

## 181. Über Nor- $\alpha$ -phylochinon (Nor-Vitamin-K<sub>1</sub>) und ähnliche Verbindungen

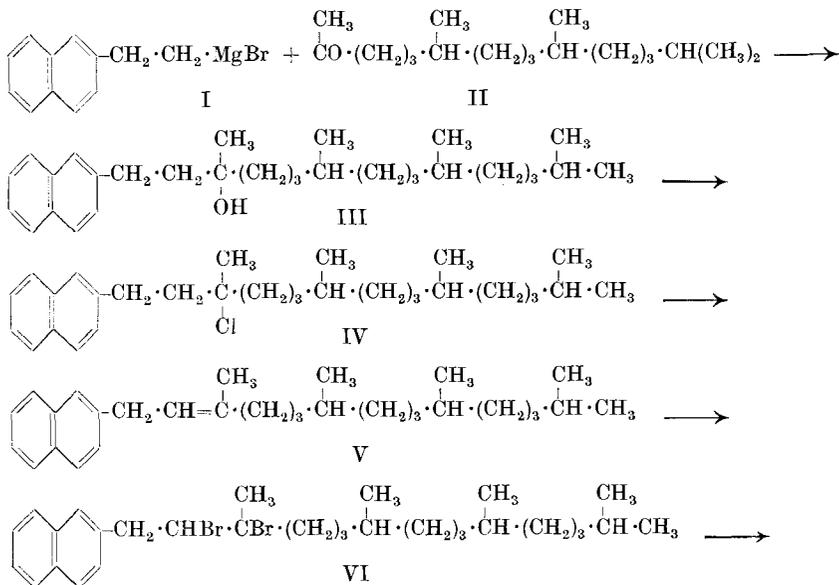
(Vorläufige Mitteilung)

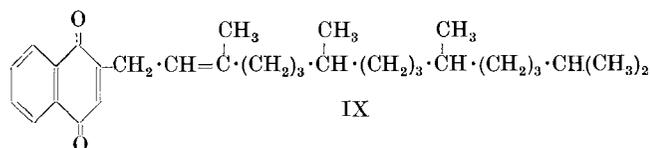
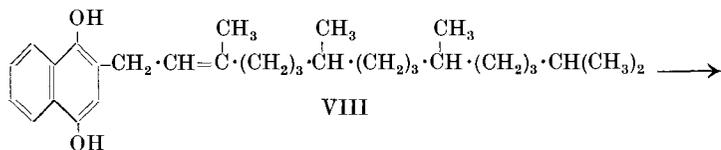
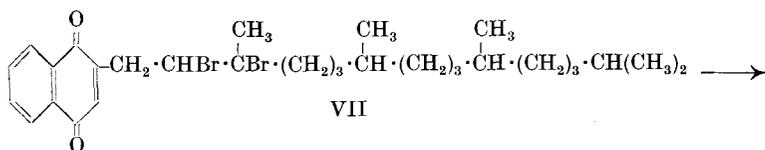
von P. Karrer, A. Geiger, A. Rügger und H. Salomon.

(31. X. 39.)

In den letzten Monaten sind in unserem Institut verschiedene, mit Phylochinon (Vitamin K) nahe verwandte Verbindungen synthetisiert worden. Im folgenden skizzieren wir die Wege, die wir dabei eingeschlagen haben; eine ausführliche Mitteilung darüber ist für später in Aussicht genommen.

Eine erste Reaktionsfolge besteht in der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthyl-äthyl-magnesiumbromid (I) auf 2,6,10-Trimethyl-pentadecanon-14 (II), wobei der tertiäre Alkohol III gebildet wird; diesen setzt man zum Chlorid IV um, entzieht diesem mit Pyridin 1 Mol Chlorwasserstoff und erhält so  $\beta$ -Phytyl-naphthalin V. An  $\beta$ -Phytyl-naphthalin lagert man 1 Mol Brom an und oxydiert hierauf das Dibromid VI zum Naphthochinonderivat VII. Letzteres wird mit Zink entbromt, wobei gleichzeitig Reduktion zum Dihydro-naphthochinonderivat VIII erfolgt. Durch Oxydation von VIII entsteht Nor- $\alpha$ -phylochinon IX, das sich vom  $\alpha$ -Phylochinon nur durch den Mindergehalt einer Methylgruppe (in 3-Stellung) unterscheidet.





Dass die Doppelbindung im Nor- $\alpha$ -phylochinon (IX) die angegebene Lage einnimmt, erscheint durch die violette Farbreaktion gesichert, welche unser Präparat, wie  $\alpha$ -Phyllochinon, mit Natriumalkoholatlösung gibt. Über die Konstitution dieser blauen bis violetten Salze des Phyllochinons vgl. Helv. **22**, 1146 (1939). Es ist immerhin möglich, dass das in der vorbeschriebenen Reaktionsfolge erhaltene Nor- $\alpha$ -phylochinon in Bezug auf die Lage der Doppelbindung nicht ganz einheitlich ist; diese Frage soll durch die weitere Untersuchung noch geklärt werden.

Nor- $\alpha$ -phylochinon ist wie  $\alpha$ -Phyllochinon ein viskoses, gelbes Öl, das erst bei tieferer Temperatur krystallisiert. Gef. C 82,34 H 10,23. Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> C 82,5 H 10,16%. Durch potentiometrische Titration mit Natriumhyposulfit (Natriumdithionit)<sup>1)</sup> ermitteltes Mol.-Gew. 448. Ber. 438. Titrationskurve Figur 1. Das Absorptionsspektrum des Nor- $\alpha$ -phylochinons ist demjenigen des  $\alpha$ -Phyllochinons in Bezug auf Lage der Absorptionsmaxima ausserordentlich ähnlich, um eine Kleinigkeit kurzwelliger: Absorptionsmaxima 242, 248, 261, 265, 326 m $\mu$  (Absorptionsmaxima des Phyllochinons 243, 248, 261, 270, 328 m $\mu$ )<sup>2)</sup>.

Einen zweiten, etwas abweichenden Weg zur Herstellung des tertiären Alkohols III fanden wir in der Kondensation von  $\beta$ -Naphthyl-acetylen-natrium (X) mit 2,6,10-Trimethyl-pentadecanon-14 (II) zum ungesättigten tertiären Alkohol XI und Reduktion dieser Verbindung zum Alkohol III.

<sup>1)</sup> Vgl. Helv **22**, 945 (1939).

<sup>2)</sup> Vgl. die Absorptionskurve Helv. **22**, 310 (1939).

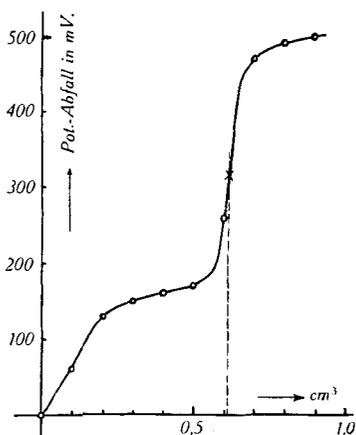
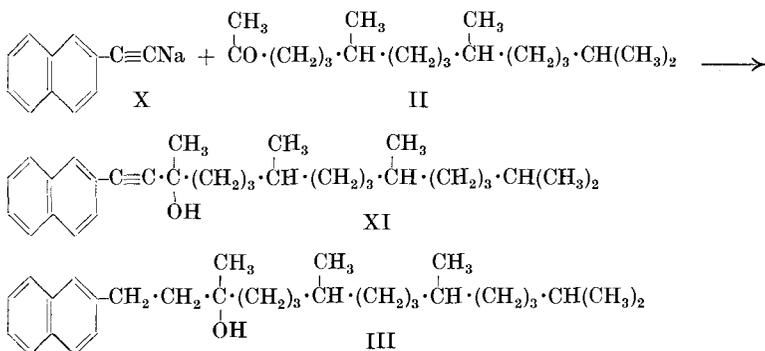
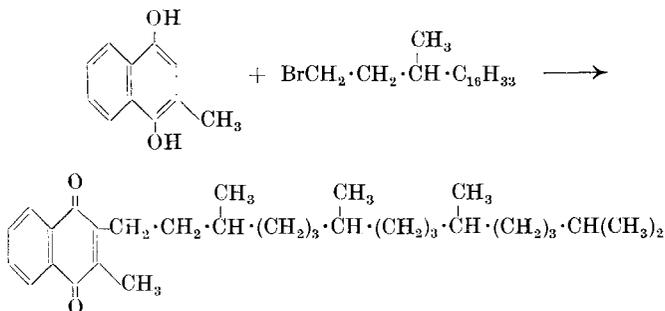


Fig. 1.

3,88 mg Chinon verbrauchen 0,61 cm<sup>3</sup> einer Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung vom Gehalt 2,83 × 10<sup>-2</sup> g Äquivalente pro Liter.

Eine weitere Methode zur Gewinnung derartiger Naphthochinonderivate besteht in der direkten Kondensation von 2-Methyl-1,4-dioxy-naphthalin mit Dihydro-phytylbromid bei Gegenwart eines Katalysators und anschließende Oxydation des Kondensationsproduktes:



Prinzipiell dasselbe Verfahren haben kürzlich auch *L. F. Fieser*<sup>1)</sup> und *E. A. Doisy* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> zur Synthese des  $\alpha$ -Phyllochinons benutzt. 2',3'-Dihydro- $\alpha$ -phyllochinon ist dem natürlichen  $\alpha$ -Phyllochinon in seinen Eigenschaften ähnlich; es zeigt aber die blaue Farb-reaktion mit Natriumalkoholat nicht. Gef. C 82,15 H 10,57 Ber. C 82,2 H 10,69%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 182. Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide.

(2. Mitteilung<sup>3)</sup>)

### Über das Kohlenstoffgerüst und die Lage der Doppelbindung bei der Cassainsäure

von *L. Ruzicka* und *G. Dalma*.

(1. XI. 39.)

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>3)</sup> hat der eine von uns die Isolierung eines kristallisierten Alkaloids Cassain,  $C_{24}H_{30}O_4N$ , aus der Rinde von *Erythrophleum guineense* (*G. Don*) beschrieben. Das Cassain hat sich als N-Dimethyl-amino-äthanol-ester der Cassainsäure, einer einfach ungesättigten tricyclischen Oxy-keto-carbonsäure der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_4$ , erwiesen<sup>4)</sup>. Wir möchten vorschlagen, die noch unbekannte gesättigte hydroxyl- und carbonyl-freie Stammsäure der Cassainsäure, der die Bruttoformel  $C_{20}H_{34}O_2$  zukommt, Cassansäure zu nennen und bei der Nomenklatur sich künftig auf diese zu beziehen; in diesem Sinne wäre also die Cassainsäure als Oxy-keto-cassansäure und z. B. die von *Faltis* und *Holzinger*<sup>4)</sup> zuerst beschriebene Dihydro-dehydro-cassainsäure als Diketo-cassansäure zu bezeichnen. Die Bezeichnungen Cassainsäure und Allo-cassainsäure können als Trivialnamen beibehalten werden, im gleichen Sinne etwa, wie Cholsäure oder Lithocholsäure.

Das Cassain ( $[\alpha]_D = -103^0$ ), sowie die durch Hydrolyse in saurer Lösung daraus entstehende Cassainsäure ( $[\alpha]_D = -126^0$ ) weisen Linksdrehung auf, während die bei alkalischer Verseifung gebildete Allo-cassainsäure rechtsdrehend ist ( $[\alpha]_D = +82^0$ ).

Wir haben nun die U.V.-Absorptionsspektren von Cassain, Cassainsäure, Allo-cassainsäure, Diketo-cassansäure-methylester, Oxy-

<sup>1)</sup> Am. Soc. **61**, 2560 (1939).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **61**, 2558 (1939).

<sup>3)</sup> 1. Mitt. Helv. **22**, 1497 (1939).

<sup>4)</sup> Vgl. auch *F. Faltis* und *L. Holzinger*, B. **72**, 1443 (1939).