

RÉSUMÉ.

Le bois de *Myroxylon Pereirae* (Royle) Klotzsch, arbre dont on obtient le baume du Pérou, renferme une huile essentielle qui est constituée en majeure partie par du nérolidol, accompagné de cadinènes et d'un *l*-cadinol, tandis que le bois d'espèces voisines (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus* Allem. ou cabreuva) renferme du nérolidol, du *l*-cadinol et du bisabolol. L'écorce (liège) ne renferme pas de nérolidol. L'exploitation des arbres épuisés par la production du baume doit être envisagée en vue de l'obtention de nérolidol.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

67. Veilchenriechstoffe.

25. Mitteilung¹⁾.

Über die beiden diastereomeren Tetrahydro-jonane

von *V. Prelog* und *H. Frick*.

(1. II. 48.)

Zum Vergleich mit den aus den Inhaltsstoffen des Harnes von trächtigen Stuten²⁾ hergestellten Kohlenwasserstoffen $C_{13}H_{26}$ brauchten wir die beiden diastereomeren Tetrahydro-jonane III und VIII (cis- und trans-1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexane). Diese liessen sich aus den entsprechenden Tetrahydro-jononen (II und VII) durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* herstellen.

Von den beiden theoretisch möglichen diastereomeren Tetrahydro-jononen wurde bisher nur eines beschrieben. Dieses entsteht aus α - und β -Jonon bei der katalytischen Hydrierung mit kolloidalem Palladium in wässrig-alkoholischer Lösung³⁾, sowie durch Oxydation mit Chromsäure aus Tetrahydro-jonolen, welche entweder mit *Raney*-Nickel bei 150–240⁴⁾ oder mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig bei Zimmertemperatur⁵⁾ aus α - und β -Jonon erhalten werden.

¹⁾ 24. Mitt. Helv. **31**, 293 (1948).

²⁾ Vgl. *V. Prelog* und *J. Führer*, Helv. **28**, 583 (1945); *V. Prelog*, *J. Führer*, *R. Hagenbach* und *H. Frick*, Helv. **30**, 113 (1947).

³⁾ *A. Skita*, B. **45**, 3312 (1912); *L. Ruzicka*, Helv. **2**, 359 (1919); vgl. auch *R. G. Gould* und *A. F. Thompson*, Am. Soc. **57**, 340 (1935), welche mit einem nicht angegebenen Katalysator in essigsaurer Lösung dasselbe Produkt erhielten.

⁴⁾ *J. Kandel*, Ann. chim. [11] **11**, 105 (1939); vgl. auch C. r. **203**, 1376 (1936).

⁵⁾ *A. Bosshardt*, Diss. E.T.H. Zürich 1946, S. 64.

Das zweite Diastereomere liess sich auf folgendem Wege herstellen. Das β -Cyclocitral (IV) gab bei der Hydrierung mit Palladium-Bariumcarbonat in Alkohol ein bisher nicht beschriebenes Dihydro-cyclocitral (V), dessen Semicarbazon bei 206° schmolz¹⁾. Durch Kondensation mit Aceton entsteht daraus ein krystallines α, β -ungesättigtes Dihydro-jonon (VI) vom Smp. 50°, welches mit den bereits bekannten Dihydro-jononen nicht identisch ist²⁾. Das krystalline Dihydro-jonon geht bei der Hydrierung mit Palladium-Bariumcarbonat in Alkohol in ein neues Tetrahydro-jonon über. In der folgenden Tabelle 1 sind die Eigenschaften der beiden isomeren Verbindungen gegenübergestellt. Auf Grund der Bildungsweise und der Eigenschaften (Dichte und Molekularrefraktion) kann man mit Vorbehalt, unter Anwendung der Regel von *Auwers* und *Skita*, der schon längere Zeit bekannten Verbindung die cis-Konfiguration II, dem neuen Isomeren die trans-Konfiguration VII zuteilen.

Tabelle 1.
Tetrahydro-jonone.

	d_4^{22}	n_D^{22}	M_D	Semicarbazon Smp.	Phenylsemi- carbazon Smp.
II, cis-	0,9138	1,4660	59,51	183—184°	109—110°
VII, trans-	0,9064	1,4634	59,69	163° ³⁾	133°

Mit Hydrazin-hydrat und Natrium-äthylat bei 200° geben die beiden über krystalline Zwischenprodukte gereinigten, isomeren Tetrahydro-jonone die entsprechenden Tetrahydro-jonane III und VIII, deren Eigenschaften in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.
Tetrahydro-jonane.

	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D
III, cis-	0,8280	1,4552	59,77
VIII, trans-	0,8214	1,4531	60,02

¹⁾ Das Dihydro-cyclocitral wurde früher durch Hydrierung von β -Cyclocitral mit kolloidalem Palladium in wässrigem Alkohol [*A. Skita*, B. **42**, 1635 (1909)] und durch Oxydation von Dihydro-cyclogeraniol erhalten; das Semicarbazon dieses letzteren Produktes schmolz bei 185°; *H. Barbier*, Helv. **23**, 529 (1940).

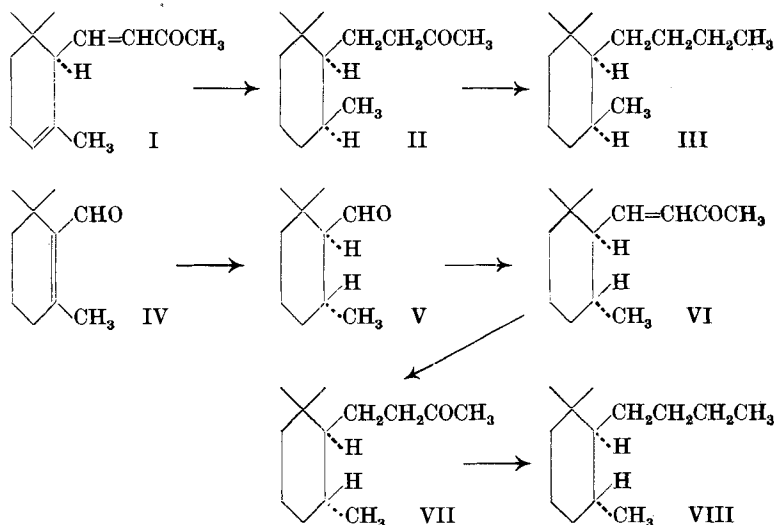
²⁾ Flüssige Dihydro-jonone mit der gleichen Struktur sind von *A. Skita*, B. **45**, 3315 (1912) und im D.R.P. 105796; C. **1900**, I, 495, beschrieben.

³⁾ Ein Tetrahydro-jonon-semicarbazon vom Smp. 165—166,5° ist in einer Arbeit von *J. Salkind*, *S. Soniss* und *N. Blochin*, C. **1936**, I, 4169 erwähnt; vgl. darüber *J. Kandel*, A. ch. [11] **11**, 107 (1939).

Man sieht daraus, dass die Konfigurationszuteilung wieder mit der *Auwers'schen* Regel in Einklang steht, indem das *cis*-Isomere eine grössere Dichte und eine kleinere Molekularrefraktion besitzt, als das *trans*-Isomere.¹

Das *cis*-Tetrahydro-jonan wurde schon früher aus dem *cis*-Tetrahydro-jonon-semicarbazon von *L. Ruzicka* und *C. F. Seidel*¹⁾ hergestellt. Die Eigenschaften des von ihnen beschriebenen Kohlenwasserstoffs stimmen mit den von uns beobachteten Werten gut überein. Die physikalischen Konstanten eines anderen von *J. Kandel*²⁾ durch Reduktion von α - und β -Jonon mit *Raney-Nickel* bei 270° erhaltenen Tetrahydro-jonans liegen zwischen den Werten für die beiden Diastereomeren, was auf ein Gemisch hinweist.

Über den Vergleich der diastereomeren flüssigen Tetrahydro-jonane mit den auf analytischem Wege aus den Inhaltsstoffen des Stutenharnes hergestellten Präparaten, der sich mit Hilfe von Infrarot-Absorptionsspektren eindeutig durchführen liess, werden wir in einem anderen Zusammenhang berichten.



Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

trans-Dihydro-cyclocitral (V).

Das Gemisch von α - und β -Cyclocitral wurde aus Citral nach einer von *H. Schinz* verbesserten Vorschrift von *Haarmann* und *Reimer*⁴⁾ hergestellt.

¹⁾ Helv. **19**, 432 (1936): $d_4^{19} = 0,8292$; $n_D^{19} = 1,4563$.

²⁾ Ann. chim. [11] **11**, 103 (1939): $d_4^{20} = 0,8249$; $n_D^{20} = 1,4538$.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Siedepunkte wurden beim Destillieren in einem *Hickman*-Kolben beobachtet.

⁴⁾ D.R.P. 123747; vgl. *Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Bd. 6, S. 1238; *R. Kuhn* und *G. Wendt*, B. **69**, 1555 (1936). Wir danken Hrnn. Dr. *H. Schinz* für die Mitteilung der Vorschrift, über die er später selbst berichten wird.

55 g eines aus α - und β -Cyclocitral bestehenden Gemisches wurden in 200 cm³ einer 8-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in 80-proz. Alkohol während 2 Stunden bei -5° eingetropft und dann 15 Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen¹⁾. Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde in 1 Liter Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Eindampfen der getrockneten ätherischen Auszüge gab beim Destillieren 39 g β -Cyclocitral vom Sdp. 93° (12 mm). Dieses wurde in 50 cm³ Feinsprit gelöst und mit einem in 30 cm³ Feinsprit vorhydrierten Katalysator aus 15 g Palladium-Bariumcarbonat hydriert. Nach Aufnahme von etwa 0,92 Mol wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Beim Destillieren des Hydrierungsproduktes konnten 36 g eines farblosen Dihydro-cyclocitrals vom Sdp. 81° (12 mm) erhalten werden.

Das auf übliche Weise aus einer kleinen Menge hergestellte Semicarbazon schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 206° .

3,670 mg Substanz gaben 8,395 mg CO₂ und 3,296 mg H₂O

C₁₁H₂₁ON₃ Ber. C 62,52 H 10,02%
Gef. „ 62,42 „ 10,05%

trans-1-[2,2,6-Trimethyl-cyclohexyl-(1)]-buten-(1)-on-(3) (VI).

Eine Lösung von 34 g Dihydro-cyclocitral in 80 g Aceton liess man bei -5° in eine aus 5,5 g Natrium und 80 cm³ absolutem Alkohol hergestellte und mit 60 g Aceton verdünnte Natriumäthylat-Lösung unter Rühren eintropfen, worauf das Reaktionsgemisch 22 Stunden bei 0° stehen gelassen wurde. Die Kondensation wurde in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt²⁾.

Das Reaktionsgemisch zersetzte man mit Eis; dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Beim Fraktionieren im Vakuum wurde nach einem grossen Vorlauf die zwischen 120 — 130° bei 12 mm übergehende Fraktion aufgefangen. Bei nochmaliger Rektifizierung erstarrte das bei 125 — 129° übergehende farblose Öl und wurde aus Petroläther bei niedriger Temperatur umgelöst. Die farblosen, angenehm riechenden Blättchen schmolzen bei 50° und wurden zur Analyse nochmals destilliert.

3,720 mg Subst. gaben 10,950 mg CO₂ und 3,789 mg H₂O

C₁₃H₂₂O Ber. C 80,35 H 11,41%
Gef. „ 80,33 „ 11,40%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene U. V.-Absorptionsspektrum zeigte das für α , β -ungesättigte Ketone charakteristische Absorptionsmaximum bei 2330 Å (log ϵ = 4,25) und 3200 Å (log ϵ = 1,8).

Das Phenylsemicarbazon krystallisierte aus Methanol in schönen Nadeln vom Smp. 195° .

3,717 mg Subst. gaben 9,988 mg CO₂ und 2,981 mg H₂O

C₂₀H₂₉ON₃ Ber. C 73,35 H 8,93%
Gef. „ 73,33 „ 8,98%

Das U. V.-Absorptionsspektrum des Phenyl-semicarbazons, welches in alkoholischer Lösung aufgenommen wurde, besass ein Absorptionsmaximum bei 2770 Å (log ϵ = 4,6).

Das aus Petroläther umgelöste Semicarbazon des Ketons VI schmolz bei 110° .

trans-Tetrahydro-jonon [trans-1-[2,2,6-Trimethyl-cyclohexyl-(1)]-butanon-(3)] (VII).

5,5 g des α , β -ungesättigten Ketons VI wurden in 30 cm³ Feinsprit mit einem vorhydrierten Katalysator aus 2,5 g Palladium-Bariumcarbonat in 20 cm³ Feinsprit hydriert. Nach kurzer Zeit war genau 1 Mol Wasserstoff aufgenommen.

¹⁾ Vgl. H. Köster, B. 77, 555 (1944).

²⁾ Vgl. H. Köster, B. 77, 557 (1944).

Durch Destillation des Hydrierungsproduktes erhielten wir ein farbloses Öl vom Sdp. 121° (12 mm) mit angenehmem, jononähnlichem Geruch.

$$d_4^{22} = 0,9064; n_D^{22} = 1,4634$$

3,672 mg Subst. gaben 10,697 mg CO₂ und 4,049 mg H₂O

C₁₃H₂₄O Ber. C 79,53 H 12,32% Mol. Refr. M_D 60,04

Gef. „ 79,50 „ 12,34% „ „ „ 59,69

Das in filzigen Nadeln aus Methanol krystallisierende Phenylsemicarbazon schmolz bei 133°.

3,715 mg Subst. gaben 9,913 mg CO₂ und 3,168 mg H₂O

C₂₀H₃₁ON₃ Ber. C 72,90 H 9,48%

Gef. „ 72,82 „ 9,54%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene U. V.-Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei 2500 Å (log ε = 4,45).

Das Semicarbazon wurde aus Methanol umkrystallisiert; Smp. 163°.

3,726 mg Subst. gaben 9,065 mg CO₂ und 3,552 mg H₂O

C₁₄H₂₇ON₃ Ber. C 66,35 H 10,74%

Gef. „ 66,39 „ 10,67%

trans-Tetrahydro-jonon (trans-1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexan) (VIII).

1,0 g trans-Tetrahydro-jonon wurde mit 1 g Hydrazinhydrat und Natriumäthylat aus 0,7 g Natrium und 15 cm³ absolutem Alkohol in einem Einschlussrohr 8 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter Salzsäure, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 0,72 g eines schwach terpenartig riechenden Öles, welches mit einer *Craig*-Mikrokolonne destilliert wurde. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum über Natrium destilliert.

$$d_4^{20} = 0,8214; n_D^{20} = 1,4531$$

3,698 mg Subst. gaben 11,617 mg CO₂ und 4,738 mg H₂O

C₁₃H₂₆ Ber. C 85,63 H 14,37% Mol. Refr. M_D 60,03

Gef. „ 85,74 „ 14,34% „ „ „ 60,02

cis-Tetrahydro-jonon [cis-1-[2,2,6-Trimethyl-cyclohexyl-(1)]-butanon-(3)] (II).

Es stand uns ein von A. Bosshardt aus α-Jonon durch Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig und nachfolgende Oxydation mit Chromsäure hergestelltes und über das Semicarbazon vom Smp. 182° gereinigtes Präparat zur Verfügung¹⁾.

$$d_4^{22} = 0,9138 \quad n_D^{22} = 1,4660$$

C₁₃H₂₄O Ber. C 79,53 H 12,32% Mol. Refr. M_D 60,04

Gef. „ 79,49 „ 12,29% „ „ „ 59,51

Das Phenylsemicarbazon krystallisierte aus Methanol in schönen Nadeln vom Smp. 109–110°.

3,828 mg Subst. gaben 10,235 mg CO₂ und 3,261 mg H₂O

C₂₀H₃₁ON₃ Ber. C 72,90 H 9,48%

Gef. „ 72,97 „ 9,53%

¹⁾ Vgl. A. Bosshardt, Diss. E.T.H. 1946, S. 67. Wir danken Hrn. Dr. C. F. Seidel für die Überlassung dieser Verbindung.

cis-Tetrahydro-jonan(cis-1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexan) (III).

Das auf analoge Weise wie der diastereomere Kohlenwasserstoff aus 1,0 g cis-Tetrahydro-jonon¹⁾ (II) hergestellte und gereinigte farblose Öl zeigte einen starken, terpenartigen Geruch.

$$d_4^{20} = 0,8280 \quad n_D^{20} = 1,4552$$

3,518 mg Subst. gaben 11,026 mg CO₂ und 4,507 mg H₂O

C₁₃H₂₆ Ber. C 85,63 H 14,37% Mol. Refr. M_D 60,03

Gef. „ 85,53 „ 14,34% „ „ „ 59,77

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus den diastereomeren Tetrahydro-jononen, von welchen eines bisher unbekannt war, wurden die beiden theoretisch möglichen Tetrahydro-jonane (1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexane) hergestellt.

Durch den Vergleich von physikalischen Eigenschaften (Dichte und Molekularrefraktion) konnte den Diastereomeren die cis- bzw. trans-Konfiguration zugeschrieben werden.

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

68. Veilchenriechstoffe.

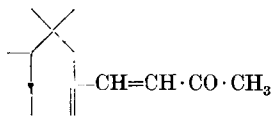
26. Mitteilung²⁾.

Synthese des 1,1,7-Trimethyl-3-(buten-3¹⁾-ylon-3³⁾-cyclohepten-(2), eines 7-gliedrigen Analogons des β-Irons

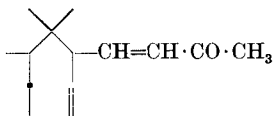
von L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer †.

(1. II. 48.)

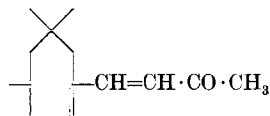
Da wir eine Zeitlang im natürlichen Iron die Anwesenheit eines 7-gliedrigen Ringes angenommen hatten³⁾⁴⁾, so wurden einige Synthesen solcher Verbindungen durchgeführt. Bevor das U.V.-Absorptionsspektrum des Irons bekannt war, wurde Formel a in Erwägung gezogen³⁾, die man später durch die Formel b ersetzte⁴⁾.



Formel a



Formel b



Formel c⁵⁾

¹⁾ Vgl. A. Bosshard, Diss. E.T.H. 1946, S. 67. Wir danken Hrn. Dr. C. F. Seidel für die Überlassung dieser Verbindung.

²⁾ 25. Mitt. Helv. **31**, 417 (1948).

³⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel und H. Schinz, Helv. **16**, 1147 (1933).

⁴⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. **25**, 188 (1942).

⁵⁾ Die Ringdoppelbindung kann bei c auch nach oben gerichtet sein.