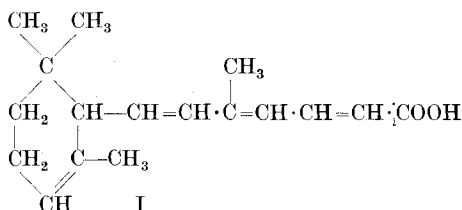


109. Krystallisierte α -Jonyliden-crotonsäure

von P. Karrer und E. Schiek.

(24. III. 47.)

Die α -Jonyliden-crotonsäure (5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2']-heptatrien-(2,4,6)-säure) I, ein Zwischenprodukt bei der Synthese der 3,7-Dimethyl-9-[1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2]-nonatetraen-(2,4,6,8)-carbonsäure, konnten wir früher nicht in krystallisierter Form erhalten. Dies ist inzwischen gelungen, und die Verbindung wird im folgenden genauer beschrieben.



Experimentelles.

Der aus reinem α -Jonon, das über das Oxim gereinigt worden war, γ -Bromcrotonsäure-methylester und Zink hergestellte 5-Methyl-5-oxy-7-[1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2']-heptadien-(2,6)-säure-methylester wurde in der früher beschriebenen Weise¹⁾ mittels Phenylisocyanat entwässert, wobei sich der α -Jonyliden-crotonsäure-methylester bildete.

20,7 g des Methylesters wurden in 240 cm³ Methanol aufgenommen und dazu eine Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 15 cm³ Wasser kalt hinzugefügt. Dabei trat schwache Erwärmung ein und die Lösung färbte sich etwas dunkler. Nun liess man 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen, erwärmte anschliessend 4 Stunden auf 50—60° und liess nochmals 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde das Methanol im Vakuum abdestilliert, das Konzentrat mit Wasser versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Dieser Ätherextrakt enthielt die nicht-sauren Anteile, wog 6,8 g und war ein orange-rotes Öl. Nachdem man die alkalische Lösung ausgeäthert hatte, wurde die wässrige Phase mittels 20 cm³ konz. reiner Salzsäure in der Kälte kongosauer gemacht, wobei sich an der Oberfläche ein Öl abschied. Dieses wurde mit Äther extrahiert, der Äther neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wog 13,35 g. Dieses Öl wurde mit tiefsiedendem Petroläther (30—60°) angerieben und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man erhielt so eine hellgelbe Masse, die in Petroläther unlöslich war und unscharf zwischen 115 und 125° schmolz. Die Verbindung konnte aus wenig Äther umkrystallisiert und mit Äther-Petroläther (1:1) kalt nachgewaschen werden. Man erhielt nach zweimaliger Krystallisation 9 g der α -Jonyliden-crotonsäure (I), die sehr schwach gelb gefärbt ist und den Smp. 139—141° besitzt. (Ein geringes Sintern ist ab 130° wahrnehmbar.)

C ₁₇ H ₂₄ O ₂	Ber. C 78,40	H 9,29%
	Gef. „ 78,29	„ 9,13%

¹⁾ Helv. 29, 708 (1946).

Die Säure ist löslich in Benzol und liefert mit Antimontrichlorid in Chloroform eine unbeständige gelb-orange Farbreaktion, die beim Stehen nach Braun umschlägt. Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt ein Maximum bei $306\text{ m}\mu$ und eine Extinktion von $\log E = 4,46$ (in Äthanol).

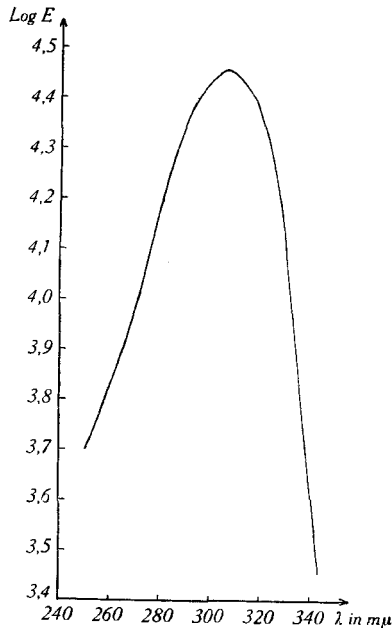


Fig. 1.

Absorptionsspektrum der α -Jonyliden-crotonsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

110. Über die Bromierungsprodukte des Diallyls durch Brom-succinimid und einige weitere Diallylderivate

von P. Karrer und W. Ringli.

(24. III. 47.)

Hexadien-1,5 (Diallyl) kann mit Brom-succinimid zum 3-Bromhexadien-1,5 (I) bromiert werden, wobei man als Katalysator zweckmässig etwas Benzoylperoxyd verwendet. Aus dieser Bromverbindung wurde mittels Silberacetat das 3-Acetoxy-hexadien-1,5 (II) bereitet, aus letzterem durch Verseifung das 3-Oxy-hexadien-1,5 (III); alkoholische Kalilauge führt das Brom-hexadien-1,5 in 3-Äthoxy-hexadien-1,5 (IV) über.