

## Zusammenfassung.

Aus den Wurzeln von *Aristolochia cymbifera* wurden isoliert: Crocetin-dimethylester, Isobixin, Allantoin und eine kristallisierte Säure (*Aristolochia-cymbifera*-Säure), welcher die Formel  $C_{20}H_{32}O_2$  oder eine ähnliche zukommt.

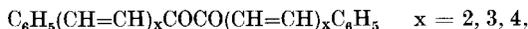
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 200. Über einige neue Polyen-diketone und Polyen-diketo-carbonsäuren

von G. Pictet und P. Karrer.

(13. VIII. 54.)

Vor einigen Jahren haben wir eine Anzahl Polyen-diketone dargestellt, die innerhalb der ungesättigten Kette zwei benachbarte Ketogruppen enthielten; es handelte sich um Di- $[\omega$ -phenyl-polyen]-diketone<sup>1)</sup>,



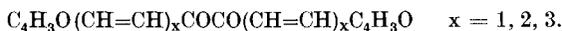
Di- $[\omega$ -methyl-octatetraenyl]-diketon



und  $[\omega$ -Methyl-octatetraenyl]-methyl-diketon<sup>2)</sup>



sowie um Di- $[\omega$ - $\alpha$ -furyl-polyen]-diketone<sup>3)</sup>



Schliesslich wurde noch eine Substanz synthetisiert, in welcher die Polyenkette nur durch eine CO-Gruppe unterbrochen ist, das 1,13-Bis- $[\alpha$ -furyl]-7-oxotrideca-hexaen-(1,3,5,8,10,12)<sup>3)</sup>



dessen niedrigeres Homologe ( $x = 2$ ) schon bekannt war<sup>4)</sup>.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Herstellung eines bestimmten Polyens haben wir einige ähnliche Polyendiketone synthetisiert, die Carboxyl- bzw. veresterte Carboxylgruppen enthalten. Es sind dies die Verbindungen I bis V:

1) P. Karrer & Ch. Cochand, *Helv.* **28**, 1181 (1945).

2) P. Karrer & Norbert Neuss, *Helv.* **28**, 1185 (1945).

3) P. Karrer, Ch. Cochand & N. Neuss, *Helv.* **29**, 1836 (1946).

4) B. **76**, 676 (1943).

I $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COCOCH}_3$	6,7-Diketo-octadien-(2,4)-säure-methylester
III $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCOCH}_3$	8,9-Diketo-decatrien-(2,4,6)-säure-methylester
II $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COCO}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COOCH}_3$	5,6-Diketo-decatetraen-(1,3,7,9)-dicarbonsäure-(1,10)-dimethylester
V $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCO}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COOCH}_3$	7,8-Diketo-dodecapentaen-(1,3,5,9,11)-dicarbonsäure-(1,12)-dimethylester
IV $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCO}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COOCH}_3$	7,8-Diketo-tetradecahexaen-(1,3,5,9,11,13)-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylester.

Sie wurden aus Diacetyl und Monoaldehyd-fumarsäure-methylester bzw. Muconsäure-monoaldehyd-monomethylester<sup>1)</sup> dargestellt.

Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen zeigen, dass die Absorptionsmaxima erwartungsgemäss mit der Zunahme der konjugierten Doppelbindungen eine Verschiebung in der Richtung der längeren Wellenlängen erfahren, wobei dieser Effekt um so kleiner wird, je länger das konjugierte System ist. Wie bei den Di-[ $\omega$ -phenylpolyen]-diketonen und den entsprechenden Di- $\omega$ -methyl- und Di- $\omega$ -furfuryl-Derivaten unterbrechen auch bei den hier beschriebenen Di-[ $\omega$ -carbomethoxy-polyen]-diketonen die Ketogruppen den Einfluss der Konjugation der Kohlenstoffdoppelbindungen auf das Absorptionsspektrum in dem Sinn, dass sich die Einflüsse der durch die beiden CO-Gruppen getrennten ungesättigten Molekelhälften auf die Lage der Absorptionsmaxima nicht addieren, sondern viel geringer sind.

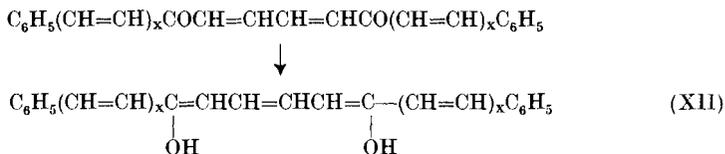
	Absorptionsmaxima	Lösungsmittel
$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COCOCH}_3$ . . . . .	280 $m\mu$	Äthanol
$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COCO}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COOCH}_3$	299, 257 $m\mu$	Äthanol
$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCOCH}_3$ . . . . .	326, 252 $m\mu$	Äthanol, Benzol
$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCO}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COOCH}_3$	358, 294 $m\mu$	Äthanol, Benzol
$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCO}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COOCH}_3$	345, 295 $m\mu$	Benzol

Eine weitere Gruppe ungesättigter Diketone (VI bis XI) stellten wir aus Octadien-(3,5)-dion-(2,7) und Zimtaldehyd bzw. Phenylpentadienal bzw. Phenylheptatrienal her. Auch in ihnen wird das System konjugierter Äthylenbindungen durch zwei Ketogruppen, die aber nicht benachbarte Lage besitzen, unterbrochen. Die Auswirkungen der konjugierten  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Chromophore auf die Lage der Absorptionsmaxima sind auch hier ähnlich; die durch die CO-Gruppen getrennten  $(-\text{CH}=\text{CH}-)_x$ -Chromophore beeinflussen sich wenig.

<sup>1)</sup> A. Funke & P. Karrer, Helv. 32, 1016 (1949).

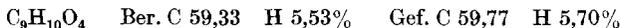
		Absorptions- maxima	Lösungs- mittel
VI	$C_6H_5(CH=CH)_2COCH=CHCH=CHCOCH_3$ . . . . .	363, 286, (245) $m\mu$	Äthanol
VII	$C_6H_5(CH=CH)_2COCH=CHCH=CHCO(CH=CH)_2C_6H_5$	378, 297, (245) $m\mu$	Äthanol
VIII	$C_6H_5(CH=CH)_3COCH=CHCH=CHCOCH_3$ . . . . .	393, 305 $m\mu$	Benzol
IX	$C_6H_5(CH=CH)_3COCH=CHCH=CHCO(CH=CH)_3C_6H_5$	402,5, 324 $m\mu$	Benzol
X	$C_6H_5(CH=CH)_4COCH=CHCH=CHCOCH_3$ . . . . .	420,5, 329 $m\mu$	Benzol
XI	$C_6H_5(CH=CH)_4COCH=CHCH=CHCO(CH=CH)_4C_6H_5$	426, 294 $m\mu$	Benzol

Wenn man die ungesättigten Diketone VII, IX und XI in Pyridin löst, etwas Eisessig und hierauf wenig Zinkstaub hinzufügt, so entstehen tiefrote Lösungen, deren Farbe aber in Berührung mit Luft schnell ausbleicht. Vermutlich werden die Diketone dabei zu Dihydroderivaten reduziert, welche als Endiolen vielleicht der Formel XII entsprechen könnten; diese Reduktionsprodukte unterliegen dann einer schnellen Zerstörung, wobei der Luftsauerstoff beteiligt zu sein scheint.



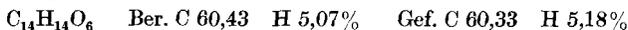
### Experimenteller Teil.

6, 7-Diketo-octadien-(2, 4)-säure-methylester (I) und 5, 6-Diketo-decatetraen-(1, 3, 7, 9)-dicarbonsäure-(1, 10)-dimethylester (II). Man löst 2,2 g Monoaldehyd-fumarsäure-methylester<sup>1)</sup> in 20 ml abs. Alkohol und fügt 1,4 g Diacetyl sowie eine alkoholische Lösung von Piperidinacetat (aus 5 Tropfen Piperidin bereitet) hinzu. Hierauf wird die Lösung 2 Std. zum Sieden erhitzt, wobei sie sich allmählich tief rot färbt. Nach dem Abkühlen auf  $-5^\circ$  wird der gebildete Kristallbrei abgenutscht und mit etwas Alkohol ausgewaschen. Er besteht aus einer Mischung der beiden Verbindungen I und II. Zur Trennung wird das Gemisch mit warmem Alkohol behandelt, wobei das Diketon I in Lösung geht, während das Diketon II ungelöst bleibt. Aus dem alkoholischen Filtrat erhält man nach dem Eindunsten das Diketon I in einer Ausbeute von nur 0,054 g. Es wurde aus Alkohol und einer Mischung von Chloroform-Alkohol umkristallisiert. In diesen Lösungsmitteln löst es sich ziemlich leicht, ebenso in Benzol. Die hellgelben Kristalle schmelzen bei  $130,5^\circ$ .



Das Absorptionsspektrum weist ein Absorptionsmaximum bei 281  $m\mu$  auf (Lösungsmittel: Alkohol).

Die in Alkohol unlösliche Substanz II löst sich in Chloroform, Benzol und Toluol; aus diesen Lösungsmitteln kann sie umkristallisiert werden. Smp. der roten Kristalle:  $193^\circ$  Das Absorptionsspektrum zeigt Maxima bei 299 und 257  $m\mu$  (Lösungsmittel: Alkohol).

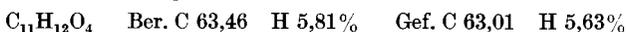


<sup>1)</sup> A. Funke & P. Karrer, Helv. 32, 1016 (1949).

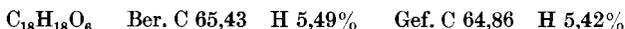
8, 9-Diketo-decatrien-(2, 4, 6)-säure-methylester (III) und 7, 8-Diketo-tetradecaheptaen-(1, 3, 5, 9, 11, 13)-dicarbonsäure-(1, 14)-dimethylester (IV). 2,04 g des Muconsäure-monoaldehyd-monomethylesters<sup>1)</sup> werden in 50 ml abs. Alkohol gelöst; dazu gibt man 1,5 g Diacetyl und eine alkoholische Lösung von wenig Piperidinacetat. Aus dem Gemisch scheidet sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur innerhalb 5 Tagen ein Kristallbrei aus, den man abnützt und mit Alkohol auswäscht. Hierauf wird er in 30 ml Chloroform aufgenommen, wobei das Diketon IV ungelöst bleibt, während sich das Diketon III in der Lösung befindet. Aus dieser Chloroformlösung scheidet sich das Diketon III nach Zugabe von Alkohol in Form von gelben Kristallen aus, die abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen werden.

Die beiden Diketone werden bis zu den konstanten Schmelzpunkten umkristallisiert, die Verbindung IV aus Cellosolve (Methyläthylenglykoläther) und die Verbindung III aus einer Mischung von Chloroform-Alkohol. Ausbeute an der Verbindung IV 0,31 g, an Verbindung III 1,72 g.

Das Diketon III bildet gelbe Nadeln, die bei 144° schmelzen.

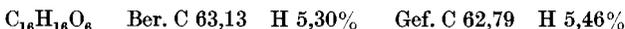


Das Diketon IV bildet orange Kristalle, Smp. 229°. Es löst sich wenig in Pyridin und Cellosolve, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich.



Das Diketon III zeigt in Äthylalkohol Absorptionsmaxima bei 326 und 252,5 m $\mu$ , das Diketon IV in Benzol Absorptionsmaxima bei 358 und 295 m $\mu$ .

7, 8-Diketo-dodecapentaen-(1, 3, 5, 9, 11)-dicarbonsäure-(1, 12)-dimethylester (V). Man löst 95 mg des Diketons I (6,7-Diketo-octadien-(2, 4)-säure-methylester) in 20 ml Alkohol und gibt dazu eine alkoholische Lösung von 85 mg Muconsäurehalbdehyd-methylester und etwas Piperidinacetat. Hierauf wird das Gemisch 2 Std. unter Rückfluss gekocht und hierauf bei –5° stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle kristallisiert man aus einem Gemisch von Chloroform-Alkohol um. Ausbeute 35 mg des Diketons V. Die Substanz bildet dunkelgelbe Kristalle, die bei 213° schmelzen. Sie ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Benzol und Toluol.



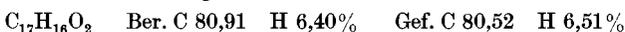
Das Absorptionsspektrum in Benzol weist Absorptionsmaxima bei 345 und 295 m $\mu$  auf.

1-Phenyl-undecatetraen-(1, 3, 6, 8)-dion-(5, 10) (VI) und 1, 14-Diphenyl-tetradecaheptaen-(1, 3, 6, 8, 11, 13)-dion-(5, 10) (VII). Man löst in 25 ml abs. Alkohol 0,5 g Octadien-(3, 5)-dion-(2, 7)<sup>2)</sup> und 1,1 g Zimtaldehyd, fügt eine alkoholische Lösung von etwas Piperidinacetat hinzu und erhitzt das Gemisch 2½ Std. zum Sieden. Die Lösung nimmt allmählich eine tief dunkelrote Farbe an. Nach dem Erkalten und Stehen bei –5° wird das ausgefallene Kristallpulver abgenutzt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Mutterlaugen ergeben nach dem Eindampfen eine weitere Kristallfraktion.

Dieses Kristallpulver besteht aus den beiden Diketonen VI und VII. Zur Trennung kocht man es mit Alkohol aus und wäscht den nicht gelösten Anteil mit heissem Alkohol nach. Diese unlösliche Fraktion ist das Diketon VII. Durch Konzentration der alkoholischen Lösung gewinnt man das in Alkohol leichter lösliche Keton VI. Beide Fraktionen werden umkristallisiert, VI aus heissem Alkohol, VII aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol.

Von diesem Diketon VI wurden 0,23 g, von dem Diketon VII 0,156 g erhalten.

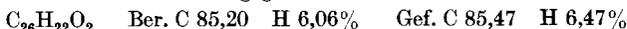
Das Diketon VI bildet hellgelbe Nadelchen, die bei 119° schmelzen.



<sup>1)</sup> A. Funke & P. Karrer, Helv. **32**, 1016 (1949).

<sup>2)</sup> P. Karrer & C. H. Eugster, Helv. **32**, 1013, 1934 (1949).

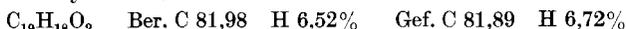
Das Diketon VII bildet grosse gelbe Nadeln vom Smp. 197°. Es ist in Alkohol selbst in der Hitze kaum löslich, dagegen löslich in Chloroform und Benzol.



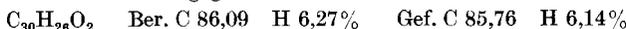
Das Absorptionsspektrum des Diketons VI weist Absorptionsmaxima bei 363, 286 und 245  $m\mu$  auf, dasjenige des Diketons VII bei 378, 297 und 250  $m\mu$  (Lösungsmittel: Äthylalkohol).

1-Phenyl-tridecapentaen-(1, 3, 5, 8, 10)-dion-(7, 12) (VIII) und 1, 18-Diphenyl-octadeca-octaen-(1, 3, 5, 8, 10, 13, 15, 17)-dion-(7, 12) (IX). Man löst in 40 ml abs. Alkohol 1,15 g Phenyl-pentadienal<sup>1)</sup>, 0,5 g Octadiendion und einige mg Piperidinacetat und erhitzt die Lösung 2½ Std. zum Sieden, wobei sie sich braun färbt. Nach dem Abkühlen auf  $-5^\circ$  wird der ausgefallene kristalline Niederschlag abgutscht und mit Alkohol gewaschen. Aus den Mutterlaugen lässt sich durch Einengen eine weitere Menge des Kristallisates gewinnen. Dieses besteht aus den beiden Diketonen VIII und IX. Zu ihrer Trennung wird es mit siedendem Alkohol ausgekocht. Dabei geht das Diketon VIII in Lösung, während das Diketon IX ungelöst bleibt. Beide Verbindungen werden bis zu den konstanten Schmelzpunkten umkristallisiert, die Verbindung VIII aus Alkohol, das Diketon IX aus Chloroform. Ausbeute 0,148 g des Diketons VIII und 0,023 g des Diketons IX.

Das Diketon VIII kristallisiert in gelben Kristallen, die bei 125,5° schmelzen. Die Substanz ist in Äthylalkohol, Chloroform und Benzol löslich.



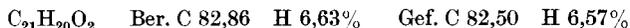
Das Diketon IX bildet dunkelgelbe glänzende Nadeln und schmilzt bei 225°. Es ist in Alkohol fast unlöslich, dagegen löslich in Chloroform und Benzol.



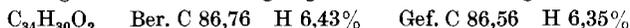
Das Absorptionsspektrum des Diketons VIII zeigt Absorptionsmaxima bei 393 und 305  $m\mu$ , dasjenige des Diketons IX bei 402,5 und 324  $m\mu$  (Lösungsmittel: Benzol).

1-Phenyl-pentadecahexaen-(1, 3, 5, 7, 10, 12)-dion-(9, 14) (X) und 1, 22-Diphenyl-docosadecaen-(1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 19, 21)-dion-(9, 14) (XI). Man erhitzt während 3 Std. eine alkoholische Lösung (50 ml) von 1,34 g Phenyl-heptatrienal<sup>2)</sup>, 0,47 g Octadiendion und einigen mg Piperidinacetat, wobei sich die Lösung tief rot färbt. Schon nach 10 Min. beginnen sich die ersten Kristalle des Kondensationsproduktes zu bilden. Nach dem Abkühlen der Lösung ( $-5^\circ$ ) und längerem Stehen wird die kristalline Ausscheidung abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Aus den Mutterlaugen kann durch Einengen eine weitere Menge des Reaktionsproduktes gewonnen werden. Dieses ist eine Mischung der beiden Diketone X und XI. Man kocht sie mit Chloroform aus, wobei ein Teil der Substanz in Lösung geht. Der nicht gelöste Anteil besteht aus dem Diketon XI. Aus dem Chloroformfiltrat lässt sich durch Zusatz von Alkohol das Diketon X abscheiden. Beide Fraktionen werden bis zu den konstanten Schmelzpunkten umkristallisiert, die Verbindung X aus einer Mischung von Chloroform-Alkohol, die Verbindung XI aus Pyridin. Ausbeute 0,438 g des Diketons X und 0,443 g des Diketons XI.

Das Diketon X bildet gelbbraune Kristalle vom Smp. 142°. Es ist sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol.



Das Diketon XI kristallisiert in orangen Nadeln vom Smp. 249°. Es ist löslich in Pyridin, sehr wenig löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.



Im Absorptionsspektrum des Diketons X sind Absorptionsmaxima bei 420,5 und 329  $m\mu$  vorhanden, im Spektrum des Diketons XI Maxima bei 426  $m\mu$  und 294  $m\mu$  (Lösungsmittel: Benzol).

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 113 (1928); **12**, 496 (1929).

<sup>2)</sup> R. Kuhn & A. Winterstein, Helv. **11**, 114 (1928); J. Schmitt, A. **547**, 280 (1941).

## Zusammenfassung.

Durch Kondensation von Diacetyl mit Monoaldehyd-fumarsäuremethylester und Muconsäure-monoaldehyd-monomethylester wurden verschiedene Polyen-diketo-carbonsäureester dargestellt und ihre UV.-Absorptionsspektren verglichen.

Eine andere Gruppe von Polyen-diketonen liess sich durch Kondensation von Octadien-(3,5)-dion-(2,7) mit Zimtaldehyd bzw. Phenyl-pentadienal bzw. Phenyl-heptatrienal gewinnen. Auch deren Absorptionsspektren wurden aufgenommen und verglichen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 201. Zur papierchromatographischen Trennung der Mutterkornalkaloide.

35. Mitteilung über Mutterkornalkaloide<sup>1)</sup>

von A. Stoll und A. Rüeegger.

(18. VIII. 54.)

### Einleitung.

Gruppiert man die bis heute bekannten natürlichen Mutterkornalkaloide nach ihrer konstitutionellen Verwandtschaft, so ergibt sich die folgende Einteilung<sup>2)</sup>:

	Derivat der		nach Hydrolyse isolierbare Ketosaure	nach Hydrolyse isolierbare Aminverbindungen
	Lysergsäure	Isolysergsäure		
Ergotamin- gruppe	Ergotamin Ergosin	Ergotaminin Ergosinin	Brenztrauben- säure	L-Phenylalanin, D-Prolin L-Leucin, D-Prolin
Ergotoxin- gruppe	Ergocristin Ergokryptin Ergocornin	Ergocristinin Ergokryptinin Ergocorninin	Dimethyl- brenztrauben- säure	L-Phenylalanin, D-Prolin L-Leucin, D-Prolin L-Valin, D-Prolin
Ergobasin- gruppe	Ergobasin	Ergobasinin	—	2-Amino-propanol-(1)

Die nahe chemische Verwandtschaft hat sehr ähnliche physikalische Eigenschaften zur Folge, welche die Auftrennung von Gemischen in die Einzelalkaloide erschweren; sie geht daher oft mit beträchtlichem Substanzverlust einher. Dies gilt besonders für die

<sup>1)</sup> 34. Mitteilung, Helv. 37, 820 (1954).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. A. Stoll, Österr. Chemiker-Ztg. 53 73, 101 (1952).