

## 27. Veratrum-Alkaloide.

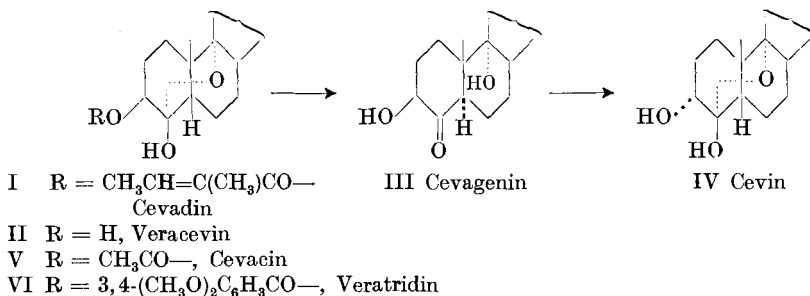
8. Mitteilung<sup>1)</sup>).

# Über die Konstitution der Ringe C und D des Cevadins und verwandter Alkaloide

von M. V. Mijović, E. Sundt, E. Kyburz, O. Jeger und V. Prelog.

(14. XII. 54.)

Das Veratrum-Alkaloid Cevadin,  $C_{32}H_{49}O_9N$ , stellt den Angelica-säure-ester des Alkamins Veracevin,  $C_{27}H_{43}O_8N$ , dar. Dieses letztere wird leicht durch Alkalien isomerisiert und geht dabei in die isomeren Alkamine Cevagenin und Cevin über. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich hier um Reaktionen in den Ringen A und B des Steroid-Alkaloid-Gerüsts handelt, welche durch die Teilformeln I–IV wiedergegeben werden können<sup>2)</sup>).



Die Ester-Alkaloide Cevacin (3-Acetyl-veracevin (V)) und Veratridin (3-Veratroyl-veracevin (VI)) stehen zu den isomeren Alkaminen – Veracevin, Cevagenin und Cevin – in analogem Verhältnis wie das Cevadin.

Im Gegensatz zu den freien Alkaminen, welche wie z. B. das Cevin bei der Oxydation mit Chromsäure bisher nur Oxydationsprodukte lieferten, bei denen das Kohlenstoff-Gerüst weitgehend abgebaut ist<sup>3)</sup>, gibt das Ester-Alkaloid Cevadin durch milde Oxydation mit Chromsäure eine Verbindung  $C_{32}H_{41}O_7N$ . Dieses Oxydationsprodukt lässt sich vom Cevadin,  $C_{32}H_{49}O_9N$ , formell durch Verlust von 2 Mol Wasser und 4 Wasserstoffatomen ableiten und enthält noch alle Kohlenstoffatome des Ausgangsproduktes. Es zeigt eine

<sup>1</sup>) 7. Mitt. Helv. **37**, 2302 (1954).

<sup>2)</sup> Vgl. D. H. R. Barton, O. Jeger, V. Prelog & R. B. Woodward, *Experientia* **10**, 81 (1954).

<sup>3</sup>) *L. C. Craig & W. A. Jacobs*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2252 (1939); *J. biol. Chemistry* **134**, 123 (1940); **141**, 253 (1941).

tiefblau-violette Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid und besitzt interessante Absorptionsspektren im UV. und IR. Die UV.-Absorptionsspektren in neutraler und alkalischer Lösung (Fig. 1, Kurven 1



Fig. 1.

UV.: Verbindung XIV: 1) in Feinsprit,  $n = 0$ ; 2) in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge,  $n = 1$ . 7-Oxy-indanon-(1): 3) in Feinsprit,  $n = 0,5$ ; 4) in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge,  $n = 1,5$ . Methyläther XV: 5) in Feinsprit,  $n = 2$ .

und 2) weisen, wie der Vergleich mit den Spektren synthetischer Verbindungen (z. B. 7-Oxy-indanon-(1); Fig. 1, Kurven 3 und 4) zeigt, darauf hin, dass es sich um eine Verbindung handelt, die ein 7-Oxy-indanon-(1)-System (VII) enthält. Auch das IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 2, Kurve 1) steht mit der Annahme, dass sie eine Teilstruktur VII besitzt, in guter Übereinstimmung. Insbesondere konnte durch den Vergleich der UV.- und IR.-Absorptionsspektren die ringhomologe Teilstruktur eines 8-Oxy-tetralons-(1) ausgeschlossen werden<sup>1)</sup>.

Das mit dem Cevadin verwandte Ester-Alkaloid Veratridin,  $C_{36}H_{51}O_{11}N$ , gab bei der Oxydation mit Chromsäure eine Verbindung  $C_{36}H_{45}O_{10}N$  (wahrscheinlich  $C_{36}H_{43}O_9N, H_2O$ ), welche nach ihren Absorptionsspektren im UV. und IR. eine analoge Konstitution wie das Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{41}O_7N$  aus dem Cevadin besitzen dürfte. Da es bisher nicht ge-

<sup>1)</sup> Die Vergleichsspektren von 7-Oxy-indanon-(1), 8-Oxy-tetralon-(1) und ihrer Derivate wurden uns in verdankenswerter Weise von Prof. R. B. Woodward, Cambridge, Mass., zur Verfügung gestellt.

lungen ist, dieses Produkt in kristalliner Form zu erhalten, haben wir auf die Fortführung der Untersuchung in dieser Richtung verzichtet.

Für die Aufklärung der Konstitution des Oxydationsproduktes  $C_{32}H_{41}O_7N$  waren neben den UV.- und IR.-Absorptionsspektren besonders die folgenden Reaktionen von Bedeutung.

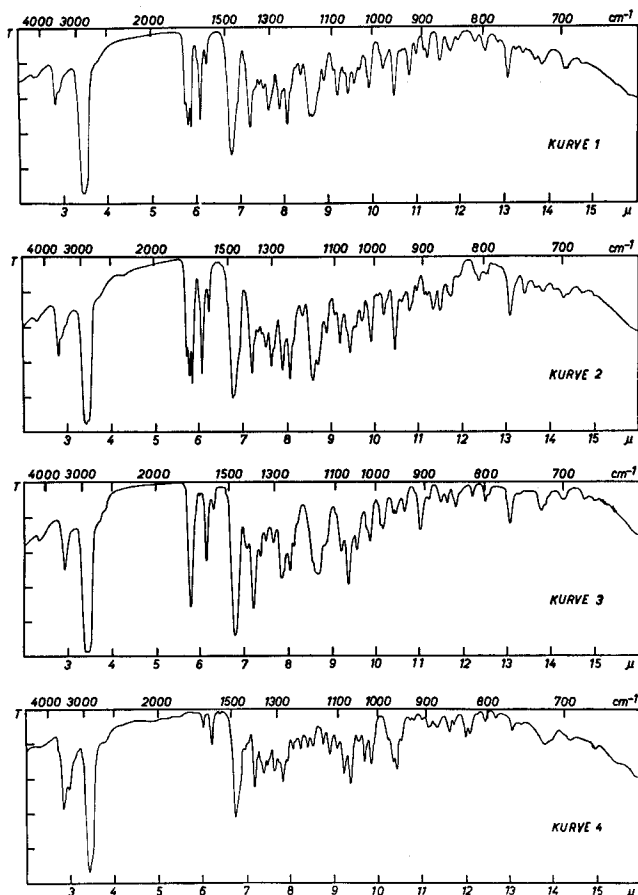


Fig. 2.

IR.: 1) Verbindung XIV in Nujol; 2) Isomeres der Verbindung XIV in Nujol; 3) Methyläther XV in Nujol; 4) Verbindung XVIII in Nujol.

a) Mit Diazomethan entstand ein Methyläther  $C_{33}H_{43}O_7N$ , der erwartungsgemäss nicht mehr die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid zeigte. Sein UV.-Absorptionsspektrum war demjenigen des Oxydationsproduktes ähnlich (Fig. 1, Kurve 5) und blieb in alkalischer Lösung unverändert. Offenbar wird durch das Diazomethan das phenolische Hydroxyl des 7-Oxy-indanon-(1)-Systems veräthert.

b) Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumoxyd-Katalysator in Feinsprit nimmt das Oxydationsprodukt

$C_{32}H_{41}O_7N$ , ähnlich wie das Cevadin selbst, 1 Mol Wasserstoff auf. Das amorphe Hydrierungsprodukt zeigt das gleiche Verhalten gegenüber Eisen(III)-chlorid und das gleiche UV.-Absorptionsspektrum wie das Ausgangsprodukt. Anscheinend wird bei dieser Art von Hydrierung lediglich die Doppelbindung des Angelicasäure-Restes abgesättigt. Da dabei zwei diastereomere Produkte entstehen können, die nur schwer trennbar sein dürften<sup>1)</sup>, ist es begreiflich, dass das Hydrierungsprodukt nicht kristallisiert.

c) Die Hydrierung mit einem Platinoxid-Katalysator in Eisessig hörte erst nach Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff auf. Auch in diesem Falle erhielten wir ein amorphes Hydrierungsprodukt. Sein UV.-Absorptionsspektrum war jedoch stark verschieden von demjenigen des Ausgangsproduktes und zeigte die typischen Merkmale des UV.-Absorptionsspektrums eines substituierten Phenols (vgl. d)). Es lässt sich daraus schliessen, dass bei dieser Art von Hydrierung neben der Doppelbindung des Angelicasäure-Restes auch die Carbonyl-Gruppe des 7-Oxy-indanon-(1)-Systems abgesättigt wird.

d) Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu einer kristallinen Verbindung  $C_{27}H_{39}O_6N$ , deren UV.-Absorptionsspektren in neutraler, saurer und alkalischer Lösung (Fig. 3, Kurven 1, 3 und 2) zeigen, dass es sich um ein substituiertes Phenol handelt.

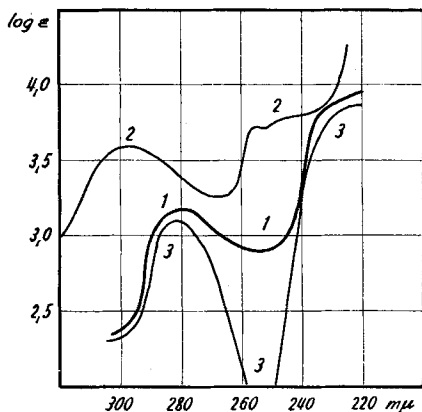


Fig. 3.

UV.: Verbindung XVIII: 1) in Feinsprit; 2) in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge; 3) in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure.

Im Einklang damit steht das IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 2, Kurve 4), in welchem keine für die Carbonyl-Gruppen typische Banden auftreten. Es folgt daraus, dass bei der Reduktion des Oxydationsproduktes mit Lithiumaluminiumhydrid, der Angelicasäure-Rest abgespalten und die anwesenden Carbonyl-Gruppen zu sekun-

<sup>1)</sup> Vgl. das Verhalten des Cevadins bei der katalytischen Hydrierung: A. Stoll & E. Seebeck, *Helv.* **35**, 1270 (1952).

dären Oxy-Gruppen reduziert wurden. Aus der empirischen Formel des Reduktionsproduktes lässt sich schliessen, dass im Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{41}O_7N$  zwei solche Carbonyl-Gruppen anwesend waren, von welchen die eine dem 7-Oxy-indanon-(1)-System angehörte.

e) Mit sehr verdünnten Alkalien wird das Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{41}O_7N$  isomerisiert. Es entsteht dabei eine kristalline Verbindung, die sich vom Ausgangsprodukt besonders durch ihr stärker positives Drehungsvermögen und im „Finger-print“-Gebiet des IR.-Absorptionsspektrums (Fig. 2, Kurve 2) unterscheidet. Das UV.-Absorptionsspektrum bleibt dagegen unverändert. Es liegt die Annahme nahe, dass es sich hier um Epimerisierungen am C-5 handelt, also um einen ähnlichen Vorgang, wie er bei dem Übergang von Veracevin in Cevagenin postuliert wird (vgl. S. 231).

Bei der Interpretierung des Reaktionsverlaufes der Oxydation von Cevadin mit Chromsäure muss man zuerst die Tatsache berücksichtigen, dass es nicht möglich ist, die 7-Oxy-indanon-(1)-Teilstruktur in dem von *W. A. Jacobs & S. W. Pelletier*<sup>1)</sup> für sauerstoffreiche Veratrum-Alkaloide vorgeschlagenen und sehr wahrscheinlich richtigen Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst (vgl. z. B. Formel XIII) zu lokalisieren. Es muss vielmehr angenommen werden, dass bei der Bildung des Oxydationsproduktes  $C_{32}H_{41}O_7N$  eine wesentliche Änderung dieses Gerüsts stattfindet. Sehr plausibel lässt sich die Entstehung eines 7-Oxy-indanon-(1)-Systems erklären, wenn man annimmt, dass im Cevadin die Teilstruktur VIII vorliegt, die in dem Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst von *Jacobs & Pelletier* mühelos eindeutig lokalisiert werden kann. Es bleibe nicht unerwähnt, dass für das Vorliegen einer solchen Teilstruktur im Cevadin auch verschiedene andere experimentelle Tatsachen sprechen, die schon früher<sup>2)</sup> diskutiert worden sind.

Die Oxydation einer Verbindung von der Teilstruktur VIII mit Chromsäure gibt allem Anschein nach zuerst ein En-trion IX, das in stark saurem Medium zu Dien-dion X cyclisiert wird, dessen Umlagerung schliesslich zum  $\alpha$ -Keto-phenol VII führt.

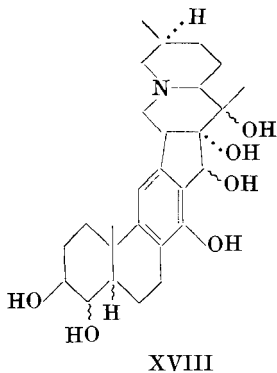
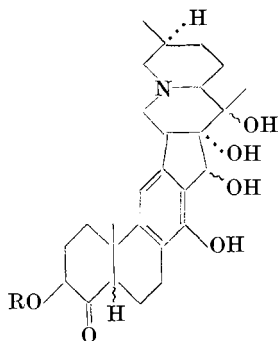
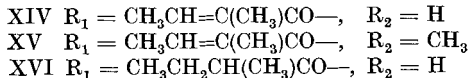
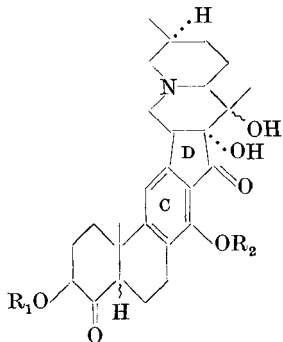
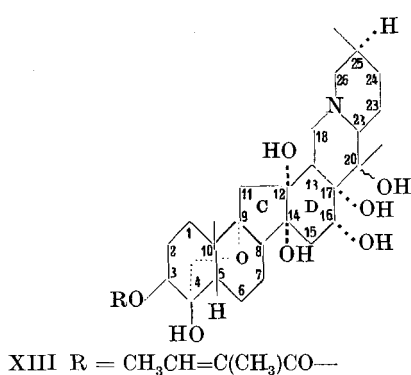
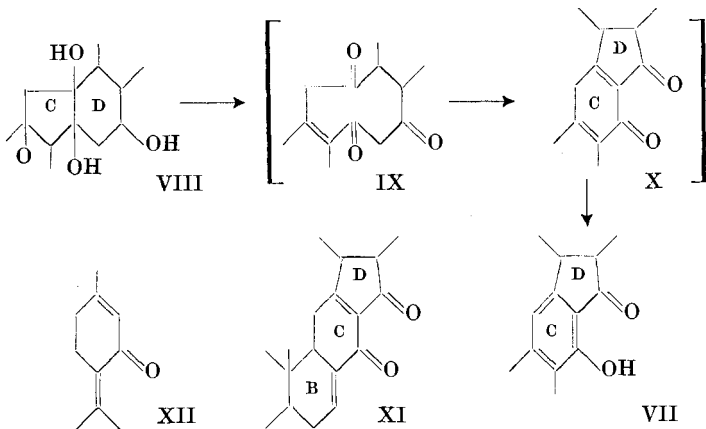
Für die Konstitution des Cevadins und somit auch für diejenige der Alkamine Veracevin, Cevagenin und Cevin sowie der verwandten Ester-Alkaloide Cevacin und Veratridin lassen sich daraus folgende Schlussfolgerungen ziehen:

a) Der Ring C muss fünf- und der Ring D sechsgliedrig sein. b) Am C-16 muss eine sekundäre Oxy-Gruppe sitzen. c) Der Sauerstoff im Ring B liegt am C-9. Die andere Alternative, dass er nämlich am C-7 liegt, die durch die bisherigen Arbeiten nicht ausgeschlossen werden konnte, ist auf Grund der leichten Bildung des 7-Oxy-indanon-(1)-Systems sehr wenig wahrscheinlich. Wenn der Sauerstoff im Ring B am C-7 sitzen würde, so müsste das Dien-dion-System, das primär entsteht, die Teilstruktur XI haben. Nun ist es aber bekannt,

<sup>1)</sup> J. org. Chemistry **18**, 765 (1953).

<sup>2)</sup> *D. H. R. Barton, O. Jeger, V. Prelog & R. B. Woodward*, *Experientia* **10**, 81 (1954).

dass Verbindungen mit einer solchen Teilstruktur, wie z. B. das Piperitenon (XII), aus theoretisch verständlichen Gründen nicht leicht in Phenole umgelagert werden<sup>1)</sup>. d) Es ist wahrscheinlich, dass am C-17



<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Kuhn & H. Schinz, *Helv.* **36**, 161 (1953).

kein Wasserstoffatom sitzt, sonst müsste in alkalischer Lösung, wegen der Anwesenheit einer Oxy-Gruppe am C-20 in  $\beta$ -Stellung zum Carbonyl leicht eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keto-Gruppierung entstehen, deren Anwesenheit durch ihr typisches Absorptionsmaximum im UV. leicht nachweisbar wäre.

Die Schlussfolgerungen a) bis d) bilden eine starke Stütze für die Formel XIII des Cevadins, die vor kurzem für dieses Alkaloid abgeleitet wurde<sup>1)</sup>. Auf Grund dieser Formel kommt dem Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{41}O_7N$  und seinem Isomeren die Formel XIV mit verschiedener Konfiguration am C-5 zu<sup>2)</sup>. Der Methyläther des Oxydationsproduktes ist XV, sein Dihydro-Derivat XVI und das Tetrahydro-Derivat XVII. Der Verbindung  $C_{27}H_{39}O_6N$ , die aus dem Oxydationsprodukt mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht, kann man schliesslich die Formel XVIII zuschreiben.

Wir danken Herrn Professor A. Stoll, Basel, für die freundliche Überlassung von Cevadin und der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. E. Sundt hatte während der Ausführung dieser Arbeit ein Stipendium des Norges Teknisk Naturvitenskaplige Forskningsråd.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{41}O_7N$  (XIV) aus Cevadin. 1 g reines, nach B. K. Blount<sup>4)</sup> hergestelltes Cevadin vom Smp. 205–206°, wurde in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 20 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und die Lösung während einer Min. tropfenweise mit 5 cm<sup>3</sup> Kiliani-Mischung<sup>5)</sup> (30 mg aktiv. „0“/cm<sup>3</sup>) versetzt.

Nach 10 Min. Schütteln bei Zimmertemperatur wurde auf 0° abgekühlt und der Überschuss an Chromsäure mit 15 cm<sup>3</sup> Methanol zerstört. Hierauf wurde die Reaktionslösung vorsichtig bei 0° mit 15-proz. wässriger Ammoniak-Lösung auf pH 9 gebracht und mit 500 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Die gelbe ätherische Lösung wurde zweimal mit je 70 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt (600 mg) kristallisierte nach dem Bespritzen mit Aceton und zeigte eine tief blauviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Die gelblichen Plättchen (100 mg) vom Smp. 228–229°, die aus dem Rohprodukt nach zweimaliger Umkristallisation aus Aceton-Wasser erhalten worden sind, wurden zur weiteren Reinigung nach dem Verfahren von Craig zwischen Tetrachlorkohlenstoff und 85% Methanol verteilt, wobei nur noch eine geringe Menge farbiger Verunreinigungen abgetrennt werden konnte. Die Reinheit der Verbindung wurde auch papierchromatographisch geprüft. Zur Analyse gelangte ein noch zweimal umgelöstes und bei 130° im Hochvakuum getrocknetes Präparat vom Smp. 230–231°.  $[\alpha]_D = +22.5^\circ$  ( $c = 1.47$ ; Chloroform).

$C_{32}H_{41}O_7N$	Ber. C 69,67	H 7,49	N 2,54%
	Gef. „ 69,46; 69,47	„ 7,52; 7,57	„ 2,35%

<sup>1)</sup> D. H. R. Barton, O. Jeger, V. Prelog & R. B. Woodward, *Experientia* **10**, 81 (1954). Über die Konfiguration am C-25 vgl. *Helv.* **37**, 2302 (1954), und über die Konfiguration am C-10 die nachfolgende 9. Mitteilung.

<sup>2)</sup> Bei analog gebauten, synthetischen Keto-octahydro-phenanthren-Derivaten überwiegt, nach einer Privatmitteilung von D. Arigoni & J. Kalvoda, im Gleichgewichts-gemisch der Stereoisomeren das cis-Isomere.

<sup>3)</sup> Alle Smp. sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die Drehungen wurden in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. **1935**, 123.

<sup>5)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 3564 (1901): 60 g Natriumdichromat, 80 g konz. Schwefelsäure und 270 g Wasser.

UV.-Absorptionsspektren Fig. 1: in Feinsprit, Kurve 1; in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge, Kurve 2. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 1.

Hydrierungsversuche. Die Hydrierungen wurden in der Hydrierungsapparatur nach *N. Clauson-Kaas & F. Limborg*<sup>1)</sup> ausgeführt.

19,53 mg Subst. in 10 cm<sup>3</sup> Feinsprit, mit vorhydriertem Katalysator aus 20 mg Palladiumoxyd: Doppelbindungszahl gef. 1,08. Das amorphe Hydrierungsprodukt, welches nach dem Eindampfen der vom Katalysator abfiltrierten alkoholischen Lösung erhalten wurde, zeigte das gleiche UV.-Absorptionsspektrum in Feinsprit und in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge wie das Ausgangsmaterial.

22,30 mg Subst. in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, vorhydrierter Katalysator aus 23 mg Platin-oxyd: Doppelbindungszahl gef. 1,88. Das ebenfalls amorphe Hydrierungsprodukt zeigte im UV.-Spektrum folgende Absorptionsmaxima: in Feinsprit 280 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,14$ ), in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge 296 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,67$ ).

Methyläther (XV). 135 mg des durch Verteilung gereinigten Oxydationsproduktes XIV wurden in 50 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit frisch bereiteter überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Das Lösungsmittel-Gemisch wurde im Vakuum abgesogen und der Rückstand zweimal aus Aceton-Wasser umgelöst. Die erhaltenen feinen gelblichen Nadeln schmolzen bei 222–224° und zeigten keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid. Das Analysenpräparat wurde bei 160° im Hochvakuum getrocknet. Auch hier wurde die Reinheit der Verbindung papierchromatographisch geprüft.  $[\alpha]_D = \pm 0^0$  ( $c = 0,57$  in Chloroform).

$C_{33}H_{43}O_7N$	Ber. C 70,06	H 7,66	OCH <sub>3</sub> 5,49%
	Gef. „ 69,97	„ 7,74	„ 5,35%

UV.-Absorptionsspektrum: Fig. 1, Kurve 5, in Feinsprit. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 3.

Isomerisierung des Oxydationsproduktes  $C_{32}H_{41}O_7N$  mit verd. Natronlauge. Zu einer vorgewärmten Lösung von 1,1 g Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{41}O_7N$  in 6 cm<sup>3</sup> Methanol wurden aus einer Mikrobürette 1,15 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge zugefügt und das Reaktionsgemisch in reinem, sauerstoff-freiem Stickstoff  $\frac{1}{2}$  Std. in einem Bad von siedendem Methanol erhitzt. Nach dem Erkalten säuerte man mit 6 cm<sup>3</sup> 5-proz. Essigsäure auf ein pH 6–7 an und dampfte das Lösungsmittel im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt, welches nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurückblieb, kristallisierte man einmal aus Aceton-Äther und zweimal aus Feinsprit um. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 140° getrocknet. Smp. 226–228°.  $[\alpha]_D = +57^0$  ( $c = 1,38$  in Chloroform).

$C_{32}H_{41}O_7N$	Ber. C 69,67	H 7,49%	Gef. C 69,30	H 7,65%
--------------------	--------------	---------	--------------	---------

UV.-Absorptionsspektren in Feinsprit und in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge waren mit denjenigen des Ausgangsmaterials identisch. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 2.

Reduktion des Oxydationsproduktes  $C_{32}H_{41}O_7N$  mit Lithiumaluminiumhydrid. Eine Lösung von 600 mg des Oxydationsproduktes in 50 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran (über Natrium und Lithiumaluminiumhydrid destilliert) wurde 2 Std. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss zu einer Suspension von 600 mg Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran getropft und das Reaktionsgemisch 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde auf 0° abgekühlt und das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit 20 cm<sup>3</sup> Essigester zerstört. Nun wurde die Lösung mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, mit 2-n. Schwefelsäure schwach angesäuert (pH 6), mit 20 cm<sup>3</sup> kalt gesättigter wässriger *Seignette*-Salz-Lösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Danach wurde der wässrige Rückstand mit 15-proz. Ammoniak-Lösung auf ein pH von 9–10 gebracht und mit Äther-Tetrahydrofuran (1:1) extrahiert. Die Auszüge wurden je zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Aus dem Äther-Tetrahydrofuran-Auszug erhielt man ein Rohprodukt (400 mg), das aus Aceton-Äther in feinen, farblosen Nadeln (60 mg) vom Smp. 248–250°

<sup>1)</sup> Acta chem. scand. **1**, 884 (1947).



kristallisierte. Das Analysenpräparat schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Feinsprit bei 260–261° und wurde zur Analyse zuerst bei 140° und dann bei 170–180° im Hochvakuum getrocknet.  $[\alpha]_D = +19^\circ$  ( $c = 0,896$ , in Chloroform-Feinsprit 1:1).

$C_{27}H_{39}O_6N$  Ber. C 68,47 H 8,30% Gef. C 68,40; 68,46 H 8,30; 8,35%

UV.-Absorptionsspektren Fig. 3: in Feinsprit, Kurve 1; in 0,01-n. alkoholischer NaOH, Kurve 2; in alkoholischer HCl, Kurve 3. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 4.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt. Die mit dem *Baird* „double beam“-Spektrographen aufgenommenen IR.-Absorptionsspektren in der vorliegenden sowie in der 5., 6., und 7. Mitteilung dieser Reihe, verdanken wir *Hrn. A. Hübscher*.

### Zusammenfassung.

Durch Oxydation des Veratrum-Ester-Alkaloids Cevadin,  $C_{32}H_{49}O_9N$ , mit Chromsäure entsteht eine Verbindung  $C_{32}H_{41}O_7N$ , in der auf Grund ihrer UV.- und IR.-Absorptionsspektren sowie ihres chemischen Verhaltens eine 7-Oxy-indanon-(1)-Teilstruktur (VII) vorliegt. Dieser Befund bildet eine wichtige Stütze für die Formulierung der Ringe C und D in Cevadin (XIII) und verwandten Alkaloiden.

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

## 28. Über die *cis,trans*-isomeren Decen-(3)-one-(2) und Hepten-(3)-one-(2)

von V. Theus<sup>1)</sup>, W. Surber<sup>2)</sup>, L. Colombi<sup>3)</sup> und H. Schinz.

(14. XII. 54.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche, deren Beginn bis ins Jahr 1947 zurückreicht, waren durch die Frage nach der sterischen Form in der Seitenkette der Jonone und Irone angeregt worden<sup>4)</sup>. Es schien uns angezeigt, vorerst die Eigenschaften von einfach gebauten, *cis,trans*-isomeren  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methylketonen zu vergleichen. Da die Literatur darüber spärlich ist<sup>5)</sup> und die betreffenden

<sup>1)</sup> Diss. ETH., Zürich, erscheint demnächst.

<sup>2)</sup> Diss. ETH., Zürich, 1953.

<sup>3)</sup> Diss. ETH., Zürich, 1949.

<sup>4)</sup> Für das  $\beta$ -Jonon schien nach *E. A. Braude & Mitarb.*, J. chem. Soc. **1949**, 1890, die *trans*-Form festzustehen; vgl. auch eine inzwischen erfolgte Bestätigung dieser Ansicht durch *Y. R. Naves & J. Lecomte*, Bull. Soc. chim. France **1953**, 112. Kürzlich zeigten *P. de Tribolet & H. Schinz*, Helv. **37**, 2184 (1954), dass auch das  $\alpha$ -Jonon, entgegen der Annahme von *Y. R. Naves & P. Bachmann*, Helv. **26**, 2157 (1943); **30**, 2222 (1947), *trans*-Form besitzt.

<sup>5)</sup> *E. N. Eccot & R. P. Linstead*, J. chem. Soc. **132**, 905 (1930); *R. Heilmann*, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 1064 (1937).