

203. Veilchenriechstoffe.53. Mitteilung¹⁾.**Über die Umsetzung von Dihydro- α -jonolen mit N-Brom-succinimid**von **V. Prelog** und **M. Osgan**.

(27. VIII. 53.)

Bei Versuchen, eine Sauerstoff-Funktion in Stellung 5 des Jonon-Gerüstes durch Umsetzung von α -Jonon mit N-Brom-succinimid und nachfolgende Behandlung des Bromierungsproduktes mit Silberacetat einzuführen und auf diese Weise die biochemisch interessanten 5-substituierten Jonon-Abkömmlinge²⁾ herzustellen, wurden sehr komplexe Gemische erhalten. Um zu einheitlicheren Reaktionsprodukten zu gelangen, wählten wir deshalb als Ausgangsmaterial das leicht zugängliche Gemisch der beiden diastereomeren Dihydro- α -jonole, das bei der Hydrierung von α -Jonon mit Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator in Feinsprit und nachfolgender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht. Dieses wurde acetyliert und das erhaltene Acetat I mit N-Brom-succinimid in Eisessig behandelt. Das Bromierungsprodukt gab bei der Umsetzung mit Silberacetat in Eisessig³⁾ und nachfolgender alkalischer Verseifung ein Gemisch von struktur- und stereoisomeren ungesättigten Diolen, aus dem durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zwei Hauptprodukte abgetrennt werden konnten: a) ein öliges, leichter eluierbares, ungesättigtes Diol (oder ein Gemisch von Diastereomeren), das bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd ein einheitliches ungesättigtes Diketon, $C_{13}H_{20}O_2$, lieferte, und b) ein kristallines, schwieriger eluierbares, ungesättigtes Diol $C_{13}H_{24}O_2$ vom Smp. 96°.

a) Das ungesättigte Diketon $C_{13}H_{20}O_2$, welches sich aus dem öligen ungesättigten Diol durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig bildete, wurde als Bis-phenylsemicarbazon vom Smp. 233° charakterisiert. Durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Bariumcarbonat in Feinsprit geht es unter Absättigung der Doppelbindung in ein gesättigtes Diketon $C_{13}H_{22}O_2$ über, das ein Bis-phenylsemicarbazon vom Smp. 210° gibt. Durch Vergleich der IR.-Absorptionsspektren dieses gesättigten Diketons und seiner Umwandlungsprodukte (s. später) sowie durch die Mischprobe der Bis-phenylsemicarbazone konnte ge-

1) 52. Mitt., Helv. **35**, 2388 (1952).

2) Vgl. V. Prelog & M. Osgan, Helv. **35**, 986 (1952), und frühere Mitteilungen.

3) Vgl. z. B. G. Dupont, R. Dulou & N. Defay, Bl. **1949**, 310.

zeigt werden, dass es sich um das bekannte 4-Oxo-tetrahydro-jonon¹⁾ (VIII) handelt. Zum 4-Oxo-tetrahydro-jonon kann man aus dem ungesättigten Diol oder ungesättigten Diketon auch gelangen, wenn man sie mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig zu einem Gemisch der gesättigten Diole hydriert und diese letzteren dann mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig oxydiert.

Das ungesättigte Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ zeigt im UV. ein Absorptionsmaximum bei $248\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,1$), sein Bis-phenylsemicarbazon dagegen zwei Absorptionsmaxima, bei $248\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,6$) und bei $280\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,6$). Aus dem Ergebnis der Hydrierung und aus der Lage dieser Absorptionsmaxima, welche auf ein α,β,β -trisubstituiertes α,ϵ -Diketon hinweisen²⁾, lässt sich schliessen, dass es sich um das 4-Oxo-dihydro- β -jonon (VII) handelt. Das ursprüngliche ölige ungesättigte Diol stellt demnach das 4-Oxy-dihydro- β -jonol (IVb) dar, von welchem theoretisch zwei Diastereomere zu erwarten sind. Vermutlich handelt es sich bei dem von uns erhaltenen Produkt um ein Gemisch der beiden Diastereomeren.

b) Das kristalline, schwieriger eluierbare ungesättigte Diol $C_{13}H_{24}O_2$ unterscheidet sich stark von seinem öligen Isomeren. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig wird nicht nur die Doppelbindung abgesättigt, sondern auch praktisch quantitativ ein Hydroxyl hydrogenolytisch abgespalten. Durch Oxydation des Hydrierungsproduktes mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig wurde das cis-Tetrahydro-jonon (VI) erhalten, welches als Phenylsemicarbazon charakterisiert wurde.

Durch vorsichtige Oxydation des kristallinen ungesättigten Diols mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig entsteht nicht ein ungesättigtes Diketon, sondern eine neutrale Verbindung $C_{13}H_{22}O_3$, aus der es uns nicht gelang, ein kristallines Phenylsemicarbazon herzustellen. Die Verbindung zeigte keine typische Absorption im UV.

Die Leichtigkeit, mit der die Hydrogenolyse des kristallinen ungesättigten Diols stattfindet, deutet darauf hin, dass ein Hydroxyl darin nicht nur in Allyl-Stellung steht, sondern vermutlich auch tertiär ist. Als Sitz eines solchen Hydroxyls kommt besonders das C-Atom 2 in Frage, woraus man für das ungesättigte Diol mit Vorbehalt die Konstitution Vb ableiten kann. Obwohl diese Konstitution nicht bewiesen ist, kann man ziemlich sicher ausschliessen, dass es sich um eine Verbindung mit einem Hydroxyl in Stellung 4 oder 5 handelt, da solche Hydroxyle erfahrungsgemäss bei der Hydrierung nicht so leicht abgespalten werden³⁾.

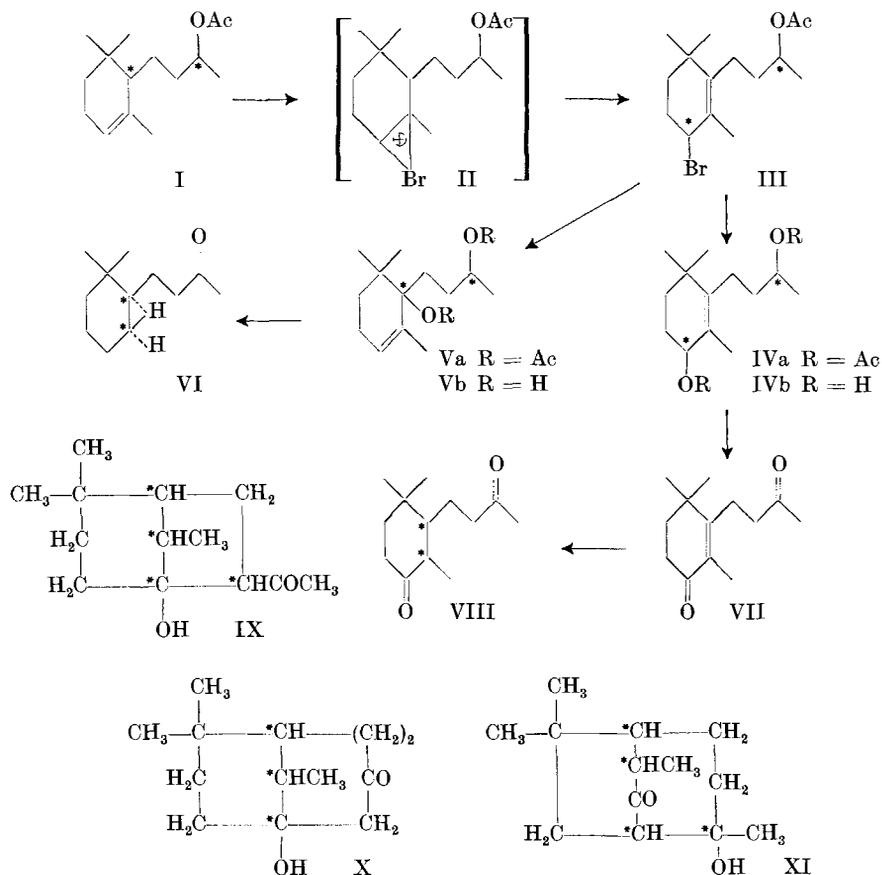
¹⁾ V. Prelog & H. Frick, Helv. **31**, 2140 (1948); M. Stoll, P. Bolle & L. Ruzicka, Helv. **33**, 1503 (1950); P. Karrer & C. H. Eugster, Helv. **34**, 1400 (1951); V. Prelog & H. L. Meier, Helv. **33**, 1276 (1950).

²⁾ R. B. Woodward, Am. Soc. **64**, 76 (1942).

³⁾ V. Prelog & H. L. Meier, Helv. **33**, 1276 (1950); V. Prelog & J. Würsch, Helv. **34**, 859 (1951); V. Prelog & M. Osgan, Helv. **35**, 986 (1952).

Da die erwünschten, in Stellung 5 substituierten Jonon-Abkömmlinge auf einem andern Wege zugänglich geworden sind¹⁾, wurde die Untersuchung in diesem Stadium abgebrochen.

Zur Erklärung der bisherigen Ergebnisse kann angenommen werden, dass das N-Brom-succinimid mit Dihydro- α -jonol-acetaten (I) in Eisessig hauptsächlich heteropolar²⁾ reagiert. Das Brom-Kation lagert sich an die Doppelbindung vermutlich unter Bildung eines Zwischenproduktes II an, welches ein Proton abspaltet und in 4-Brom-dihydro- β -jonol-acetat (III) übergeht. Dieses letztere reagiert mit Silberacetat in Eisessig entweder normal, wobei das Diacetat des 4-Oxy-dihydro- β -jonols (IVa) entsteht, oder unter Allyl-Umlagerung unter Bildung des Diacetats des kristallinen ungesättigten Diols Va³⁾.



¹⁾ V. Prelog & M. Osgan, Helv. 35, 986 (1952).

²⁾ Vgl. E. A. Braude, & E. S. Waight, Soc. 1952, 1116. Die Umsetzung von N-Brom-succinimid mit Dihydro- α -jonol-acetaten verläuft in anderen Lösungsmitteln wie Tetra-chlorkohlenstoff nur sehr träge unter Bildung komplizierter Reaktionsgemische.

³⁾ Eine direkte Substitution des Wasserstoffs durch Brom in der stark gehinderten Stellung 2 scheint wenig wahrscheinlich.

Es sei hier noch kurz über die intramolekulare Aldol-Kondensation berichtet, welche das 4-Oxo-tetrahydro-jonon (VIII) unter dem Einfluss von Säuren und Aluminiumoxyd erleidet. Es wurde zuerst von *V. Prelog & H. L. Meier*¹⁾ beobachtet, dass das IR.-Absorptionsspektrum des aus dem Bis-phenylsemicarbazon mit Säuren regenerierten Diketons eine starke Hydroxyl-Bande bei 3μ zeigt, was auf die Bildung eines bicyclischen Oxy-ketons IX zurückgeführt wurde.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchung konnte festgestellt werden, dass sich das 4-Oxo-tetrahydro-jonon in dieser Hinsicht ähnlich verhält, wie das früher untersuchte 5-Oxo-tetrahydro-jonon²⁾. Durch das Regenerieren des Diketons aus seinem Bis-phenylsemicarbazon wurde ein Gemisch erhalten, aus dem sich durch eine sorgfältige fraktionierte Destillation neben dem Diketon wenigstens zwei Oxy-ketone, ein flüssiges und ein kristallines, abtrennen liessen. Diese unterscheiden sich untereinander und von dem Diketon stark durch ihre IR.-Absorptionsspektren. Die intramolekulare Aldol-Kondensation findet bei 4-Oxo-tetrahydro-jonon ausserordentlich leicht statt, was bei der Isolierung und Identifizierung dieser Verbindung zu beachten ist.

Eine intramolekulare Aldol-Kondensation von 4-Oxo-tetrahydro-jonon kann schematisch zu drei verschiedenen strukturisomeren Oxy-ketonen (IX – XI) führen, von welchen weiter mehrere Diastereomere möglich sind. Das vorliegende Tatsachenmaterial erlaubt jedoch nicht, den isolierten Verbindungen eine von den Formeln IX bis XI eindeutig zuzuordnen.

Experimenteller Teil³⁾.

Einwirkung von N-Brom-succinimid auf Dihydro- α -jonol-acetate (I) und Umsetzung des Bromierungsproduktes mit Silberacetat. 180 g Dihydro- α -jonon, das durch Hydrierung von käuflichem α -Jonon mit einem Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator in Feinsprit erhalten worden war, wurden in 100 cm³ absolutem Äther bei Zimmertemperatur unter Rühren in eine 10-proz. ätherische Lösung von 14 g Lithiumaluminiumhydrid getropft, so dass der Äther gelinde siedete. Man liess über Nacht stehen und zersetzte am andern Tag mit Wasser. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schüttelte man zweimal mit Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit verdünnter Schwefelsäure, Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt so 175 g Dihydro- α -jonole vom Sdp. 12 mm 126°, die auf übliche Weise mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert wurden.

Zu einer Lösung von 40 g des frisch destillierten Acetat-Gemisches in 150 cm³ Eisessig gab man im Laufe von 40 Min. 27 g im Hochvakuum getrocknetes und fein gepulvertes N-Brom-succinimid zu, wobei man die Temperatur durch Kühlen mit Wasser nicht über 20° steigen liess⁴⁾. Sobald die letzten Mengen von N-Brom-succinimid gelöst waren, wurde das Reaktionsgemisch mit einer Aufschlammung von frisch bereitetem

1) *Helv.* **33**, 1276 (1950).

2) *V. Prelog & M. Osgan*, *Helv.* **35**, 981 (1952).

3) Alle Smp. sind korrigiert.

4) Vgl. *Bl.* **1949**, 312.

Silberacetat (aus 60 g Silbernitrat) in Eisessig versetzt und 15 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der Niederschlag wurde darauf abgenutscht und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Destillationsrückstand wurde in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Destillation im Hochvakuum erhielt man neben 8 g Vorlauf vom Sdp._{0,3 mm} 95—105°, 35 g einer Hauptfraktion vom Sdp._{0,2 mm} 120—125°, welche, wie ein quantitativer Verseifungsversuch zeigte, hauptsächlich aus Acetoxydihydro-jonol-acetaten besteht.

4,371 mg Subst. verbrauchten 2,931 cm³ 0,02-n. NaOH

C₁₇H₂₈O₄ Ber. CH₃CO 29,05% Gef. CH₃CO 28,85%

8,75 g rohe Acetoxydihydro-jonol-acetate wurden 2 Std. mit einem Überschuss von 2-n. alkoholischer Natronlauge verseift. Dann destillierte man den grössten Teil des Alkohols ab und nahm das Verseifungsprodukt in Äther auf. Nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen, getrockneten ätherischen Lösung wurde der Rückstand an Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat g
1—4	850 cm ³ Benzol-Petroläther 4:1	0,06
5—7	650 cm ³ Benzol	0,02
8—13	950 cm ³ Äther	0,08
14—32	1900 cm ³ Äther-Methanol 10000:1	2,05
33—40	800 cm ³ Äther-Methanol 50:1	3,4
41—42	200 cm ³ Äther-Methanol 20:1	0,75

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes befand sich in Form eines farblosen Harzes in den Fraktionen 15—22 und in den Fraktionen 38—40.

Kristallines ungesättigtes Diol C₁₃H₂₄O₂ (V). Die Fraktionen 39 und 40 kristallisierten nach einigem Stehen. Durch Umlösung aus Äther-Petroläther erhielt man daraus schliesslich ein Produkt, das nach Sublimation im Hochvakuum bei 96° schmolz.

3,719 mg Subst. gaben 10,053 mg CO₂ und 3,705 mg H₂O

C₁₃H₂₄O₂ Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,77 H 11,15%

Das IR.-Absorptionsspektrum des kristallinen ungesättigten Diols ist in Fig. 1, Kurve 1, dargestellt.

0,193 g der Verbindung nahmen bei der Hydrierung mit einem vorhydrierten Platin-oxyd-Katalysator in Eisessig 2 Mol. Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift und, nach üblicher Aufarbeitung, mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur oxydiert. Es konnten dabei 0,157 g eines neutralen Öls gewonnen werden, welches ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 108—109° lieferte, das mit dem Phenylsemicarbazon des cis-Tetrahydro-jonons¹⁾ keine Smp.-Erniedrigung gab. Eine Probe wurde für die Analyse bei 70° getrocknet.

3,830 mg Subst. gaben 10,206 mg CO₂ und 3,290 mg H₂O

C₂₀H₃₁ON₃ Ber. C 72,90 H 9,48% Gef. C 72,72 H 9,61%

Zu 0,100 g kristallinem ungesättigtem Diol in 4 cm³ Eisessig wurde unter kräftigem Rühren bei 20° eine Lösung von 70 mg Chrom(VI)-oxyd in 0,5 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig mit einer solchen Geschwindigkeit zugetropft, dass das Oxydationsmittel nie im Überschuss war. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 0,098 g neutrale, ölige Oxydationsprodukte, welche zuerst an Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert und dann im Hochvakuum rektifiziert wurden.

4,190 mg Subst. gaben 10,589 mg CO₂ und 3,645 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₃ Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,97 H 9,74%

Das Oxydationsprodukt gab kein kristallines Derivat mit Phenylsemicarbazid.

¹⁾ Vgl. Helv. **31**, 421 (1948).

4-Oxo-dihydro- β -jonon (VII). 0,550 g der öligen Fraktionen 15–22 wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 510 mg Chrom(VI)-oxyd in 0,5 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig innerhalb einer Stunde versetzt und dann über Nacht stehen gelassen. Der Eisessig wurde dann weitgehend im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zuerst mit Wasser, dann mit Natriumcarbonat-Lösung bis zu neutraler Reaktion gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand (0,360 g) in einem Kragenkolben im Hochvakuum destilliert (Badtemperatur 120–130° bei 0,05 mm).

3,288 mg Subst. gaben 8,941 mg CO₂ und 2,732 mg H₂O
 C₁₃H₂₀O₂ Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,21 H 9,30%

Das IR.-Absorptionsspektrum ist in Fig. 1, Kurve 2 dargestellt.

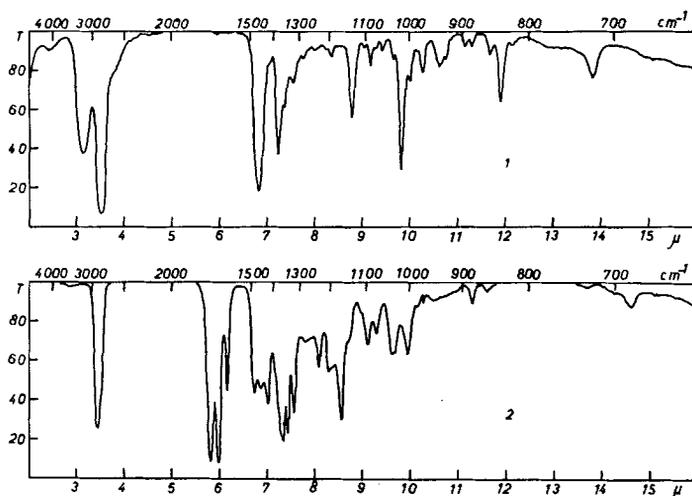


Fig. 1.

0,10 g des Diketons wurden in methanolischer Lösung mit Phenylsemicarbazid versetzt. Nach zweitägigem Stehen fielen 0,146 g eines Bis-phenylsemicarbazons aus, das nach Umlösen aus Chloroform-Methanol feine glänzende Nadeln vom Smp. 230–233° bildete. Zur Analyse wurde 15 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,643 mg Subst. gaben 9,163 mg CO₂ und 2,404 mg H₂O
 C₂₇H₃₄O₂N₆ Ber. C 68,33 H 7,22% Gef. C 68,64 H 7,38%

4-Oxo-tetrahydro-jonon (VIII). 0,116 g des 4-Oxo-dihydro- β -jonons wurden in 5 cm³ Feinsprit mit einem vorhydrierten Katalysator aus 100 mg Palladium-Bariumcarbonat hydriert. Die Hydrierung kam nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert, der Alkohol abgedampft und der Rückstand nach Destillation im Hochvakuum mit einer heissen methanolischen Phenylsemicarbazid-Lösung versetzt. Nach dem Erkalten fielen 0,08 g eines Bis-phenylsemicarbazons aus, das nach Umlösen aus Chloroform-Methanol bei 208° schmolz. Zur Analyse wurde 15 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,678 mg Subst. gaben 9,153 mg CO₂ und 2,450 mg H₂O
 C₂₇H₃₆O₂N₆ Ber. C 68,04 H 7,61% Gef. C 67,92 H 7,45%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene UV.-Absorptionsspektrum zeigte die für die Bis-phenylsemicarbazone von gesättigten Ketonen charakteristische Absorptionsbande bei 250μ ($\log \epsilon = 4,88$)¹⁾.

Das Bis-phenylsemicarbazon gab mit einem authentischen 4-Oxo-tetrahydro-jonon-bis-phenylsemicarbazon, welches nach *H. Frick*¹⁾ hergestellt war, keine Smp.-Erniedrigung. Mit dem Bis-phenylsemicarbazon von 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonon wurde dagegen eine Smp.-Erniedrigung von $8-9^\circ$ beobachtet.

Zur Herstellung des freien Diketons wurden 1,3 g des Bis-phenylsemicarbazons in üblicher Weise hergestellt und mit 5,2 g Oxalsäure im Wasserdampfstrom gespalten. Das wässrige Destillat sättigte man mit Kochsalz und schüttelte es mit Äther aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure, Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther eingedampft. Den dickflüssigen Rückstand (0,500 g) destillierte man in einer *Craig*-Mikrokolonnen bei 0,001 mm.

Fraktion	1	2	3	4
Badtemperatur	80°	90–100°	100°	120°
Destillat g	0,040	0,110	0,100	0,180

Fraktion 2 gab folgende Analysenwerte:

3,790 mg Subst. gaben 10,278 mg CO₂ und 3,478 mg H₂O
 C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,01 H 10,27%

Die Fraktion 3 war grösstenteils fest. Die öligen Anteile wurden entfernt und der feste Anteil aus Hexan umkristallisiert. Die in Nadeln oder glänzenden Blättern kristallisierende Verbindung schmolz bei 110°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° sublimiert.

3,856 mg Subst. gaben 10,436 mg CO₂ und 3,486 mg H₂O
 C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 73,86 H 10,12%

Mit einem entsprechenden Präparat, das man bei der Spaltung von 4-Oxo-tetrahydro-jonon-bis-phenylsemicarbazon erhalten hatte (vgl. S. 1647), wurde keine Smp.-Erniedrigung beobachtet. Die IR.-Absorptionsspektren der beiden Präparate waren identisch (vgl. Fig. 2, Kurve 3).

Die Fraktion 4 war ölig und lieferte folgende Analysenwerte:

3,456 mg Subst. gaben 9,384 mg CO₂ und 3,277 mg H₂O
 C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,10 H 10,61%

Das IR.-Absorptionsspektrum der Fraktion 4 war in allen Einzelheiten identisch mit dem Spektrum des 4-Oxo-tetrahydro-jonons (vgl. Fig. 2, Kurve 2).

Isomerisierung des 4-Oxo-tetrahydro-jonons zu bicyclischen Oxyketonen. Aus α -Jonon und Benzopersäure wurde nach *Y. R. Naves* und Mitarbeitern²⁾ das α -Jonon-3,4-epoxyd hergestellt. Daraus stellte man nach *H. Frick*¹⁾ das Bis-phenylsemicarbazon des 4-Oxo-tetrahydro-jonons her.

4,358 mg Subst. gaben 10,827 mg CO₂ und 2,965 mg H₂O
 C₂₇H₃₆O₂N₆ Ber. C 68,04 H 7,61% Gef. C 67,80 H 7,61%

2,55 g dieses Bis-phenylsemicarbazons wurden mit 10 g Oxalsäure im Wasserdampfstrom gespalten. Die daraus nach üblicher Aufarbeitung gewonnenen Spaltungsprodukte (0,88 g) stellten ein viskoses Öl dar.

¹⁾ Vgl. *H. Frick*, Diss. ETH., Zürich 1949.

²⁾ *Helv.* **30**, 881 (1947).

500 mg davon wurden bei 0,001 mm in einer *Craig*-Mikrokolonne fraktioniert.

Fraktion	1	2	3	4
Badtemperatur . . .	80–90°	95°	95–100°	120°
Menge g	0,100	0,150	0,060	0,130

Die Fraktion 2 war ein dickflüssiges Öl; aus 30 mg wurde mit einer überschüssigen methanolischen Phenylsemicarbazid-Lösung ein kristallines Phenylsemicarbazon vom Smp. 180° erhalten, welches mit dem Phenylsemicarbazon des Oxy-ketons, welches aus 4-Oxo-tetrahydro-jonon durch Behandlung mit Aluminiumoxyd (s. S. 1648) hergestellt worden war, keine Smp.-Erniedrigung gab.

3,676 mg Subst. gaben 10,005 mg CO₂ und 3,458 mg H₂O
 C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,28 H 10,53%

Das IR.-Absorptionsspektrum des öligen Oxy-ketons ist in Fig. 2, Kurve 1, dargestellt.

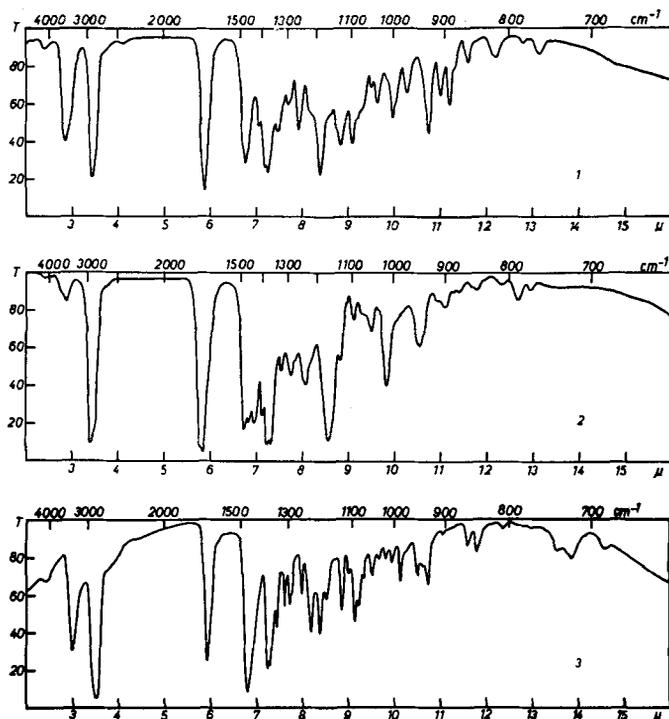


Fig. 2.

Die Fraktion 3 kristallisierte nach einigem Stehen. Durch Umlösen aus Hexan wurden glänzende Blätter vom Smp. 111° erhalten, die man zur Analyse im Hochvakuum bei 90° sublimierte.

3,658 mg Subst. gaben 9,918 mg CO₂ und 3,506 mg H₂O
 C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 73,99 H 10,72%

Das IR.-Absorptionsspektrum des kristallinen Oxyketons ist in Fig. 2, Kurve 3, abgebildet.

Die Fraktion 4 stellte das praktisch reine Diketon dar.

3,418 mg Subst. gaben 9,273 mg CO₂ und 3,251 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,03 H 10,64%

Das IR.-Absorptionsspektrum des 4-Oxo-tetrahydro-jonons ist in Fig. 2, Kurve 2, dargestellt.

Isomerisierung des 4-Oxo-tetrahydro-jonons durch Behandlung mit Aluminiumoxyd. 0,300 g des durch Spaltung von 4-Oxo-tetrahydro-jonon-bis-phenylsemicarbazon erhaltenen Öls wurden mit 20 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) in 50 cm³ Benzol während einer Woche geschüttelt. Dann wurde vom Aluminiumoxyd abfiltriert, das Aluminiumoxyd mehrere Male mit feuchtem Äther gewaschen und die vereinigten Lösungen eingedampft. Der Rückstand wurde mit 0,500 g Phenylsemicarbazid in wenig Methanol und einem Tropfen Eisessig versetzt, kurz erhitzt und stehengelassen. Nach dreitägigem Stehen schied sich nur eine sehr kleine Menge eines Niederschlages aus. Das Reaktionsgemisch wurde deshalb zur Trockene eingedampft, der Rückstand dreimal mit je 5 cm³ heissem Methanol extrahiert, die vereinigten Extrakte nochmals zur Trockene eingedampft, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser mehrere Male gewaschen. Nach dem Eindampfen des Chloroforms wurde der ölige Rückstand (0,50 g) in Chloroform-Lösung an 15 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographiert. Die späteren Eluate kristallisierten nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen Methanol. Durch Umlösen aus Methanol erhielt man feine, glänzende Nadeln vom Smp. 193—194°, die zur Analyse bei 100° im Hochvakuum getrocknet wurden.

3,604 mg Subst. gaben 9,247 mg CO₂ und 2,779 mg H₂O

C₂₀H₂₉O₂N₃ Ber. C 69,94 H 8,51% Gef. C 70,03 H 8,63%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Hrn. W. Manser ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. A. Hübscher aufgenommen. Hrn. Prof. Hs. H. Günthard danken wir bestens für die Interpretation der IR.-Absorptionsspektren.

Zusammenfassung.

Dihydro- α -jonol-acetate (I) geben bei der Umsetzung mit N-Brom-succinimid und nachfolgender Behandlung des Bromierungsproduktes mit Silberacetat ein Gemisch von Acetoxy-dihydro-jonol-acetaten, aus dem sich durch Verseifung und Chromatographie zwei ungesättigte Dirole C₁₃H₂₄O₂ isolieren lassen. Eines davon liefert bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig das 4-Oxo-dihydro- β -jonon (VII). Durch die partielle Hydrierung der letzteren Verbindung entsteht das 4-Oxo-tetrahydro-jonon (VIII), welches auch durch vollständige Hydrierung des ungesättigten Diols und nachfolgende Oxydation erhalten werden kann. Das 4-Oxo-tetrahydro-jonon wird durch Einwirkung von Säuren bzw. Aluminiumoxyd zu bicyclischen Oxyketonen isomerisiert.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.