

Il a été nettement établi que la nitrosoguanidine est un stade intermédiaire de la réduction; ceci explique les mauvais rendements en aminoguanidine obtenus en opérant à des températures supérieures à 20°, température à laquelle la nitrosoguanidine se décompose rapidement en guanidine.

D'autres corps, notamment l'hydrazodicarbonamide et le biguanide provenant de processus purement chimiques ont été constatés dans les produits d'électrolyse.

Nous tenons à remercier MM. H. Paillard, et A. Georg, docteurs ès sciences, chefs de travaux, du concours qu'ils nous ont apporté dans ce travail.

Notre reconnaissance s'adresse tout spécialement à l'«*Aluminium-Fonds, Neuhausen*» qui nous a fait bénéficier d'une allocation.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'électrochimie,
Université de Genève.

31. Zur Synthese des Axeroptens. II. Mitteilung

von P. Karrer und J. Benz.

(20. XII. 48.)

Kürzlich¹⁾ beschrieben wir eine Synthese des Axeroptens aus [4-Methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-c-hexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-yl]-methyl-ke-ton (III) und Lithiumäthyl und anschließende Wasserabspaltung aus dem gebildeten Carbinol.

Bei dieser Synthese bildet sich, und zwar erst bei der Wasserabspaltung aus dem Carbinol, neben Axeropten in beträchtlichen Mengen ein zweiter Kohlenwasserstoff, welcher an Aluminiumhydroxyd viel weniger haftet und daher bei der chromatographischen Reinigung leicht durch die Adsorptionssäule hindurchgewaschen wird und sich aus dem Durchlauf isolieren lässt. Wir nennen die Verbindung vorläufig „Kohlenwasserstoff Z“. Die Substanz destilliert in der Kugelröhre unter 0,02 mm Druck bei 100—110° Luftbadtemperatur, ist ein leicht bewegliches Öl, dessen Absorptionsspektrum in Alkohol bei 310 m μ ein Maximum zeigt (lg ϵ_{max} = 4,31). Mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform gibt sie eine weinrote Färbung; im Spektroskop lässt diese rote Lösung eine breite Bande mit Schwerpunkt bei ca. 577 m μ und eine schwächere Bande bei ca. 475 m μ erkennen.

Gef. C 88,78 H 10,93%

¹⁾ Helv. 31, 1048 (1948).

Dieser Kohlenwasserstoff hat nach Feststellung von Hrn. Prof. H. v. Euler (Stockholm), dem wir für die biologische Prüfung bestens danken, auch in Dosen von 300 γ keine Vitamin-A-Wirkung.

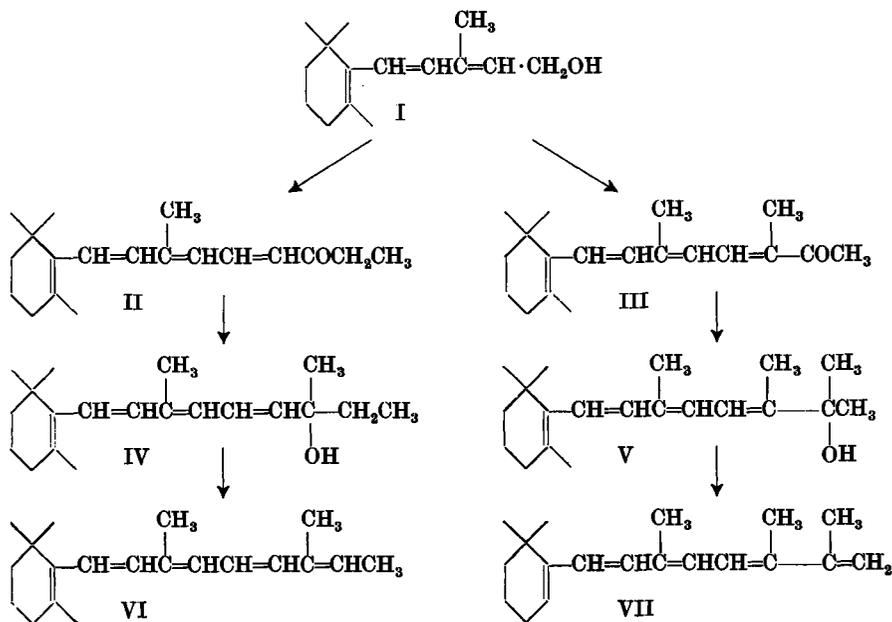
Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs Z ist noch nicht ermittelt; nach der Lage seines Absorptionsmaximums ist zu erwarten, dass er eine Doppelbindung weniger als Axerophten besitzt.

Zu den Eigenschaften des Axerophtens ist nachzutragen, dass dessen Carr-Price-Spektrum anfangs nur die seinerzeit erwähnte starke Absorptionsbande mit Absorptionsmaximum bei ca. 577 $m\mu$ erkennen läßt; erst beim Stehen der Lösung wird auch die früher erwähnte sehr schmale Bande bei ca. 474 $m\mu$ sichtbar.

Die Extinktionsmaxima in den Spektren unserer reinsten Axerophtenpräparate waren folgende:

λ_{\max}	ϵ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$
331 $m\mu$	29'080	4,464
346 $m\mu$	33'990	4,531
364 $m\mu$	25'680	4,410

Wir haben versucht, Axerophten noch auf einem zweiten Weg herzustellen. Dabei gingen wir vom β -Jonyliden-äthylalkohol (I) aus und kondensierten diesen mit Methyl-äthyl-keton und Aluminium-tert.-butylat zu einem Keton mit 19 C-Atomen, für welches die Formeln II und III in Betracht zu ziehen sind. Auf dieses Keton liessen



wir Methyl-lithium einwirken und erhielten dabei ein Carbinol, für welches die Strukturformeln IV und V in Frage kommen. Die Wasserabspaltung aus dem Carbinol mittels Oxalsäure ergab einen Kohlenwasserstoff, der die Konstitution VI oder VII haben kann.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte in gleichartiger Weise, wie dies bei der Axerophthensynthese beschrieben wurde¹⁾. Auch hier erhielten wir in beträchtlichen Mengen den oben erwähnten „Kohlenwasserstoff Z“ mit Absorptionsmaximum bei 310 $m\mu$, der sich bei der Entwässerung des Carbinols mittels Oxalsäure bildet. Das zweite, am Aluminiumhydroxyd stärker haftende Hauptprodukt der Reaktion war ein Kohlenwasserstoff, dessen Absorptionsspektrum mit demjenigen des Axerophthens qualitativ genau übereinstimmte (Absorptionsmaxima in Alkohol bei 330, 346 und 364 $m\mu$); doch lagen die Extinktionen ca. 50% tiefer als beim reinen Axerophthen.

Auch die biologische Wirksamkeit des Präparates war schwächer als diejenige des nach der früheren Methode dargestellten Axerophthens.

Diese Eigenschaften des Präparates machen es wahrscheinlich, dass es aus Axerophthen (VI) und einem zweiten Stoff besteht; ob letzterer der isomere Kohlenwasserstoff VII oder eine andere Beimengung ist, können wir zur Zeit nicht entscheiden. Durch erneute Chromatographie und Molekulardestillation konnten die Extinktionen der Absorptionsbanden nicht erhöht werden, d. h. eine weitere Reinigung gelang auf diesem Weg nicht.

Die Untersuchung konnte teilweise mit Mitteln durchgeführt werden, die uns aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes gewährt worden sind, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Bei der Herstellung des Axerophthens wird als zweites Produkt ein „Kohlenwasserstoff Z“ isoliert, welchem keine Vitamin-A-Wirkung zukommt.

Es werden weitere Angaben über die Eigenschaften des Axerophthens gemacht. Derselbe Kohlenwasserstoff kann, allerdings in nicht einheitlicher Form, auf einem zweiten Weg erhalten werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **31**, 1048 (1948).