

152. Über zwei weitere Polyen-diketone

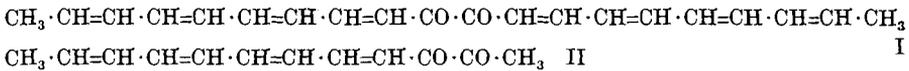
von P. Karrer und Norbert Neuss.

(25. VIII. 45.)

Ähnlich wie die ω -Polyen-aldehyde lässt sich auch Octatrienal mit Diacetyl zu Polyen-diketonen kondensieren. Unter den gewählten Versuchsbedingungen bildeten sich gleichzeitig zwei Verbindungen:

Di- $[\omega$ -methyl-octatetraenyl]-diketon (I) und

$[\omega$ -Methyl-octatetraenyl]-methyl-diketon (II).



Die Trennung liess sich durch Ausziehung der Mischung der beiden Substanzen mit heissem Alkohol ausführen, in dem die Verbindung II leicht, I sehr schwer löslich ist. Das Diketon I bildet gelbrote, die Verbindung II gelbe Krystalle. Beide Substanzen sind zersetzlicher und unbeständiger als die in der vorangegangenen Abhandlung beschriebenen Di- $[\omega$ -phenyl-polyen]-diketone, was zu erwarten war, da endständige Phenylreste in Polyenen allgemein stabilisierend wirken. Die Absorptionsspektren beider Diketone im sichtbaren Bereich sind uncharakteristisch; einzelne Absorptionsbanden sind nicht sichtbar, gegen das kurzwellige Gebiet findet Totalabsorption statt.

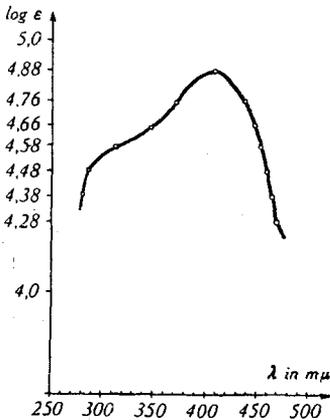


Fig. 1.

Absorptionsspektrum des Di- $[\omega$ -methyl-octatetraenyl]-diketons in Chloroform.
 $c = 8,06 \times 10^{-6}$ Mol/Lt.

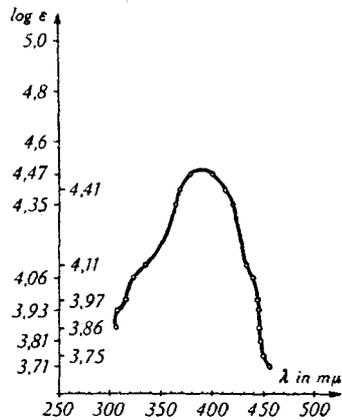


Fig. 2.

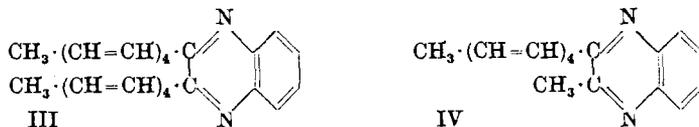
Absorptionsspektrum des $[\omega$ -Methyl-octatetraenyl]-methyl-diketons in Chloroform.
 $c = 1,7 \times 10^{-5}$ Mol/Lt.

Die spektrographisch ermittelten Absorptionsspektren der beiden Diketone werden durch Fig. 1 und 2 veranschaulicht. An ihnen fällt auf,

dass das Absorptionsmaximum des Di-[ω -methyl-octatetraenyl]-diketons nur ca. 18—20 $m\mu$ langwelliger liegt als dasjenige des [ω -Methyl-octatetraenyl]-methyl-diketons (408 bzw. 390 $m\mu$). Es sieht demnach so aus, als ob das zweite Chromophor konjugierter Äthylenbindungen nur geringen Einfluss auf die Farbe dieser Verbindungen ausübt. Zu derselben Schlussfolgerung führt der Vergleich der Absorptionsspektren des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Di-[ω -phenyl-octatetraenyl]-diketons und des Di-[ω -methyl-octatetraenyl]-diketons. Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei ersterem in Chloroform bei 439 $m\mu$, bei letzterem bei 408 $m\mu$. Die Differenz von 30 $m\mu$ entspricht dem Wellenbereich, um den bei Polyenen eine Phenylgruppe die Absorption verschiebt. Die Wirkung des zweiten im Di-[ω -phenyl-octatetraenyl]-diketon vorhandenen Phenylrestes lässt sich somit im Absorptionsspektrum dieser Substanz nicht nachweisen.

Diese Überlegungen lassen erkennen, dass die Di-[ω -phenyl-polyen]-diketone und Di-[ω -methyl-polyen]-diketone Lichtabsorptionsverhältnisse aufweisen, die mit denjenigen der Diphenyl-polyene und Carotinoide nicht unmittelbar vergleichbar sind.

Die beiden Diketone I und II können mit *o*-Phenylendiamin zu Chinoxalinen (III und IV) kondensiert werden. Diese krystallisieren gut und haben hellere Farbe als die zu ihrer Synthese benützten Ketone.

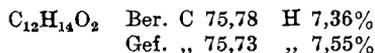


Experimenteller Teil.

Darstellung der Diketone I und II.

12,5 g Octatrienal¹⁾ (Sdp._{12 mm} 97—114°) wurden in 20 cm³ abs. Alkohol gelöst, 4,5 g Diacetyl und 4 Tropfen Piperidin zugesetzt und die Mischung 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In dieser hatte sich ein dicker Krystallbrei gebildet. Dieser wurde abgenutscht, durch Waschen mit Petroläther von anhaftendem Octatrienal und Diacetyl befreit, im Vakuumexsikkator getrocknet, mit 50 cm³ Äthylalkohol ausgekocht und die ungelöst gebliebenen Anteile (B) heiss abgenutscht.

Aus dem Filtrat schieden sich noch während des Absaugens gelbe Krystalle aus, die man durch Erwärmen wieder in Lösung brachte. Diese Lösung blieb zuerst bei Zimmertemperatur, hierauf bei -10° stehen. Die auskrystallisierte gelbe Substanz haben wir abgenutscht, mit Petroläther gewaschen und hierauf noch zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Smp. 130—132°. Ausbeute ca. 0,7 g. Die Verbindung ist das [ω -Methyl-octatetraenyl]-methyl-diketon (II). Sie bildet hellgelbe, feine Nadeln, die in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich sind.



¹⁾ R. Kuhn, M. Hoffer, B. 63, 2164 (1930); T. Reichstein, C. Ammann, G. Trivelli, Helv. 15, 261 (1932).

Der Anteil B des Kondensationsproduktes aus Octatrienal und Diacetyl, der sich in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löst, stellt das rohe Di-[ω -methyl-octatetraenyl]-diketon (I) dar. Es wurde nach nochmaligem Auskochen mit Alkohol aus viel heissem Benzol wiederholt umkrystallisiert. Smp. oberhalb 300° unter Zersetzung. Die Verbindung bildet gelbrote feine Krystalle, die sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen.

$C_{20}H_{22}O_2$ Ber. C 81,63 H 7,48%
Gef. „ 81,22 „ 7,56%

Kondensation der beiden Diketone I und II mit o-Phenylendiamin.

200 mg Di-[ω -methyl-octatetraenyl]-diketon wurden in 150 cm³ heissem Benzol gelöst; dazu gab man 180 mg o-Phenylendiamin-hydrochlorid und 320 mg wasserfreies Natriumacetat, beide in je 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst, und erhitzte die Mischung während einer Stunde im Stickstoffstrom. Dann engten wir sie auf ein kleines Volumen ein und setzten Wasser hinzu. Dabei schied sich das entstandene Chinoxalinderivat III (2,3-Di-[β -methyl-octatetraenyl]-chinoxalin) in gelben Flocken aus. Die Verbindung wurde nach dem Trocknen aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisiert, ein anderer Teil aus Benzol. Smp. 142° (unkorr.). Ausbeute 260 mg.

$C_{26}H_{26}N_2$ Ber. C 85,20 H 7,15 N 7,65%
Gef. „ 85,57 „ 7,12 „ 7,79%

Zur Herstellung des Chinoxalinderivates IV (2-Methyl-3-[β -methyl-octatetraenyl]-chinoxalins) sind wir wie im vorherbeschriebenen Beispiel verfahren. Die Kondensation wurde mit 150 mg Diketon II, 142 mg o-Phenylendiamin-hydrochlorid und 328 mg wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung ausgeführt. Das gebildete Chinoxalinderivat IV haben wir aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Smp. 154—157° unter Zersetzung (unkorr.).

$C_{18}H_{18}N_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,73%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

153. Über wasserlösliche Inhaltsstoffe von *Papaver somniferum* L.

II. Mitteilung

von H. Schmid.

(25. VIII. 45.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir über eine Untersuchung der wasserlöslichen, nicht basischen Inhaltsstoffe der Mohnart *Papaver somniferum* L. berichtet und dabei neben zahlreichen anderen Verbindungen zwei in der Natur bisher noch nicht angetroffene Stoffe, als „J“ und „Fx“ bezeichnet, isolieren können. Ihre Konstitution war noch unbekannt. Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich nun mit der näheren chemischen Untersuchung dieser beiden Verbindungen.

Die Darstellung der Substanz „J“, die zuerst behandelt werden soll, aus dem neutralen Ätherextrakt des Eluates I (Säurefraktion

¹⁾ H. Schmid und P. Karrer, Helv. 28, 722 (1945).