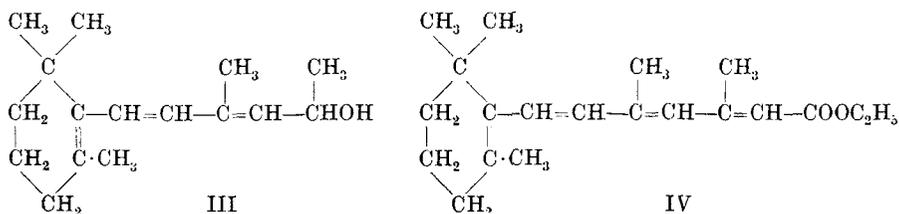
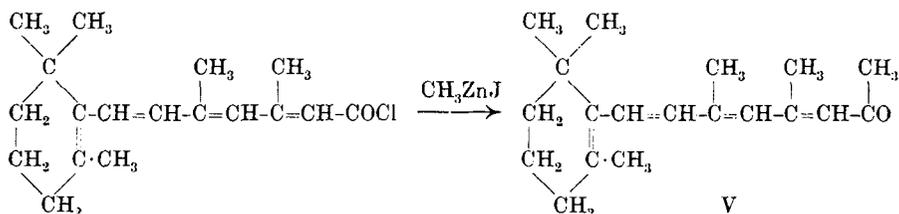


β -Euionon liess sich nochmals der *Reformatski*'schen Synthese mit Bromessigester und Zink unterwerfen. Die primär gebildete Oxy-carbonsäure ist auch in diesem Fall sehr unbeständig, sie gibt Wasser ab und geht dabei in den Ester IV mit 4 Doppelbindungen über (Ester der 2,4-Dimethyl-6-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-(2')]-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäure-1).



Die Ausbeute an Ester IV ist recht gut; die Verbindung bildet ein hellgelbliches Öl vom Siedepunkt 142—143° unter 0,15 mm Druck. Durch alkalische Verseifung gewinnt man aus dem Ester die freie Säure, deren Chlorid wir nochmals mit Methylzinkjodid zur Umsetzung brachten. Wir hofften, in dieser Weise das Keton V zu gewinnen:



Man erhielt auch in ziemlich schlechter Ausbeute eine neutrale Verbindung, welche nach zweimaliger alkalischer Behandlung kein Methoxyl mehr besass und richtigen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigte. Doch war die Dichte der Substanz unerwartet hoch, und die Molekularrefraktion wies nur eine unbedeutende Exaltation auf, so dass wir nicht glauben, dass es sich um reines Keton V handeln kann. Vermutlich sind Abbau- oder Polymerisationsprodukte beigemischt. Leider war es auch in diesem Fall nicht möglich, kristallisierte Derivate aufzufinden, die sich zur Reinigung hätten gebrauchen lassen.

Alle vorgenannten Verbindungen sind sehr wahrscheinlich Mischungen von cis-trans-isomeren Formen; deren Trennung wurde noch nicht versucht. Sie geben mit Antimontrichlorid in Chloroform intensive Farbenreaktionen. Diese fallen folgendermassen aus:

β -Euionon (II)	orange-braun
Alkohol aus β -Euionon (III)	sehr tief braunrot
Ester IV	rötlich-braun

Diese neu hergestellten Verbindungen, die in einem Teil ihrer Molekeln Verwandtschaft zum Vitamin-A zeigen, wurden in der Absicht synthetisiert, sie auf Zuwachswirkung zu prüfen. Nach Mitteilung von Herrn Prof. *H. v. Euler*, dem wir für die Durchführung der Tierversuche bestens danken, können die Substanzen II, III und V Vitamin-A im Tierversuch nicht ersetzen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 2-Methyl-4[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-2']-butadienyl-(1)-methylketon (β -Euionon (II)).

Der Ester der ungesättigten Säure I wird nach *Helv. 15, 883 (1932)* dargestellt. Zur Gewinnung der freien Säure verseift man den Ester am zweckmässigsten durch Vermischen mit dem Doppelten der theoretisch notwendigen Menge alkoholischer Kalilauge und 24stündiges Aufbewahren der Reaktionslösung bei Zimmertemperatur. Da sich die freie Carbonsäure I nur in kleinen Portionen ohne starke Zersetzung destillieren lässt, haben wir beim Arbeiten mit grösseren Mengen auf die Destillation verzichtet und das aus dem analysenreinen Ester durch Verseifung gewonnene Rohprodukt zu weiteren Umsetzungen verwendet.

Zwecks Darstellung des Säurechlorids löst man die trockene Säure I in trockenem Benzol und gibt dazu unter Umschütteln in kleinen Portionen die theoretisch notwendige Menge Phosphortrichlorid. Hierauf bleibt die Lösung 60 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, schliesslich erwärmt man sie während einer weiteren Stunde auf 40°. Dann wird sie in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und kurze Zeit ruhig stehen gelassen, damit die entstandene phosphorige Säure Zeit findet, sich an den Wandungen des Gefässes niederzuschlagen. Man dekantiert die Benzollösung von dieser öligen Abscheidung in einen trockenen Kolben und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Das Säurechlorid bleibt in Form eines fast farblosen Öls zurück und kann ohne weitere Reinigung zu dem folgenden Umsatz angewandt werden.

Bei der Herstellung des β -Euionons sind wir folgendermassen verfahren: Das Chlorid der Säure I, hergestellt nach der vorbeschriebenen Methode aus 135 g Säure und 30 g Phosphortrichlorid, wurde in ca. 140 cm³ trockenem Toluol gelöst, die Flüssigkeit in einer Kältemischung abgekühlt und hierauf tropfenweise zu einer gekühlten Lösung von Methylzinkjodid unter ständigem Umschütteln gegeben. Die Methylzinkjodidlösung war durch zweistündiges Kochen (Ölbad 110°) aus 140 g Methyljodid, 30 g Essigester, 60 g Toluol und 145 g verkupfertem Zink bereitet worden.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsflüssigkeit durch Zugabe von Eiswasser zersetzt, mit Wasser, Ammonium-

sulfatlösung, verdünnter Natronlauge und Thiosulfatlösung gewaschen, filtriert und getrocknet. Hierauf verdampft man das Lösungsmittel Toluol unter vermindertem Druck und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Unter leichter Zersetzung gehen zwischen 100 und 110° (0,1 mm Druck) etwa 50 g eines hellgelben Öls über. Dieses Rohprodukt enthält neben dem Keton noch erhebliche Mengen an Methylester der Säure I, zu deren Abtrennung es einer alkalischen Verseifung unterworfen wird. Man erwärmt es während einer Stunde mit 6-proz. alkoholischer Kalilauge, verdünnt die Lösung mit Wasser und äthert alkalisch aus, wobei β -Euionon vom Äther aufgenommen wird, während die durch Verseifung entstandene Säure in der alkalisch-wässrigen Schicht verbleibt. Der ätherische Extrakt hinterlässt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das β -Euionon, das durch Hochvakuumdestillation rein erhalten wird.

Sdp. 0,1 mm 105—106°.

5,002 mg Subst. gaben 15,120 mg CO₂ und 4,730 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₄ O	Ber. C 82,6	H 10,4%
	Gef. „ 82,44	„ 10,58%

$d_4^{17,5} = 0,9456$	$n_D^{17,5} = 1,54302$
-----------------------	------------------------

Mol.-Refr. Ber. 72,496 Gef. 77,38 Exaltation 4,89

Alkohol III aus β -Euionon (2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-(2')]butadienyl-methylcarbinol).

9 g Keton II und 10 g Aluminium-isopropylat werden in 40 g absolutem Isopropylalkohol gelöst. Das Gemisch erhitzt man während 120 Stunden in trockener Stickstoffatmosphäre an einer langen Kolonne im Ölbad zum Sieden. Hierauf wird mit Kalilauge kurz verkocht, die Flüssigkeit ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand destilliert.

Wir haben zwei Fraktionen aufgefangen:

1. Sdp. 0,04 mm bis 100°
2. Sdp. 0,05 mm 105°

Die Analyse der ersten Fraktion wies einen gegenüber der Theorie um 1% zu hohen Kohlenstoffgehalt auf; wahrscheinlich enthielt sie noch kleine, durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstandene Mengen Kohlenwasserstoff. Fraktion 2 ergab richtige Analysenwerte.

4,520 mg Subst. gaben 13,530 mg CO₂ und 4,595 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₆ O	Ber. C 81,98	H 11,19%
	Gef. „ 81,64	„ 11,37%

$d_4^{22,9} = 0,9223$	$n_D^{22,9} = 1,51956$
-----------------------	------------------------

Mol.-Refr. Ber. 74,009 Gef. 77,15 Exaltation + 3,14

Der Alkohol ist ein hellgelbliches Öl von angenehmem Geruch.

Darstellung des Äthylesters der 2,4-Dimethyl-6-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-(2')]-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäure-1 (Formel IV).

Die Umsetzung des Ketons (II) (β -Euienon) mit Bromessigsäure-äthylester geschah genau unter denselben Bedingungen, unter denen das niedrigere Homologe I (2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-(2')]-butadien(1,3)-carbonsäure-äthylester) von *P. Karrer, Salomon, Morf und Walker* hergestellt worden war¹⁾. Wir verweisen daher auf jene Vorschrift. Für den Umsatz wurden 30 g Keton (II), 33 g Bromessigsäure-äthylester und 20 g Zink verwendet; als Lösungsmittel diente Benzol.

Die erste Destillation des Reaktionsproduktes verlief unter starker Zersetzung (Wasserabspaltung aus gebildeter Oxyssäure). Bei der zweiten Destillation erhielten wir nach dem Abtrennen eines kleinen Vorlaufs die Hauptfraktion von 25 g als hellgelbliches, unter 0,15 mm bei 142—143° siedendes Öl.

Der so gereinigte Ester IV zeigte folgende Analysen und Konstanten:

4,483 mg Subst. gaben 13,045 mg CO ₂ und 4,110 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₃₀ O ₂ Ber. C 79,40 H 10,07%
Gef. „ 79,36 „ 10,24%
d ₄ ^{19,7} = 0,97605 n _D ^{19,7} = 1,52834
Mol.-Refr. Ber. 92,143 Gef. 95,40 Exaltation + 3,26

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

2. Pflanzenfarbstoffe LV²⁾. Zum Vorkommen von α - und β -Carotin in verschiedenen Naturprodukten

von *P. Karrer* und *W. Schlientz*.

(25. X. 33.)

In einer Untersuchung über das Vorkommen von α - und β -Carotin in verschiedenen Naturprodukten haben *R. Kuhn* und *Lederer*³⁾ gezeigt, dass aus mehreren Pflanzen Präparate gewonnen werden können, die reines β -Carotin zu sein scheinen. Insbesondere wurde dies für die Pigmente aus Gras, Brennesseln, Spinat und Paprika festgestellt. Auch im Carotin der Kuh-Ovarien handelt es sich nach denselben Autoren um β -Carotin, das nicht mehr als 1% α -Carotin enthält.

¹⁾ Helv. **15**, 883 (1932).

²⁾ LIV. Mitteilung Helv. **16**, 1163 (1933).

³⁾ Z. physiol. Ch. **200**, 246 (1931).