Methode von *Doeuvre* 24% Formaldehyd bestimmt, was sehr wahrscheinlich macht, dass zum mindesten ein wesentlicher Anteil der Substanz aus Verbindung XVI besteht.

Auch die früher aufgestellten Formeln XVIII für Isoaxerophthen¹⁾ und XIX für Isodesmethyl-axerophthen²⁾ bedürfen keiner Änderung. Da das C-Atom 6' im α -Jononring in gesättigtem Zustand vorliegt, kann hier eine Wanderung des Carbinol-hydroxyls (vgl. XX) in den Ring nicht stattfinden und eine Allylumlagerung bleibt aus; Isoaxerophthen (XVIII) gibt beim Abbau mit Ozon kein Methyläthylketon, ist demnach von „Axerophthen“ (X) verschieden, was auch durch das ca. 38 m μ kürzerwellige Absorptionsspektrum s. Z. bewiesen worden ist¹⁾.



Sowohl Isoaxerophthen (XVIII) wie Iso-desmethyl-axerophthen (XIX) besitzen charakteristische Dreibandenspektren³⁾, während Vitamin A bekanntlich ein Einbandenspektrum aufweist; daraus geht hervor, dass nicht die „Retro-jonyliden-Struktur“ wie sie in VII, IX, XI usw. vorliegt, an sich für ein Dreibandenspektrum verantwortlich ist, sondern dass ein solches auch bei anderer Lage der Doppelbindungen vorkommt.

Zusammenfassung.

Die Formeln einiger früher aus β -Jonon hergestellter ungesättigter Verbindungen wurden überprüft und in mehreren Fällen berichtigt. Einige der früher als β -Jonylidenderivate formulierten Stoffe besitzen in Wirklichkeit die Retro-jonyliden-Struktur.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ P. Karrer, K. P. Karanth & J. Benz, Helv. **32**, 436 (1949).

²⁾ P. Karrer, K. P. Karanth & J. Benz, Helv. **32**, 1036 (1949).

³⁾ Helv. **32**, 436, 1036 (1949).