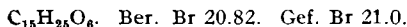


Lösungsmittel entfernt. Die Bromverbindung ging bei 175—176°/3 mm über. Ausb. 88 g (77% d. Th.).

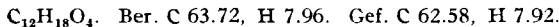


Einwirkung von Diäthylanilin auf IX: 25 g IX wurden mit 20 g Diäthylanilin 10 Stdn. auf dem Sandbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde vom nicht umgesetzten Diäthylanilin durch Behandeln mit 18-proz. Salzsäure befreit und dann mit Äther ausgezogen. Der Auszug wurde mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand fraktioniert. Der Hauptteil ging bei 135—140°/4 mm über, Ausb. 8 g (40% d. Th.); er entfärbte neutrales Permanganat und Bromlösung.

Ähnliche Versuche wurden mit Chinolin, Pyridin, alkohol. Kalilauge und gepulvertem Ätzkali in trockenem Toluol in Suspension oder in Lösung unternommen. Die höchste Ausbeute an entbromtem Produkt (74% d. Th.) wurde mit in trockenem Toluol suspendiertem gepulvertem Ätzkali erzielt.

Behandlung der entbromten Verbindung mit Diazomethan: Auf 1 Mol. der obigen Verbindung ließ man 1.5 Mol. Diazomethan in äther. Lösung einwirken. Nach 15-tägig. Aufbewahren im Eisschrank wurde der Äther entfernt und der Rest fraktioniert. Die erhaltene Flüssigkeit vom Sdp. 138—142° lieferte nach 8-stdg. Hydrolyse mit 18-proz. Salzsäure nicht die erwartete Thujadicarbonsäure, sondern  $\beta$ -Isopropyl-glutarsäure.

Verbindung XII (?): Eine alkohol. Lösung von 22.3 g  $\beta$ -Brom-isocaproensäure-äthylester wurde mit Natracetessigester (12 g Acetessigester, 2.3 g Natrium) bis zur neutralen Reaktion am Rückflußkühler erhitzt. Das auf übliche Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt lieferte bei der Destillation einen halbfesten Körper, der mit Eisenchlorid eine violette Färbung gab.

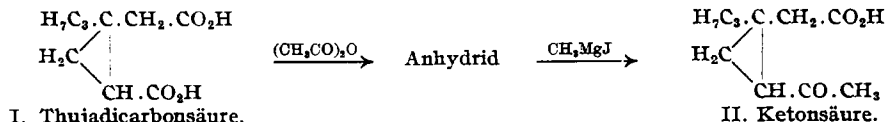


#### 442. P. C. Guha und M. S. Muthanna: Synthetische Versuche in der Thujangruppe, VII. Mitteil.: Über die Totalsynthese von Thujon.

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]

(Eingegangen am 11. November 1938.)

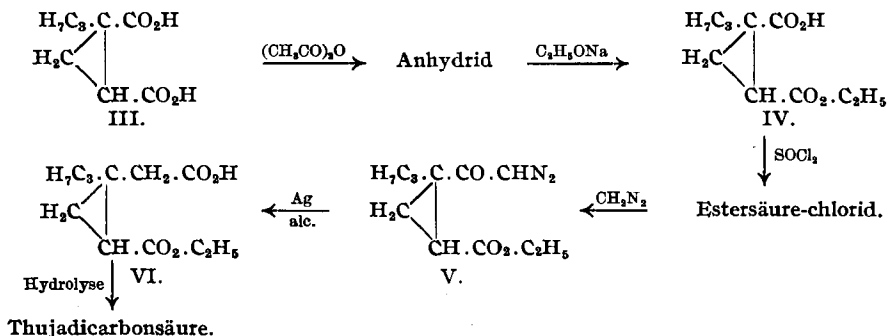
Ruzicka und Koolhaas<sup>1)</sup> gelang die Partialsynthese von Thujon, ausgehend von Thujaketonsäure, einem direkten Abbauprodukt des Thujons. Da sich Versuche zur Synthese von Thujadicarbonsäure und Thujaketonsäure nicht sehr aussichtsreich erwiesen<sup>2)</sup>, beabsichtigten wir die Totalsynthese des Thujons aus Umbellularsäure über Thujadicarbonsäure und Thujaketonsäure. Aus Thujon über Thujaketonsäure (Schmp. 74—75°) bereitete Thujadicarbonsäure (Schmp. 145—146°) konnte nach dem folgenden Reaktionsgang wieder in Thujaketonsäure umgewandelt werden:



<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 15, 944 [1932].

<sup>2)</sup> s. VI. Mitteil. (voranstehend).

Zur Vollendung der Totalsynthese des Thujons bleibt nun noch die Umwandlung der bereits synthetisch erhaltenen Umbellularsäure in Thujadicarbonsäure. Der nachstehende Weg soll zu diesem Zweck beschrrieben werden:



Im Anschluß daran haben wir die Synthese von Sabinaketon, ausgehend von Tanacetophoron, in Angriff genommen.

### Beschreibung der Versuche.

Thujaketonsäure wurde durch Oxydation von Thujon mit Kaliumpermanganat nach Thomson<sup>3)</sup> dargestellt. Schmp. 74—75°.

Thujadicarbonsäure wurde durch Natriumhypobromit-Oxydation von Thujaketonsäure nach Thomson<sup>3)</sup>, das Anhydrid der Thujadicarbonsäure durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 18.6 g Säure mit 12 g Acetanhydrid erhalten. Es schmolz nach Krystallisation aus Petroläther bei 55°.

Thujaketonsäure (II): Aus 8.5 g Jodmethyl in 25 ccm absol. Äther und 1.45 g Magnesiumband wurde Methyl-magnesiumjodid bereitet. Nach Entfernung des Äthers wurde das Reagens in 20 ccm trockenem Benzol aufgenommen und einer siedenden Lösung von 10 g Thujadicarbonsäureanhydrid in 25 ccm Benzol tropfenweise zugefügt. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das abgekühlte Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt und die überstehende Benzolschicht mit verd. Sodalösung ausgezogen. Beim Ansäuern des Auszugs schied sich die Ketsäure ab, die aus Wasser umkrystallisiert wurde. Schmp. 74—75°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit aus Thujon dargestellter Thujaketonsäure.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 65.22, H 8.69, Äquiv.-Gew. 184. Gef. C 64.99, H 8.73, Äquiv.-Gew. 184.

Das auf übliche Weise dargestellte Semicarbazon schmolz bei 183—184°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit einer Probe anderer Herkunft.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 17.43. Gef. N 17.12.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **97**, 1510 [1910].