

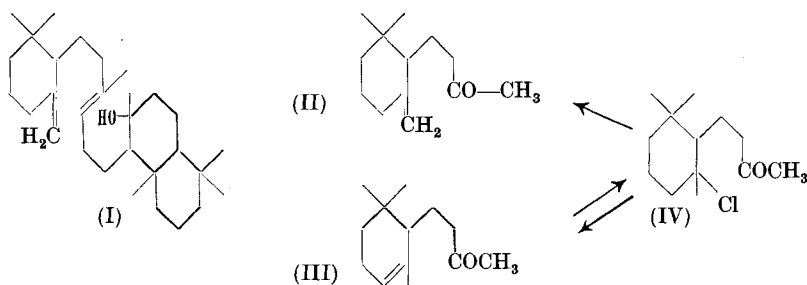
50. Veilchenriechstoffe.

24. Mitteilung¹⁾.Synthese des Dihydro- γ -jonons, eines Abbauproduktes des Ambreïns

von L. Ruzicka, G. Büchi und O. Jeger.

(22. XII. 47.)

Beim oxydativen Abbau des tricyclischen Triterpenalkohols Ambreïn (I) isolierten *E. Lederer*, *F. Marx*, *D. Mercier* und *G. Pérot*²⁾ sowie *L. Ruzicka* und *F. Lardon*³⁾ ein ungesättigtes Keton $C_{13}H_{22}O$, welches als eine optisch aktive Form des früher unbekannten Dihydro-jonons, mit einer extracyclischen Lage der Doppelbindung (II), identifiziert wurde³⁾. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die synthetische Herstellung des Racemates der Verbindung II. Zur besseren Unterscheidung von den lange bekannten, durch Hydrierung des α -, bzw. β -Jonons zugänglichen, isomeren Dihydroderivaten möchten wir für das Isomere II die Bezeichnung Dihydro- γ -jonon vorschlagen⁴⁾.



Bei der vorsichtigen Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Dihydro- α -jonon (III) gewannen wir, nach Abtrennung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials, ein unbeständiges und deswegen in reiner Form nicht isoliertes Anlagerungspunkt, dem sehr wahrscheinlich die Struktur IV zukommt. Bei der anschliessenden Umsetzung mit Silberstearat⁵⁾ in siedender Xylol-Lösung liess sich aus IV Chlorwasserstoff wieder abspalten, wobei ein Gemisch der ungesättigten

¹⁾ 23. Mitt., Helv. **31**, 257 (1948).

²⁾ Helv. **29**, 1354 (1946).

³⁾ Helv. **29**, 912 (1946).

⁴⁾ In Anlehnung an die Bezeichnung „ γ -Iron“ von *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel*, *H. Schinz* und *M. Pfeiffer*, Helv. **30**, 1807 (1947).

⁵⁾ Hergestellt nach *G. S. Whitby*, Soc. **1926**, 1458. Über die Methode vgl. *F. Asinger*, B. **75**, 660 (1942).

Ketone II und III entstand, das durch fraktionierte Krystallisation und Chromatographie der Semicarbazone in die Komponenten aufgetrennt wurde. Das bei 188–189° schmelzende Racemat des Dihydro- γ -jonons ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Derivat des optisch aktiven Abbauproduktes des Ambreins identisch¹⁾²⁾.

Darnach ist es uns auf einem einfachen Wege erstmals gelungen, in das Kohlenstoffgerüst des Jonons eine semicyclische Doppelbindung einzuführen. Bemerkenswert ist es, dass das hier beschriebene Verfahren bei Berücksichtigung des bei den beiden Reaktionsstufen zurückgewonnenen Dihydro- α -jonons annehmbare Ausbeuten am γ -Isomeren liefert.

Der *Rockefeller Foundation* in New York sowie der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie*, Succurs, in Genf, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Dihydro- α -jonon (III).

Durch Destillation gereinigtes α -Jonon wurde nach der Vorschrift von Y. R. Naves und P. Bachmann⁴⁾ mit Raney-Nickel-Katalysator in Feinsprit-Lösung hydriert. Das Dihydro- α -jonon siedete bei 123,5–124,5° (11 mm). Das in üblicher Weise mit Semicarbazid-acetat hergestellte Semicarbazon schmolz bei 165,5–167°.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an Dihydro- α -jonon.

19,4 g Substanz (1/10 Mol) werden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst und in eine Spiralwaschflasche gebracht. Durch die mit Eis auf 0° gekühlte Lösung wird während 24 Stunden ein gut getrockneter Chlorwasserstoffstrom geleitet. Die dunkel gefärbte Lösung wird anschliessend im Vakuum bei 30° eingedampft. Den Rückstand bringt man in einen Hickman-Destillierkolben und destilliert im Hochvakuum unter Vermeidung jeglicher Überhitzung. Bei 0,2 mm destillierten zwischen 74 und 80° 8,2 g farbloses Öl. 9,7 g Substanz destillierten zwischen 80 und 110°, wobei der Druck infolge teilweise eintretender Zersetzung auf 0,5 mm steigt. Im Destillierkolben bleiben ca. 2 g schwarzes Harz als Rückstand. Die erste Fraktion liefert ein bei 164–166° schmelzendes Semicarbazon, besteht also aus unverändertem Dihydro- α -jonon, das ohne vorhergehende Reinigung direkt für einen nächsten Ansatz verwendet werden kann.

Die zweite Fraktion enthält das Chlorwasserstoffanlagerungsprodukt, das, auch nach wiederholter Destillation, an der Luft stark nach Chlorwasserstoff riecht. Ausbeute 42% von rohem IV, berechnet auf einmal destilliertes Produkt.

Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Silberstearat.

In einer Lösung von 6 g rohem Chlorhydrat IV in 30 cm³ absolutem thiophenfreien Xylol suspendiert man 29,4 g Silberstearat (zweifacher Überschuss) und kocht das Gemisch unter Feuchtigkeitsabschluss 24 Stunden am Rückfluss. Das überschüssige Silberstearat und das gebildete Silberchlorid werden abfiltriert, das Filtrat in Wasser gegossen,

¹⁾ Helv. **29**, 912 (1946).

²⁾ Anm. bei der Korrektur (16. I.). Auch die von Hrn. H. Günthard aufgenommenen Infrarotspektren der beiden Semicarbazone sind identisch. Vgl. darüber eine spätere Mitteilung.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ Helv. **26**, 2151 (1943).

in Äther aufgenommen und die Stearinsäure mit Natriumcarbonat-Lösung entfernt. Nach dem Trocknen der neutral gewaschenen Ätherschicht mit Natriumsulfat wird abgedampft und der Rückstand im Vakuum von 10 mm aus einem *Hickman*-Destillierkolben fraktioniert. Zwischen 120° und 127° destillierten 2,8 g einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, mit dem typischen Geruch des Dihydro- α -jonons.

Trennung der Semicarbazone von Dihydro- α - und Dihydro- γ -jonon.

2,8 g des obigen Ketongemisches werden bei Zimmertemperatur mit methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung behandelt. Nach 24 Stunden wird in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Den schwach gelben Abdampfrückstand kristallisiert man aus Methanol, wobei eine aus 1,8 g bestehende Spitzenfraktion erhalten wurde, die sich als reines Dihydro- α -jonon-semicarbazon erwies. Die Mutterlauge wird zur Trockene verdampft (1,5 g) und in Benzol gelöst. Das Gemisch der Semicarbazone wird durch eine Säule von 75 g Aluminiumoxyd (Aktivität II/III) chromatographiert. 200 cm³ Benzol eluieren 300 mg gelbliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Mit 300 cm³ Äther kommen total 700 mg in Nadeln kristallisierende Substanz aus der Säule. Smp. 163—167°. Die Mischprobe zeigte, dass es sich um Dihydro- α -jonon-semicarbazon handelt. Weitere 150 cm³ Äther eluieren 400 mg Material, das bei 175—179° schmilzt. Diese letzten Fraktionen bestehen aus einem Gemisch der Semicarbazone des Dihydro- α - und des Dihydro- γ -jonons. Zur weiteren Auftrennung dieses Gemisches werden die 400 mg Krystalle in Benzol gelöst und nochmals auf eine Säule aus 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität II/III) gebracht. Mit Benzol liess sich nichts aus der Säule eluieren, aber mit 100 cm³ Äther wurden 200 mg Substanz erhalten, die bei 174—179° schmolzen. Weitere 100 cm³ Äther lieferten 150 mg bei 176—180,5° schmelzende Nadeln. Diese letzte Fraktion wurde noch viermal aus Methanol-Wasser umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt konstant bei 185—186° lag.

Das Analysenpräparat wurde während 10 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

2,016 mg Subst. gaben 4,929 mg CO₂ und 1,777 mg H₂O

C₁₄H₂₅ON₃ Ber. C 66,89 H 10,03%

Gef. „ 66,72 „ 9,86%

Es liegt Dihydro- γ -jononsemicarbazon vor, das mit einem bei 187—188° schmelzenden, aus Ambrein¹⁾ gewonnenen Präparat gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergibt.

Die Analyse wurde in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

¹⁾ E. Lederer, F. Marx, D. Mercier und G. Pérot, *Helv.* **29**, 1354 (1946); L. Ruzicka und F. Lardon, *Helv.* **29**, 912 (1946).