

Das als Ausgangsmaterial benutzte Hexen-3-ol-1 (I) stammte aus Nachläufen des japanischen Pfefferminzöles⁶⁾. Wie wir feststellen konnten, enthält es einige Prozente *n*-Hexylalkohol. Sie stören weiter nicht, da durch sie verursachte Nebenprodukte im Verlauf der Reaktions-Phasen beseitigt werden. Die Darstellung des Hexenylbromids (II) nach Juvala⁷⁾ verlief befriedigend, ebenso seine Überführung in Hexenylcyanid (III) und Hexen-carbonsäure (IV) nach den üblichen Verfahren. Zur Einhaltung möglichst übersichtlicher Verhältnisse wurden an die Doppelbindung des Chlorids dieser Säure (V) bei Zimmer-Temperatur zunächst 2 Atome Brom addiert. Die Einführung des dritten Bromatoms durch Substitution folgte darauf bei höherer Temperatur. Das so erhaltene Tribrom-heptylsäure-chlorid ließ sich auf normalem Wege glatt in den Äthylester (VI) überführen.

Die Kondensation des Esters mittels aktivierten Zinks mit Lävulin-säure-ester nach Staudinger und Ruzicka (l. c.) lieferte unter gleichzeitiger Dehalogenierung das γ -Lacton der α -Pentenyl- β -methyl- β -oxy-adipinester-säure (VII). Staudinger und Ruzicka gelang es weder ihren Lacton-ester direkt in ein Cycloketon, noch in ein Buten-dicarbon-säure-Derivat zu verwandeln. Sie mußten das Kondensations-Verfahren ändern. Uns selbst führte die Behandlung mit absolut-alkohol. Salzsäure analog Ruzicka und Pfeiffer⁸⁾ ebenfalls nicht zu einem Dicarbon-säure-ester. Die Analysenwerte einer Mittelfraktion des Reaktionsproduktes waren vielmehr die des Ausgangs-Lactons. Trotzdem ließ sich aus ihm durch die Nachreaktion mit Natrium nach Staudinger und Ruzicka⁹⁾ und anschließendes Kochen mit verd. Mineralsäure ein mit Semicarbazid gut reagierendes Öl gewinnen. Die Ausbeute ist dabei wesentlich höher als die, welche nach dem abgeänderten Kondensations-Verfahren von Staudinger und Ruzicka erreicht werden kann. Die näheren Umstände dieser Vorgänge werden wir noch aufzuklären suchen. Das Semicarbazon hatte nach Reinigung den Schmelzpunkt des Jasmon-Semicarbazons, und das daraus in Freiheit gesetzte Keton erwies sich in Eigenschaften und Derivaten als identisch mit dem natürlichen Jasmon aus Jasminblütenöl¹⁰⁾.

Die Darstellung einiger Homologen und Isomeren des Jasmons wurde auf dem gleichen Wege ebenfalls durchgeführt. Ihre Beschreibung sei einer späteren Abhandlung vorbehalten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Hexenyl-3-bromids-1 (II).

Das als Ausgangsmaterial dienende Hexen-3-ol-1 (I) hatte folgende Eigenschaften: Sdp.₇₆₀ 155—158°, $d^{15} = 0.851$, $n_D^{20} = 1.4412$ ¹¹⁾, durch Acetylierung bestimmbarer Alkohol-Gehalt $C_6H_{12}O = 92\%$. Gehalt an unge-

⁶⁾ Walbaum, Journ. prakt. Chem. [2] **96**, 245 [1917].

⁷⁾ B. **63**, 1990 [1930].

⁸⁾ Helv. chim. Acta **9**, 858 [1926].

⁹⁾ Helv. chim. Acta **7**, 257 [1924].

¹⁰⁾ A. Hesse, B. **32**, 2617—2619 [1899].

¹¹⁾ Von Walbaum (l. c.) angegebener Wert $n_D^{20} = 1.48030$ (vergl. Ruzicka u. Pfeiffer, Helv. chim. Acta **17**, 1603 [1934]).

sättigtem Alkohol durch Brom-Titration¹²⁾ bestimmt = 93%. Der Nachweis von *n*-Hexylalkohol als Verunreinigung ließ sich durch Oxydation nach Walbaum (l. c.) führen. Die bis 150° siedende Fraktion des Oxydations-Produktes lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 114.5—115.5°, das identisch mit dem des *n*-Hexylaldehyds ist. Aus 860 g dieses Hexylenalkohols wurden nach Juvala (l. c.) 768 g zur Weiterverarbeitung geeignetes Bromid mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.₁₈ 45—55°, $d^{15} = 1.212$; durch Verseifung mit $n/2$ -alkohol. KOH bestimmbarer Bromid-Gehalt für $C_6H_{11}Br = 98\%$. Eine Mittelfraktion hat: Sdp.₁₃ 46—47°, $d^{15} = 1.209$, $n_D^{15} = 1.4704$, Brom-Aufnahme in Eisessig-Lösung = 92% d. Th.

0.1693 g Subst.: 0.1933 g AgBr.

$C_6H_{11}Br$. Ber. Br 49.02. Gef. Br 48.59.

Hexen-3-nitril-1 (III).

535 g Bromid wurden 8 Stdn. mit 200 g Natriumcyanid, 300 g Äthylalkohol und 240 g Wasser am Rücklaufkühler gekocht. Das isolierte Nitril lieferte nach Vakuum-Fraktionierung eine Ausbeute von 284 g (79% d. Th.).

Eigenschaften der Mittelfraktion: Sdp.₅ 49—50°, $d^{15} = 0.8424$, $n_D^{15} = 1.4367$. Es enthält erklärlicherweise noch gesättigte Anteile.

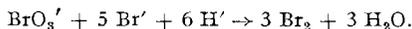
Hexen-3-carbonsäure-1 (IV) nebst Säure-chlorid (V): Durch 2-tägiges Kochen von 240 g Cyanid mit einer Lösung von 160 g Ätzkali in 160 g Wasser und 480 g Äthylalkohol und Isolierung auf üblichem Wege erhält man nach Vakuum-Destillation diese Heptensäure in einer Ausbeute von 236 g (84% d. Th.). Sdp.₅ 98—100°, $d^{15} = 0.949$, $n_D^{15} = 1.4418$. Säure-Gehalt $C_7H_{13}O_2$ titriert = 99.2%. Gehalt an ungesättigter Säure nach Brom-Titration (Alkohol-Lösung) = 90.2%. Zwecks Nachprüfung der Lage der Doppelbindung wurde eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Permanganat-Lösung oxydiert. Als mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oxydationsprodukt ließ sich lediglich Bernsteinsäure nachweisen. Die Doppelbindung befindet sich demnach an gewünschter Stelle.

Durch Umsetzung mit Thionylchlorid erhält man mit einer Ausbeute von 90% d. Th. das Säurechlorid folgender Beschaffenheit: Sdp.₅ 51—53°, $d^{15} = 0.998$, Gehalt an $C_7H_{11}OCl$, durch Verseifung bestimmt, = 100%, Brom-Aufnahme in Eisessig-Lösung = 92% d. Th.

α, γ, δ -Tribrom-*n*-heptylsäure-äthylester (VI).

Zwecks Herstellung ließen wir zunächst unter lebhaftem Rühren und Kühlen mit Eiswasser zu 550 g des Säure-chlorids, 605 g Brom fließen.

¹²⁾ Die bekannte Bromid-Bromat-Titrationsmethode wurde in unserem Laboratorium von Hrn. Dr. R. Lehmann für in Wasser schwerlösliche Körper in folgende geeignete Form gebracht:



Eine Lösung von 2.7837 g $KBrO_3$ + 9.9183 g KBr in 1000 ccm H_2O ist $1/10$ -normal. 25 ccm dieser Lösung setzen mit 10 ccm 40-proz. H_2SO_4 0.2 g Brom in Freiheit.

Eine abgewogene Menge Substanz wird in einem Kolben mit Alkohol oder Eisessig auf 100 ccm aufgefüllt. Mit dieser Lösung titriert man die obige Bromlösung aus einer Burette bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Die zu untersuchende Substanzmenge wählt man praktisch so, daß etwa 10 ccm verbraucht werden.

Die Weiterbehandlung nach Volhard des Dibrom-säure-chlorids¹³⁾ geschah derart, daß bei einer Bad-Temperatur von 70—80° allmählich innerhalb 4—5 Stdn. unter Rühren 766 g Brom zuflossen. Nach Zulauf wurde die Temperatur in weiteren 3 Stdn. bis auf 100° gesteigert. Die heiße Reaktionsmasse wurde hierauf in 600 g absol. Äthylalkohol gegossen und nach einigen Stdn. wie üblich aufgearbeitet. Die Fraktionierung im Vakuum lieferte einen Vorlauf vom Sdp. des α -Brom-heptylsäure-esters, welcher der Verunreinigung des Ausgangsmaterials entstammt. Die Hauptmenge, 1182 g (79% d. Th.), ist ein hellgelbes, geruchloses, im Vakuum unzersetzt siedendes Öl: Sdp.₅ 155—160°, $d^{15} = 1.789$. Mittellauf davon: Sdp.₅ 157—158°, $d^{15} = 1.783$.

0.1908 g Sbst.: 0.2728 g AgBr.

$C_9H_{16}O_2Br_3$. Ber. Br 60.70. Gef. Br 60.30.

γ -Lacton der α -Pentenyl- β -methyl- β -oxy-adipinester-säure(VII).

Ein Gemisch von 395 g Tribrom-ester (1 Mol), 150 g Lävulinsäure-äthylester (reichlich 1 Mol) und 150 g trockenem Benzol läuft unter lebhaftem Rühren zu 150 g mit Jod aktivierten Zink-Spänen, die mit 150 g trockenem, siedenden Benzol bedeckt sind, derart zu, daß die sehr bald lebhaft einsetzende Reaktion ohne weitere Wärme-Zufuhr flott im Gang bleibt. Danach wird noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die Ausbeute am gewünschten Lacton-ester, einem hellgelben geruchlosen Öl, betrug 70 g (27% d. Th.). Sdp.₇ 165—175°, $d^{15} = 1.058$. Ein ausfraktionierter Mittellauf hatte: Sdp.₅ 163—164°, $d^{15} = 1.050$, Gehalt an ungesättigter Verbindung $C_{14}H_{22}O_4$ nach Brom-Titration in Alkohol = 100%.

0.2513 g Sbst.: 0.6085 g CO_2 , 0.1988 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_4$. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.04, H 8.85.

Neben dem Lacton-ester wurde wie bei Staudinger und Ruzicka (l. c.) ein Vorlauf vom Sdp.₇ bis 100° erhalten, aus welchem durch Verseifung Hexen-3-carbonsäure-1 in einer Ausbeute von etwa 25% d. Th., bezogen auf Tribrom-ester, wiedergewonnen werden konnte.

Jasmon (VIII).

70 g Lacton-ester wurden in 140 g absol. Alkohol gelöst, trockner Chlorwasserstoff bei 0° bis zur Sättigung eingeleitet und nach 12-stdg. Stehen 1 Stde. auf dem Dampfbade unter Rückfluß erhitzt. Nachdem darauf 70 ccm Alkohol abdestilliert worden waren, wurde wie bei Ruzicka und Pfeiffer (l. c.) aufgearbeitet. Aus 56 g Reaktionsprodukt, dessen Mittellauf Sdp.₅ 160—164°, $d^{15} = 1.043$ zeigte, konnte so mit 9 g Natrium in 80 ccm Xylol und anschließendem Erhitzen mit 800 g 20-proz. Schwefelsäure, nach Entfernung saurer Bestandteile, eine Fraktion vom Sdp.₅ bis 130° erhalten werden, welche 16.5 g Semicarbazon vom Rohschmelzpunkt 193—195° lieferte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmp. auf 204—206° unter der bekannten Zersetzung und blieb konstant.

0.2068 g Sbst.: 0.4920 g CO_2 , 0.1588 g H_2O . — 0.1297 g Sbst.: 21,5 ccm N (19.3°, 746 mm).

$C_{12}H_{18}ON_3$. Ber. C 65.11, H 8.65, N 19.00.

Gef. „ 64.89, „ 8.59, „ 19.00.

¹³⁾ Nach freundl. Privatmitteilung von Dr. J. Valentiner lassen sich diese Säurechloride gleich den Säuren bromieren, ein Umstand, der für den Brom-Verbrauch von Vorteil ist.

Der Misch-schmp. mit dem Semicarbazon aus natürlichem Jasmon (Schmp. 204—206° unt. Zers.) zeigte keine Depression.

Das durch Zerlegen des reinen Semicarbazons mit 10-proz. Schwefelsäure hergestellte reine Keton hatte folgende Eigenschaften: Sdp.₅ 109—110°, $d^{15} = 0.9466$, $n_D^{15} = 1.50058$.

0.1998 g Sbst.: 0.5886 g CO₂, 0.1732 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.43, H 9.82. Gef. C 80.34, H 9.70.

Natürliches Jasmon hat vergleichsweise: Sdp.₅₋₆ 108—110° $d^{15} = 0.9462$, $n_D^{15} = 1.50067$.

Das synthetische Keton liefert ferner ein Oxim vom Schmp. 45°, welches im Misch-schmp. mit natürlichem Jasmon-oxim keine Depression aufweist. Durch Hydrierung mit Palladium läßt es sich in ein Di- bzw. Tetrahydroketon überführen, deren Identität mit den entsprechenden Derivaten aus natürlichem Jasmon durch die Schmpp. ihrer Semicarbazone (Schmp. 175—176° für das Dihydro- und 165—166° für das Tetrahydro-Produkt) und das Ausbleiben einer Depression ihrer Misch-schmpp. mit den entsprechenden Derivaten aus natürlichem Jasmon erhärtet wurde. Die physikalische und chemische Übereinstimmung des synthetischen Ketons mit Jasmon aus Jasminblütenöl ist demnach erwiesen. Auch beim Vergleich der Gerüche ist kein Unterschied bemerkbar.

Wissenschaftl. Laborat. von Heine & Co. A.-G., Leipzig/Riesa.

131. Heisaburo Kondo und Kyosuke Tsuda: Über die Dehydrierung des Matrins. (XVI. Mittel.¹⁾ über die Konstitution des Matrins.)

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität, Tokio.]

(Eingegangen am 28. Februar 1935.)

Das Matrin ist mit anderen Leguminosen-Alkaloiden, wie Lupanin, Lupanidin, Sophocarpin und Sophocarpidin²⁾, deren Zusammensetzung der Formel C₁₅H₂₄ON₂ entspricht, isomer. In der vorigen Mitteilung³⁾ haben wir gezeigt, daß 10 Kohlenstoffatome und ein tertiäres Stickstoffatom des Matrins dem β-Lupinan-Skelett, also einem dem Lupanin bzw. Spartein gemeinsamen Skelett, angehören.

Auf Grund der bisherigen Arbeiten⁴⁾ ist einwandfrei festgestellt, daß das Sauerstoffatom des Matrins einer Carbonylgruppe angehört, welche mit dem 2. Stickstoffatom einen durch alkohol. Kali verseifbaren Lactim-Ring bildet. Diese Verseifbarkeit des Lactim-Ringes ist ein bemerkenswerter Unterschied des Matrins von den anderen Isomeren.

¹⁾ XV. Mittel.: B. 68, 570 [1935].

²⁾ Diese Base, die Prof. Orechhoff (Moskau) aus Sophora Pachycarpa isoliert hat, besitzt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Matrin. Auf seine Bitte haben wir ihm eine Probe des Matrins, sowie seiner Derivate gesandt; der direkte Vergleich zeigte, daß an der Identität der beiden Basen kaum zu zweifeln ist.

³⁾ B. 68, 570 [1935].

⁴⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. 266, 1.