

1-Methyl-2-butyl-cyclopenten-(1)-on-(3)
aus α -Capronyl-lävulinsäureäthylester (Tafel 1, Nr. 3).

25 g α -Capronyl-lävulinsäureester wurden mit 1 l 2-proz. Natronlauge sehr allmählich bis zum Sieden erhitzt und nach etwa 5 Min. Kochen abgekühlt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Man erhielt 10.7 g (68.1%) 1-Methyl-2-butyl-cyclopenten-(1)-on-(3) vom Sdp.₁₀ 102—107°. Das Produkt war identisch mit einem aus Decandion-(2.5) durch Erhitzen mit 2-proz. wäbr. Natronlauge erhaltenen Cyclopentenon-Derivat, wie die Gleichheit der Siedepunkte und der Schmelzpunkte der Semicarbazone zeigte. Semicarbazone: Schmp. 193°.

4.680 mg Sbst.: 10.645 mg CO₂, 3.650 mg H₂O. --- 4.090 mg Sbst.: 0.7448 ccm N₂ (21°, 717 mm).

C₁₁H₁₈ON₃. Ber. C 63.12, H 9.16, N 20.09. Gef. C 62.03, H 8.72, N 19.95.

1-Methyl-2-butyl-cyclopenten-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-
methylester aus α -Capronyl-lävulinsäuremethylester
(Tafel 1, Nr. 18).

10 g α -Capronyl-lävulinsäuremethylester wurden mit 100 ccm 3-proz. absolut-methylalkohol. Natriummethylat-Lösung gemischt und zur Entfernung des bei der Cyclisierung freiwerdenden Wassers noch mit 30 g wasserfreiem Äthylacetat versetzt. Nach 48-stdg. Stehenlassen war die Cyclisierung beendet. Nach Zugabe von 500 ccm angesäuertem Wasser wurde ausgeäthert usw. Neben einem kleinen Vorlauf von carboxylfreiem Cyclopentenon-Derivat destillierte die Hauptmenge bei 130°/5 mm. Ausb. an cyclischem Ester 5.4 g, d. s. 59% d. Theorie. Das Produkt bildete auch bei längerem Erwärmen mit Semicarbazid-Lösung kein Semicarbazone. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch in anderen Fällen beobachtet, in denen der CO-Gruppe beiderseits Substituenten benachbart waren.

11.78 mg Sbst.: 29.41 mg CO₂, 8.80 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.53, H 8.63. Gef. C 68.09, H 8.36.

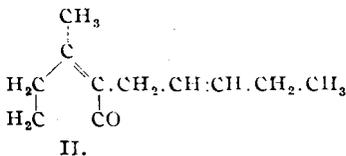
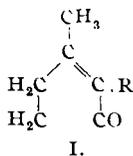
Der Ester ergab bei der Verseifung erwartungsgemäß unter CO₂-Abspaltung das 1-Methyl-2-butyl-cyclopenten-(1)-on-(3).

65. Heinz Hunsdiecker: Über das Verhalten der γ -Diketone, III. Mitteil.: Die Synthese des Jasmons.

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunsfeld.]

(Eingegangen am 16. März 1942.)

In der vorangehenden Mitteilung konnte gezeigt werden, daß 2.5-Diketone unter der katalytischen Wirkung von OH-Ionen leicht in Derivate des Cyclopentenons übergehen, wobei im einfachsten Falle ein 1-Methyl-2-alkyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (I) entsteht.



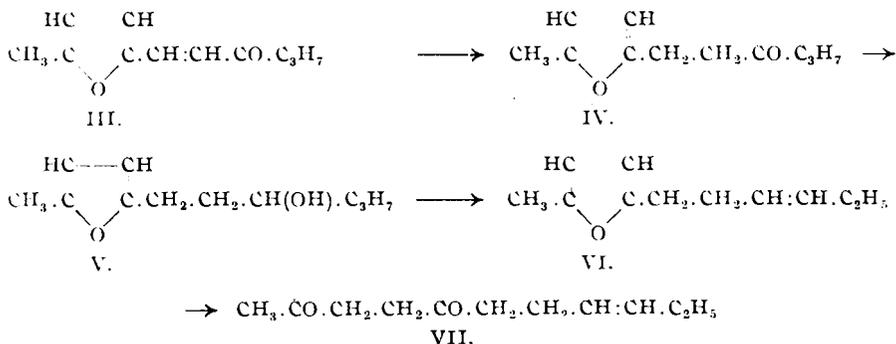
Die Lage der Ringdoppelbindung, der Alkyl-Gruppen und der CO-Gruppe ist bei diesen Produkten aber die gleiche wie sie im Jasmon (II) vorliegt. Dieser ebenso wichtige wie wertvolle¹⁾ Riechstoff ist bekanntlich der charakteristische Bestandteil des Jasminblütenöls, in dem er nach den Untersuchungen von A. Hesse²⁾ zu etwa 3% enthalten ist. Es war demnach eine besonders reizvolle Aufgabe, die bei der Cyclisierung der 2.5-Diketone gewonnenen Erfahrungen zu einer Jasmon-Synthese zu verwerten.

Die künstliche Herstellung des Jasmons ist bis jetzt nur W. Trëff und H. Werner³⁾ gelungen, die auch die Konstitution dieses Riechstoffes aufklärten⁴⁾. Ausgehend vom Hexen-(3)-ol-(1) kamen sie über Hexenylbromid, Heptensäurenitril, Heptensäure, α,γ - δ -Tribrom-heptensäureester durch Kondensation dieses Esters mit Lävulinsäureester zu einem Produkt, aus dem sie schließlich das Jasmon als Semicarbazon erhielten. Die Ausbeute war jedoch verhältnismäßig gering; aus 860 g Hexenol entstanden etwa 49.5 g rohes Jasmonsemicarbazon.

Ich habe die Jasmon-Synthese auf drei verschiedenen Wegen versucht, die alle in der Cyclisierung von 2.5-Diketonen gipfelten.

1) Das bereits früher⁵⁾ erwähnte [2-Methyl-furfurylidemethyl]-propyl-keton (III) wurde mit Natriumamalgam in der Seitenkette reduziert und das Reduktionsprodukt (IV) mit Aluminium-isopropylat und Iso-propylalkohol in den sekundären Alkohol (V) übergeführt. Dieser ergab bei der Wasserabspaltung mittels Phosphorsäure ein Gemisch verschiedener 2-Methyl-5-hexenyl-furane, in dem auch die Verbindung mit der richtigen Lage der Seitenketten-Doppelbindung enthalten war (VI). Dieses Gemisch ließ sich zu den entsprechenden Undecendionen, also auch zum Undecen-(8)-dion-(2.5) (VII) aufspalten. Hieraus entstand beim Behandeln mit Alkali-lösungen ein Jasmon enthaltendes Isomerengemisch. Das Jasmon selbst konnte durch Umkrystallisieren der Semicarbazone dieses Ketongemisches isoliert werden und erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit einem aus Jasminblütenöl gewonnenen Produkt.

Die Ausbeute an Jasmon war jedoch schlecht, da insbesondere der Übergang von V in VI wenig glatt verlief.



¹⁾ 1 kg französisches Jasminblütenöl kostete (1938) 1650 RM.

²⁾ B. **32**, 2618 [1899].

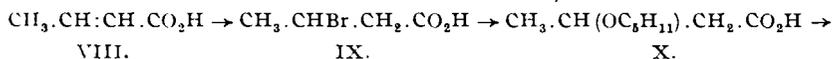
³⁾ B. **68**, 640 [1935].

⁴⁾ B. **66**, 1521 [1933].

⁵⁾ I. Mitteil., B. **75**, 451 [1942].

2) Aus Crotonsäure (VIII) erhielt ich durch HBr-Anlagerung die β -Brom-buttersäure (IX). Diese ergab nach der Veresterung mit Isoamylalkohol und Umsetzung des Esters mit Natrium-isoamylat nach der Verseifung die β -Isoamyloxy-buttersäure (X). Durch Mischelektrolyse dieser Säure mit Acetonyl-lävulinsäure entstand das 2.5-Diketon der Formel XI⁶⁾. Dieses ließ sich ohne Schwierigkeiten zu einem Cyclopentenon-Derivat (XII) umsetzen. Es gelang nun nicht, durch Entfernung der Äthergruppe zu einem sekundären Alkohol zu kommen, der dann bei der Wasserabspaltung ein 1-Methyl-2-butenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) hätte liefern können. Auch der Ersatz der Isoamyloxy-Gruppe durch Brom vor oder nach der Cyclisierung und eine anschließende HBr-Abspaltung führte nicht zur gewünschten Butenylverbindung.

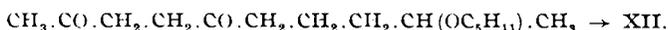
Dementsprechend konnte erwartet werden, daß der entscheidende Versuch, bei dem an Stelle der Crotonsäure die schwerer zugängliche Penten-(2)-säure-(1) als Ausgangsmaterial verwandt werden sollte, ebenso ergebnislos verlaufen würde.



VIII.

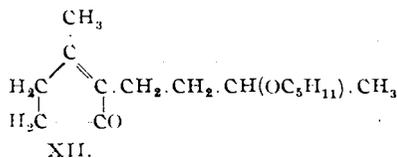
IX.

X.



XI.

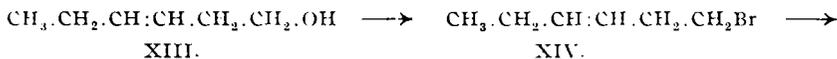
3) Aus dem in den Nachläufen des japanischen Pfefferminzöls als Ester vorkommenden Hexen-(3)-ol-(1) (XIII) wurde unter Verbesserung der Vorschrift von A. Juvala⁷⁾ das Hexenylbromid (XIV) hergestellt. Hieraus erhielt ich in Anlehnung an Treff und Werner³⁾ über das Nitril die Hepten-(4)-säure-(1) (XV). Diese ergab nach der in der I. Mitteil. angegebenen Vorschrift in guter Ausbeute den Heptenoyl-essigsäureester (XVI), aus dessen Natriumverbindung durch Kondensation mit Bromaceton das



XII.

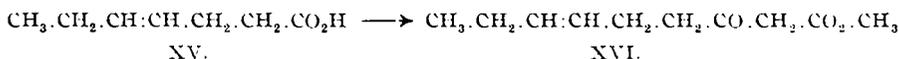
2.5-Diketon der Formel XVII entstand. Beim Behandeln mit Natronlauge bildete sich dann unter gleichzeitiger Ketonspaltung das Jasmon, ebenfalls wieder in sehr guter Ausbeute.

Ich konnte aus insgesamt 1000 g Hexenol 288.3 g Jasmon oder bei erneuter Verarbeitung der bei der Herstellung des Heptenoyl-essigsäureesters wiedergewonnenen Heptensäure 336.3 g Jasmon erhalten.



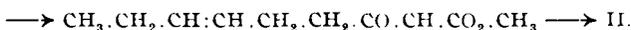
XIII.

XIV.



XV.

XVI.



XVII.

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

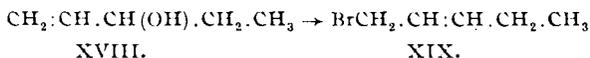
⁶⁾ S. auch I. Mitteil., B. 75, 450, Tafel 1, Nr. 14 [1942].

⁷⁾ B. 63, 1990, 1930.

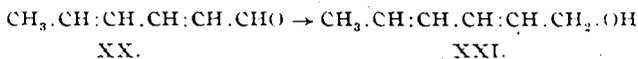
Das so gewonnene und 2-mal destillierte Jasmon schied nach 2-tägigem Kochen mit Semicarbazidacetat-Lösung ein Rohsemicarbazon vom Schmp. 204—206° ab, in Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten des reinen, natürlichen Jasmons. In den Mutterlaugen sind noch kleine Mengen der Semicarbazone jasmonähnlicher Ketone enthalten, die wohl aus den Verunreinigungen des natürlichen Hexenols herrühren.

Wenn auch die Konstitution des natürlichen Jasmons durch die Untersuchungen von Treff und Werner geklärt ist, so bleibt doch noch unentschieden, ob die ungesättigte Seitenkette in *cis*- oder *trans*-Form vorliegt. Durch die neue Synthese, die unter mildesten Bedingungen verläuft, bei der also *cis-trans*-Umlagerungen voraussichtlich auszuschließen sind, ist aber die räumliche Konfiguration des Jasmons mit der des Hexenols eng verknüpft. Da nun aber von S. Takei, M. Ono und K. Sinosaki⁸⁾ das Pefferminzöl-Hexenol als *trans*-Form angenommen wird, dürfte damit auch für das Jasmon die *trans*-Form wahrscheinlich sein.

Die als Ausgangsmaterial wichtige Heptensäure konnte auch auf einem anderen Wege gewonnen werden. Aus Acrolein und Äthyl-magnesiumbromid erhielt man ein Penten-(1)-ol-(3) (XVIII), das mit Phosphortribromid nach M. Bouis⁹⁾ unter Umlagerung ein 1-Brom-penten-(2) (XIX) lieferte, aus dem durch Malonester-Synthese die Heptensäure dargestellt werden konnte. Das aus dieser Heptensäure gewonnene Jasmon erwies sich jedoch als etwas weniger rein als das unter Verwendung von natürlichem Hexenol hergestellte Produkt.



Wesentlich ungünstiger verlief ein Versuch, die Heptensäure aus Hexadienal (XX) über Hexadienol (XXI), Hexenol usw. zu gewinnen. Die Hydrierung des Hexadienols führte wohl zu einem Gemisch verschiedener Hexenole, in dem nur verhältnismäßig geringe Mengen des *trans*-Hexen-(3)-ols-(1) enthalten waren. Das hieraus schließlich hergestellte Gemisch mehrerer Cyclopentenone ergab nur nach sehr verlustreichen Krystallisationen der Semicarbazone ein reines Jasmon.



Frl. E. Barge bin ich für ihre geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

5³-Oxy-2-methyl-5-hexyl-furan (V).

75 g 5³-Oxo-2-methyl-5-hexyl-furan (IV)¹⁰⁾ wurden mit 400 g trockenem Isopropylalkohol gemischt und 35 g Aluminium-isopropylat hinzugegeben. Das gebildete Aceton wurde unter Verwendung eines wirksamen Aufsatzes so langsam abdestilliert, daß möglichst wenig Isopropylalkohol

⁸⁾ B. 73, 950 [1940]; vergl. jedoch M. Stoll u. A. Rouvé, Helv. chim. Acta 21, 1542 [1938]; B. 73, 1358 [1940].

⁹⁾ C. 1928 II, 977.

¹⁰⁾ Vergl. I. Mitteil., B. 75, 447 [1942].

mit übergang. Während der Destillation wurden durch einen Tropftrichter weitere 400 g Isopropylalkohol stetig zugegeben. Sobald im Destillat mit Nitrophenylhydrazin kein Aceton mehr nachzuweisen war, wurde die Destillation unterbrochen und der Kolbeninhalt in eisgekühlte, verd. Schwefelsäure gegossen. Nach dem Ausäthern, Trocknen des äther. Auszuges mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vak. destilliert. Neben wenig Vorlauf siedete die Hauptmenge bei 102—109^o/3 mm. Ausb. 68.7 g (90.6% d. Th.).

2-Methyl-5-hexenyl-furan (VI).

68 g des wie vorher erhaltenen Carbinols wurden bei Wasserstrahlvak. sehr langsam durch ein 30 cm langes und 2 cm weites Glasrohr destilliert, das mit Aktivkohle gefüllt war, die ihrerseits mit 30% ihres Gewichtes an Phosphorsäure getränkt war. Das Rohr wurde dabei auf 260—270^o erhitzt. Das Kondensat wurde erneut in der gleichen Weise behandelt, um die Dehydratisierung sicher zu beenden. Das Reaktionsprodukt ergab bei der Destillation 19.4 g einer Fraktion vom Sdp._{12.5} 80—95^o, wobei die Hauptmenge bei etwa 87^o übergang. Eine weitere Reinigung stieß auf erhebliche Schwierigkeiten. Immerhin ergaben die Umsetzungen dieses Produktes, daß in ihm ein Gemisch der verschiedenen 2-Methyl-5-hexenyl-furane vorlag.

Undecen-(x)-dion-(2.5) (VII).

15.3 g des rohen 2-Methyl-5-hexenyl-furans wurden mit 6 g Eisessig, 6 g Wasser und 0.4 ccm 10-proz. Schwefelsäure 36 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man 0.1 g Natriumacetat zu und ätherte aus. Neben viel unverändertem Ausgangsmaterial konnten 1.2 g einer Fraktion vom Sdp._{13.5} 139—143^o erhalten werden, in der die gewünschten Undecendione vorlagen. Weitere Mengen konnten durch erneute Spaltung der Vorläufe gewonnen werden.

Jasmon.

1.2 g rohes Undecendion wurden mit 15 ccm 2-proz. Kalilauge 3 Stdn. gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 0.5 g rohes Jasmon vom Sdp.₁₄ 122—125^o.

Das hieraus hergestellte Jasmon-semicarbazon schmolz bei 188—190^o. Nach mehrfachem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt stetig bis auf 204^o. Der Mischschmelzpunkt dieses gereinigten Semicarbazons mit natürlichem Jasmon-semicarbazon ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

β-Isoamyloxy-buttersäure (X).

Aus Crotonsäure (VIII) ließ sich durch Einleiten von HBr die β-Brombuttersäure (IX) — Sdp.₁₆ 119—121^o — ohne Schwierigkeiten herstellen. Ihr Isoamyloxyester, Sdp.₁₃ 105—111^o, ergab mit Natriumisoamylat den β-Isoamyloxy-buttersäure-isoamyloxyester vom Sdp.₁₃ 130—134^o. Bei der Verseifung entstand die freie Säure als Flüssigkeit vom Sdp._{12.5} 134—139^o.

0.1740 g Sbst.: 10.02 ccm 0.1-n. NaOH.

C₉H₁₈O₃. Ber. Äquiv.-Gew. 172. Gef. Äquiv.-Gew. 173.5.

9-Isoamyloxy-decandion-(2.5) (XI).

Eine Lösung von 1 g Natrium, 43 g Acetonyl-lävulinsäure und 65 g β-Isoamyloxy-buttersäure in 190 g Methanol wurde in bekannter

Weise elektrolysiert¹⁰). Nach der Aufarbeitung konnte neben 2.5-Diisomyloxy-hexan, Sdp.₅ 115—124⁰, und Tetradecantetron, Schmp. 102—103⁰, das 9-Isoamyloxy-decandion-(2.5) als Flüssigkeit vom Sdp.₂ 139⁰ erhalten werden. Ausb. 19.2 g (30% d. Th.).

Spaltungsversuche des Äthers wie seines Cyclisierungsproduktes (XII) mit HBr oder verd. Mineralsäuren führten zu Verharzungen oder ließen die Substanz unverändert.

1-Brom-hexen-(3) (XIV).

Eine Mischung von 1000 g Pfefferminzöl-Hexenol (XIII) und 220 g Pyridin wurde innerhalb von 2 Stdn. unter lebhaftem Rühren in einem 3-l-Schliff-Kolben zu 1080 g Phosphortribromid gegeben (Temperatur stets unter 0⁰). Nach beendeter Zugabe blieb die Mischung noch etwa 10 Stdn. stehen und wurde dann destilliert. Man erhielt zwei Fraktionen, von denen die erste nach erneuter Vakuumdestillation bei 51—54⁰/17 mm siedete und aus Hexenylbromid bestand. Ausb. 1110 g (68.2% d. Th.). Die zweite Fraktion erwies sich durch ihren konstanten Siedepunkt — 100—102⁰/15 mm — ebenfalls als einheitlich. Die Brombestimmung deutete auf ein Bromhexanol.

0.1630 g Sbst.: 0.1688 g AgBr.

C₆H₁₃OBr. Ber. Br 44.15. Gef. Br 44.07.

Hepten-(4)-säure-(1)-nitril.

1110 g Hexenylbromid, 415 g NaCN, 620 g Alkohol und 500 g Wasser wurden 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Außer einem kleinen Vorlauf von 33.5 g, der im wesentlichen aus unverändertem Hexenylbromid bestand, siedete die Hauptmenge bei 78—80⁰/15 mm. Ausb. 647.5 g (87% d. Th.). Der Kolbenrückstand (27 g) bestand aus Heptensäureamid.

Hepten-(4)-säure-(1) (XV).

647.5 g Heptensäurenitril wurden durch 48-stdg. Kochen mit einer Lösung von 432 g KOH in 432 g Wasser und 1300 g Alkohol verseift und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Ausb. nach dem Ansäuern, Ausäthern und Destillieren 601.5 g Heptensäure. Sdp.₅ 104—109⁰ (79% d. Th.).

0.1802 g Sbst.: 14.1 ccm 0.1-n. NaOH.

C₇H₁₂O₂. Ber. Äquiv.-Gew. 128. Gef. Äquiv.-Gew. 128.

Hepten-(4)-säure-(1)-chlorid.

600 g Heptensäure + 680 g SOCl₂ ergaben 651.5 g Chlorid (95.1% d. Th.). Sdp.₁₄ 66.5⁰.

Heptenoyl-acetessigester.

Aus 117 g Natriumdraht und 690 g Acetessigsäureäthylester in 3 l Äther wurde die Natriumverbindung hergestellt und anschließend unter Kühlen 651.5 g Heptensäurechlorid zugegeben. Nach kurzem Sieden gab man die Mischung in die berechnete Menge verd. Schwefelsäure unter

Zugabe von etwas Eis. Die äther. Schicht wurde gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Die Hauptmenge des Rückstandes siedete zwischen $125\text{--}133^\circ/2.5$ mm, längere Temperaturkonstanz bei 130° . Ausb. 866.5 g (81% d. Th.).

Heptenoyl-essigsäure-methylester (XVI).

Eine Mischung von 866.5 g des Heptenoyl-acetessigesters mit einer Lösung von 87 g Natrium in 1400 ccm absol. Methanol wurde nach 15-stdg. Stehenlassen in überschüssige 5-proz. Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert usw. Man erhielt nach 2-maligem Fraktionieren 440.5 g (66.2% d. Th.) Heptenoyl-essigsäure-methylester vom Sdp.₄ 106.5° .

Der Vorlauf — Sdp.₁₅ $60\text{--}71^\circ$ — enthielt Heptensäuremethylester. Durch Verseifung konnten hieraus 88 g Heptensäure zurückgewonnen werden.

α -Heptenoyl-lävulinsäureester (XVII).

Die Natriumverbindung des Heptenoyl-essigsäureesters (440.5 g Ester, 53 g Na, 2.5 l Äther) wurde unter Köhlen mit 340 g frisch destilliertem Bromaceton versetzt und 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde in angesäuertes Wasser gegossen, die äther. Schicht abgetrennt und der Äther abdestilliert. Rückstand 567 g (statt der theoretisch ber. Menge von 575 g). Eine Probe siedete bei $123^\circ/0.5$ mm.

Jasmon.

567 g α -Heptenoyl-lävulinsäureester wurden mit 8 l 3-proz. Natronlauge gemischt, wobei sich ein großer Teil des Esters löste. Die Mischung wurde unter häufigem Schütteln 5 Stdn. auf 70° erhitzt und anschließend kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde ausgeäthert. Es konnten 160.8 g Jasmon vom Sdp.₆ 116° erhalten werden.

Nach dem Ansäuern der wäbr. Lösung und Ausäthern konnten weitere 111.5 g Jasmon isoliert werden.

Die Nachläufe der Destillation der sauren und alkalischen Auszüge ergaben bei erneuter Destillation noch 16 g Jasmon.

Die Gesamtausbeute betrug also 288.3 g (73.3% d. Th.), bezogen auf den Heptenoyl-essigester.

Beim Erhitzen von 50 g Jasmon mit methylalkohol. Semicarbazidacetat-Lösung krystallisierten 57 g analysenreines Semicarbazon aus. Schmp. $204\text{--}206^\circ$. Aus den Mutterlauge n ließen sich weitere 8.8 g weniger reinen Semicarbazons gewinnen, dessen Schmelzpunkt jedoch nach 2-maligem Umkrystallisieren auf 204° anstieg.

Die Gesamtausbeute an Semicarbazon betrug demnach 65.8 g (statt 67 g).

Durch Spaltung des Semicarbazons konnte ein völlig reines Jasmon gewonnen werden, das in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Jasmon übereinstimmte. d_{20} 0.94228, in Übereinstimmung mit den Angaben von Treff und Werner³⁾ (für natürliches Jasmon d_{15} 0.9462).

4.490 mg Sbst.: 10.755 mg CO_2 , 3.515 mg H_2O . ··· 4.115 mg Sbst.: 0.7046 ccm N_2 (22° , 724 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. Ber. C 65.11, H 8.66, N 19.00. Gef. C 65.33, H 8.75, N 18.87.

Auch der Jasmon-carbonsäuremethylester konnte nach der in der II. Mitteil. angegebenen Vorschrift hergestellt werden. Er siedet bei 126°/5 mm und gibt bei der Verseifung Jasmon.

Hepten-(4)-säure-(1) und Jasmon aus Acrolein.

(Nach Versuchen von E. Wirth.)

Penten-(1)-ol-(3) (XVIII).

Zur Grignard-Lösung aus 327 g Äthylbromid, 72 g Mg und 2.5 l Äther wurden 152 g frisch destilliertes, mit 500 ccm Äther verd. Acrolein unter Rühren und Kühlen mit Eis-Vielsalz-Mischung gegeben. Nach 10-stdg. Stehenlassen wurde mit Eis und Ammoniumchloridlösung zersetzt und dann noch wenig verd. Schwefelsäure zugegeben, bis sich die Schichten glatt trennen ließen. Die getrocknete und entsäuerte Ätherschicht wurde langsam über eine Kolonne destilliert und der Pentenol-Rückstand fraktioniert. Sdp.₂₀ 35–38°. Ausb. 128 g (55% d. Th.).

1-Brom-penten-(2) (XIX).

Zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 188 g PBr₃ in 275 ccm Petroläther gab man langsam eine Mischung von 172 g Penten-(1)-ol-(3) und 25 g Pyridin. Anschließend wurde mit Eiswasser und Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und die Petrolätherlösung fraktioniert. Sdp.₂₅ 33–38°. Ausb. 219 g (73.4% d. Th.).

Hepten-(4)-säure-(1).

Aus 157 g 1-Brom-penten-(2), 166 g Malonester und 23.9 g Na in 500 ccm Alkohol wurde der Hexenylmalonester hergestellt (Sdp.₁₄ 132–142°). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verseift, anschließend angesäuert und ausgeäthert. Nach der Abspaltung des CO₂ wurde der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 113–117°. Ausb. 70 g (51.9% d. Th.).

Jasmon.

Die wie vorstehend gewonnene Heptensäure wurde nun in gleicher Weise wie die aus natürlichem Hexenol hergestellte Heptensäure weiterverarbeitet. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen waren bei beiden Produkten fast die gleichen.

Das schließlich erhaltene Jasmon ergab ein Semicarbazon vom Schmp. 204–205°. Das Gemisch mit einem Semicarbazon aus natürlichem Jasmon zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

4.350 mg Sbst.: 10.435 mg CO₂, 3.375 mg H₂O. · · · 3.645 mg Sbst.: 0.6223 ccm N₂ (23°, 724 mm).

C₁₂H₁₈ON₃. Ber. C 65.11, H 8.66, N 19.00. Gef. C 65.42, H 8.68, N 18.76. ·

Hexen-(x)-ol-(1).

Das aus Hexadien-(2,4)-al-(1) (XX) nach Reichstein, Amann und Trivelli¹¹⁾ hergestellte Hexadienol (XXI) (Sdp.₁₂ 76–77°) nahm mit Pt-Calciumcarbonat in äther. Lösung sehr leicht 1 Mol. Wasserstoff auf.

¹¹⁾ Helv. chim. Acta 15, 261 [1932].

Aus 600 g Dienol konnten durch sorgfältige Fraktionierung 450 g Hexenol Sdp.₁₃ 58—63°, gewonnen werden.

Jasmon.

Ein aus Hexen-(x)-ol-(1) über die entsprechende Heptensäure usw. hergestelltes jasmonhaltiges Präparat fiel schon durch seinen Geruch auf, der erheblich vom Geruch des Jasmons aus natürlichem Hexenol bzw. aus Acrolein abwich. Auch sein Semicarbazon schmolz bereits bei 170—180°. Durch 8-maliges Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmp. auf 202°. Ein Gemisch mit Semicarbazon aus natürlichem Jasmon (Schmp. 204—205°) schmolz bei 203—204°.

66. Edmund Schjånberg: Zur Kenntnis der Hydrolyse einiger Thiolactone und der Lactonisierung einiger Mercaptosäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Stockholm.]

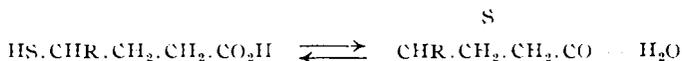
(Eingegangen am 9. Februar 1942.)

Thiolactone bilden sich sehr leicht aus γ - und δ -Mercaptosäuren und unterscheiden sich je nach der gegenseitigen Stellung der zur Anhydrierung dienenden Gruppen als γ - oder δ -Thiolactone voneinander, entsprechend den gewöhnlichen Lactonen.

Vor ungefähr 60 Jahren hat Fittig¹⁾ die ersten Untersuchungen über γ -Lactone ausgeführt. Seit dieser Zeit ist die Lactonchemie stark entwickelt worden. Systematische quantitative Untersuchungen über die Lactonbildung und die sauren und alkalischen Lactonhydrolysen liegen u. a. von Johansson²⁾, Holmberg³⁾, Sebelius⁴⁾ und Hagman⁵⁾ vor. Entsprechende Untersuchungen über Mercaptosäuren und Thiolactone gibt es nicht. Die Mercaptosäuren und die Thiolactone sind leicht zugänglich, seitdem die große Neigung der Thioessigsäure, an ungesättigte Säuren addiert zu werden, entdeckt worden ist⁶⁾. In drei Arbeiten⁶⁾ ist die Darstellung einer Anzahl γ - und δ -Thiolactone beschrieben worden. Die vorliegende Untersuchung behandelt die alkalische und saure Hydrolyse von vier γ -Thiolactonen und einem δ -Thiolacton sowie die Lactonisierung der entsprechenden Mercaptosäuren.

I) γ -Mercaptosäuren und γ -Thiolactone.

γ -Mercaptosäuren gehen unter Wasserabspaltung in γ -Thiolactone über:



In Wasser wird ein mehr oder weniger zugunsten des Lactons liegendes Gleichgewicht erreicht. Von beiden Seiten ausgehend, wird bei γ -Mercapto-

¹⁾ A. **200**, 62 [1880]; **208**, 111 [1881].

²⁾ B. **48**, 1262 [1915]; Lunds Univ. Årsskr. N. F. Afd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916]; B. **51**, 480 [1918]; **55**, 647 [1922].

³⁾ Svensk kem. Tidskr. **29**, 29 [1917]; **30**, 190, 215 [1918].

⁴⁾ Dissertat. Lund [1927].

⁵⁾ Dissertat. Lund [1924].

⁶⁾ Holmberg u. Schjånberg, Ark. Kemi, Mineral. Geol. Ser. A **14**, Nr. 7 [1940]; Schjånberg, Svensk kem. Tidskr. **53**, 282 [1941]; B. **74**, 1751 [1941].