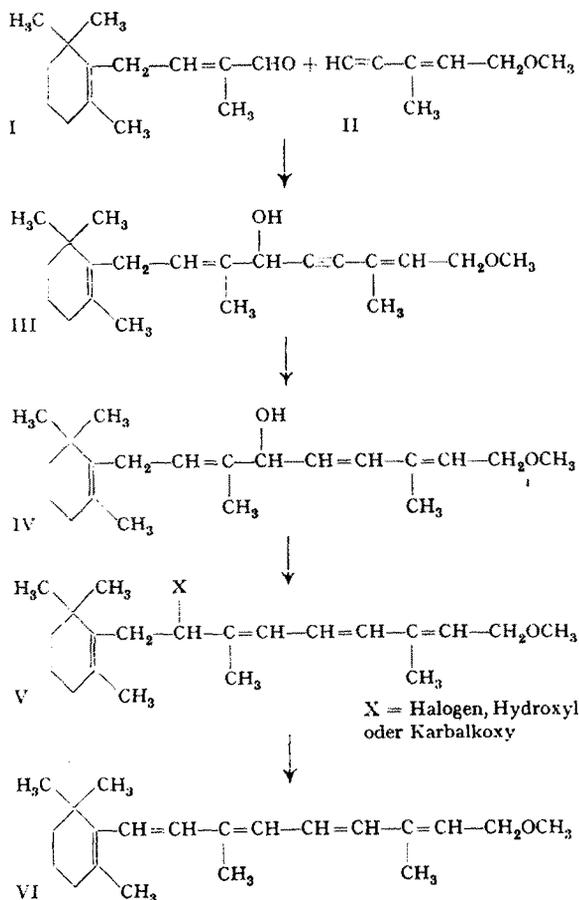


Synthese von Vitamin-A-Methyläther

Die Aufklärung der Konstitution des Vitamins A erfolgte 1933 durch KARRER¹ und Mitarbeiter. Seither sind viele Versuche zur Synthese von Vitamin A durchgeführt worden, wobei besonders die Arbeiten von HEILBRON² und Mitarbeitern zu erwähnen sind.

Vor einiger Zeit ist uns die Darstellung von Vitamin-A-Methyläther auf folgendem Wege, ausgehend von 4-Trimethyl-zyklohexenyl-2-methyl-butenal (I) und 1-Methoxy-3-methyl-pentenin (II) gelungen:



4-Trimethyl-zyklohexenyl-2-methyl-butenal (I) kann aus β -Ionen durch Glyzidestersynthese, Verseifung und

¹ Helv. chim. acta 16, 557 (1933).

² J. chem. Soc. (London) 727-737 (1942), 261-270 (1943), 134-147 (1944), 77-94 (1945).

Dekarboxylierung gewonnen werden. 1-Methoxy-3-methyl-pentenin (II) entsteht aus dem Azetylenanlagerungsprodukt von Methylvinylketon durch Erwärmen mit methylalkoholischer Schwefelsäure. Sdp 73-75°/100 mm Hg; $n_D^{22,5} = 1,4552$.

Der Methyläther II wird mittels Äthylmagnesiumbromid in die Grignard-Verbindung übergeführt und dann mit dem Aldehyd I umgesetzt. Das Kondensationsprodukt III siedet bei 161-163°/0,05 mm Hg. $n_D^{21} = 1,5215$; $d_4^{19} = 0,9777$. Durch katalytische Hydrierung wird darauf 1 Mol Wasserstoff an die Dreifachbindung angelagert. Die entstehende Verbindung IV siedet bei 151-153°/0,05 mm Hg. $n_D^{22} = 1,5135$; $d_4^{19} = 0,9609$. Die Allylumlagerung zu V und die Säure- bzw. Wasserabspaltung zu VI kann auf mannigfaltige Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann IV mit Phosphortribromid halogeniert bzw. verestert werden. Aus dem umgelagerten Bromid V läßt sich darauf durch Kochen mit Kaliumcarbonat in Azeton Bromwasserstoff abspalten. Die Umlagerung und die Abspaltung von Säure bzw. Wasser gelingt aber auch in einer einzigen Reaktionsstufe durch Kochen von IV mit Azetanhydrid in Gegenwart von Kaliumazetat sowie durch Kochen mit etwas Jod in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol.

Durch chromatographische Reinigung konnte aus VI der Vitamin-A-Methyläther mit dem spezifischen Absorptionsspektrum von Vitamin A (Maximum bei 325-328 m μ) und dem Sdp 90-95°/10⁻⁶ mm Hg als gelbes Öl abgetrennt werden. Nach der orientierenden Prüfung ist die Wirksamkeit mindestens so groß wie diejenige des β -Karotins. Experimentelle Einzelheiten werden in einer späteren Mitteilung veröffentlicht.

Kürzlich berichtete W. OROSHNIK¹ in einer vorläufigen Mitteilung ebenfalls über eine Synthese von Vitamin-A-Methyläther. In Übereinstimmung mit diesem Autor finden wir, daß nach seinen Angaben ein Produkt erhalten wird, das im Gegensatz zu unserem Vitamin-A-Methyläther nicht das spezifische Absorptionsspektrum von Vitamin A besitzt.

O. ISLER, M. KOFLER, W. HUBER und A. RONCO

Aus den chemischen Laboratorien der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, den 20. Dezember 1945.

Summary

Preliminary report on the synthesis of vitamin A methyl ether starting from 4-trimethylcyclohexenyl-2-methyl-butenal and 1-methoxy-3-methyl-pentenin.

¹ J. Amer. chem. Soc. 67, 1627 (1945).

Bücherbesprechungen - Compte rendu des publications Resoconti delle pubblicazioni - Reviews

Frontiers in Cytochemistry

The Physical and Chemical Organization of the Cytoplasm. Edited by NORMAND L. HOERR (J. Cattell Press, Lancaster, Pa., 1943)

Das Buch ist der 10. Band der Biological Symposia, welche neben den Fortschritten der Biologie und Genetik auch Abhandlungen über Biophysik und biologische Aspekte der Soziologie enthalten. Der vorliegende Band

ist als Ehrung der großen wissenschaftlichen Leistung von Dr. R. R. BENSLEY (Chicago) gedacht. Im Vorwort wird ein Abriß seiner mannigfaltigen Studien gegeben, es folgen Arbeiten seiner erfolgreichsten Schüler, wie E. COWDRY, ALB. CLAUDE, A. E. MIRSKY, A. W. POLLISTER, GORDON SCOTT u. a. Wie allseitig betont wird, war es BENSLEY gegeben, über dem genauen Wissen unzähliger Einzelheiten die großen Zusammenhänge nie aus den Augen zu verlieren. In den