

Figure.

La *bis-(phényl-semicarbazone)* de la dicétone du castoréum fond, après recristallisation dans un mélange de chloroforme et de méthanol, à 207—208,5° et n'a pas donné de dépression du F. en mélange avec la *bis-(phényl-semicarbazone)* de l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone de l'urine de Jument gravide.

3,360 mgr. de substance ont donné 8,377 mgr. CO₂ et 2,302 mgr. H₂O
2,650 mgr. de substance ont donné 0,422 cm³ N₂ (22°, 723 mm.)

C₂₇H₃₆O₂N₆ Calculé C 68,04 H 7,61 N 17,63%
Trouvé „, 68,04 „, 7,67 „, 17,53% „

La *bis-(dinitro-2,4-phényl-hydrazone)* de la dicétone du castoréum, décrite précédemment, a été recristallisée 6 fois dans un mélange chloroforme-méthanol. Elle fond alors à 202—203° et ne donne pas de dépression du F. en mélange avec la *bis-(dinitro-2,4-phényl hydrazone)* de l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone d'urine de Jument gravide.

Les micro-analyses ont été effectuées dans le laboratoire micro-analytique du Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Polytechnique de Zurich, par M. W. Manser.

RÉSUMÉ.

L'oxydation d'un glycol isolé du castoréum a donné une dicétone C₁₃H₂₂O₂ qui est identique à l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone (I) d'urine de Jument gravide.

Institut de Biologie physico-chimique, Paris,
et Laboratoire de Chimie organique
de l'Ecole Polytechnique, Zurich.

281. Veilchenriechstoffe.

28. Mitteilung¹⁾.

Über einige Oxo-tetrahydro-jonone

von V. Prelog und H. Frick.

(20. X. 48.)

Vor kurzem wurde über die Isolierung von mehreren Tetrahydro-jonon- bzw. Tetrahydro-jonol-Derivaten aus dem Harn trächtiger Stuten berichtet, welche eine zusätzliche Sauerstoff-Funktion enthielten²⁾. Zur Bestimmung ihrer Lage stellten wir synthetisch einige bisher nicht beschriebene Tetrahydro-jonon-Derivate mit einer Keto-Gruppe in der α'-, β'- oder 4-Stellung des Jonon-Gerüstes³⁾ her, um sie mit den aus dem Harn isolierten Verbindungen zu vergleichen.

¹⁾ 27. Mitt. Helv. **31**, 642 (1948).

²⁾ V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider, Helv. **31**, 1799 (1948).

³⁾ Über die Bezeichnung der Kohlenstoffatome vgl. Formel I.

Das α' -Oxo-cis-tetrahydro-jonon (II) wurde auf dem bekannten Wege über das α' -Isonitroso-Derivat aus dem cis-Tetrahydro-jonon (I)¹⁾ erhalten.

Zum β' -Oxo-trans-tetrahydro-jonon (V) gelangten wir durch Aufbau aus der trans-Dihydro-cyclogeraniunsäure (III)²⁾. Das Chlorid dieser Säure gab mit Dimethyl-cadmium das Methyl-trans-(2,2,6-trimethyl-cyclohexyl)-keton (IV), welches mit Acetanhydrid und Bor(III)-fluorid das gesuchte β -Diketon V lieferte.

Zur Herstellung von 4-Oxo-tetrahydro-jonon (X) hat man das α -Jonon-3,4-epoxyd (VI)³⁾ der katalytischen Hydrierung unterworfen. Mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig wurde unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff die Doppelbindung abgesättigt, das Carbonyl in die Hydroxyl-Gruppe übergeführt und der Epoxyd-Ring hydrolytisch gespalten. Es entstand dabei ein Gemisch von Diolen, aus welchem eines der Isomeren krystallin erhalten werden konnte. Dieses gab mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig ein 4-Oxo-tetrahydro-jonon (VIII)⁴⁾. Das krystalline Zwischenprodukt stellt demnach ein 4-Oxy-tetrahydro-jonol (VII) dar. Das 4-Oxo-tetrahydro-jonon bildete auch das Hauptprodukt bei der Oxydation der nichtkrystallinen Diole, woraus folgt, dass bei der Hydrogenolyse des Epoxyd-Ringes in 3,4-Stellung der Sauerstoff 4 gebunden bleibt.

Das erhaltene 4-Oxo-tetrahydro-jonon gab bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* das trans-Tetrahydro-jonan (IX). Da die Konfiguration am Kohlenstoff 3 im 4-Oxo-tetrahydro-jonon wegen der benachbarten Carbonyl-Gruppe unstabil ist, kann man daraus nicht mit Sicherheit schliessen, dass die Diketo-Verbindung ein trans-Derivat ist.

Bei einem Versuch, das α -Jonon-3,4-epoxyd mit Palladium-Bariumcarbonat in Feinsprit zu hydrieren, wurde unter Absättigung der Doppelbindung nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das gebildete Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd (X) geht mit alkoholischer Schwefelsäure in ein Isomeres über, welches nicht mehr mit Carbonyl-Reagentien reagiert und demnach wahrscheinlich das Dihydro-pyran-Derivat XI darstellt. Durch Nachhydrierung mit einem Platinoxyd-Katalysator in Eisessig erhält man aus dem Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd dasselbe Produkt wie aus dem α -Jonon-3,4-epoxyd direkt.

Anders als das α -Jonon-3,4-epoxyd verhält sich bei der Hydrierung mit Palladium-Bariumcarbonat das isomere α -Jonon- α' , β' -epoxyd (XII)⁵⁾. Unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff wird nicht die Doppelbindung abgesättigt, sondern der Epoxyd-Ring hydroly-

¹⁾ Vgl. V. Prelog und H. Frick, Helv. **31**, 421 (1948).

²⁾ Hergestellt nach B. Shire, J. Horeczky, G. Wash und H. L. Lochte, Am. Soc. **64**, 390 (1942).

³⁾ P. Karrer und H. Stürzinger, Helv. **29**, 1832 (1946); Y. R. Naves, O. Schwarzkopf und A. D. Lewis, Helv. **30**, 881 (1947).

⁴⁾ Dieselbe Verbindung hat auf einem ähnlichen Wege nach einer Privatmitteilung Herr. Dr. M. Stoll, Genf, erhalten.

⁵⁾ P. Karrer und H. Stürzinger, Helv. **29**, 1833 (1946).

lytisch gespalten. Das Hydrierungsprodukt besteht aus einem Gemisch von Oxy-ketonen, aus dem ein Isomeres auskristallisierte. Dieses gibt mit alkoholischer Schwefelsäure leicht das α -Jonon und stellt demnach sehr wahrscheinlich ein β' -Oxy-dihydro- α -jonon (XIII) dar. Der flüssige Rest des Hydrierungsproduktes, aus dem sich in Form seines krystallinen Phenyl-semicarbazons ein davon verschiedenes isomeres Oxy-keton isolieren liess, gibt eine starke Eisen(III)-chlorid-Reaktion und enthält demnach ein α' -Oxy-dihydro- α -jonon (XIV).

Da die Ketone aus dem Harn trächtiger Stuten als Phenyl-semicarbazone isoliert worden waren, wurden alle in dieser Abhandlung beschriebenen Ketone als Phenyl-semicarbazone charakterisiert. Die Absorptionsspektren der Phenyl-semicarbazone (vgl. Fig. 2, 3, 4)

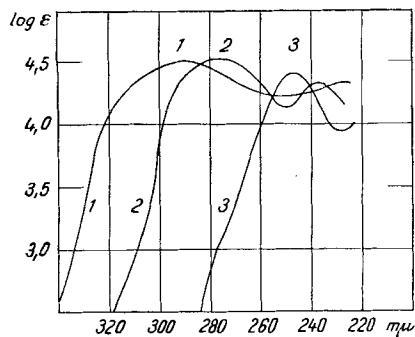


Fig. 1.

1. β -Jonon-phenyl-semicarbazone
2. α -Jonon-phenyl-semicarbazone
3. Dihydro- α -jonon-phenyl-semicarbazone

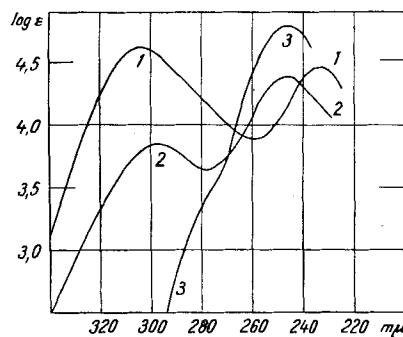


Fig. 2.

1. α' -Oxo-cis-tetrahydro-jonon-bis-(phenyl-semicarbazone)
2. β' -Oxo-trans-tetrahydro-jonon-mono-(phenyl-semicarbazone)
3. 4-Oxo-tetrahydro-jonon-bis-(phenyl-semicarbazone)

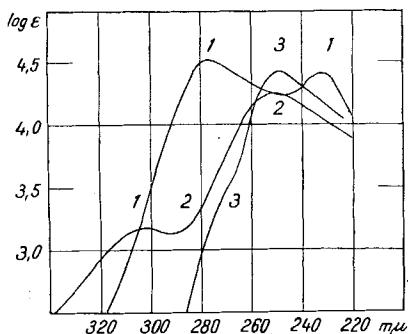


Fig. 3.

1. α -Jonon-3,4-epoxyd-phenyl-semicarbazone
2. α -Jonon- α , β' -epoxyd-phenyl-semicarbazone
3. Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd-phenyl-semicarbazone

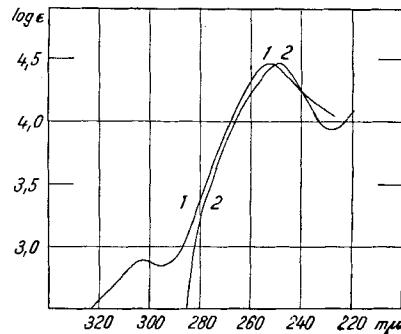
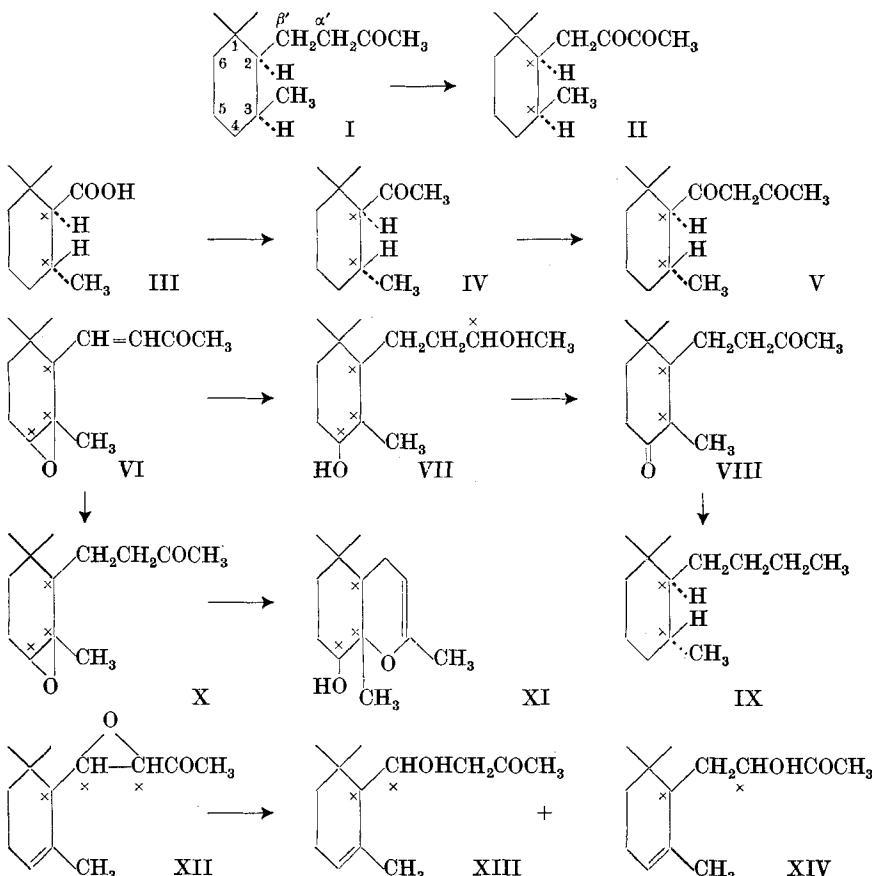


Fig. 4.

1. α' -Oxy-dihydro- α -jonon-phenyl-semicarbazone
2. β' -Oxy-dihydro- α -jonon-phenyl-semicarbazone

gaben oft eine wertvolle Auskunft über die Konstitution der betreffenden Ketone. Zum Vergleich sind in Fig. 1 die Absorptionsspektren von α -Jonon-, β -Jonon- und Dihydro- α -jonon-phenyl-semicarbazone angegeben¹⁾.

Obwohl keines der hergestellten Tetrahydro-jonon-Derivate mit einer der aus dem Harn trächtiger Stuten bisher isolierten Verbindungen identisch war, da diese, wie sich später herausstellte, in Stellung 5 substituiert sind, waren die Untersuchungen der hier beschriebenen Verbindungen doch für die Konstitutionsermittlung der Produkte aus Harn wertvoll. Nachdem die Zahl der in Frage kommenden Stellungen für die zweite Sauerstoff-Funktion eingeschränkt wurde, liess sich ihre Lage durch sinngemäss durchgeführte Abbauversuche feststellen.



Der CIBA Aktiengesellschaft in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ Vgl. dazu L. K. Evans und A. E. Gillam, Soc. 1945, 435.

Experimenteller Teil¹⁾.

α' -Oxo-cis-tetrahydro-jonon [1-(cis-2, 2, 6-Trimethyl-cyclohexyl)-butandion-(2, 3)] (II).

1,0 g cis-Tetrahydro-jonon (I)²⁾ in 4 cm³ absolutem Alkohol wurde nach Zugabe von 4 Tropfen konzentrierter Salzsäure auf 45° erwärmt und sofort mit 1,1 g frisch bereitetem n-Butylnitrit versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich nach einem kurzen Aufsieden gelb. Es wurde 2 Stunden auf 45° erwärmt in Äther aufgenommen und so lange mit 10-proz. Natronlauge ausgezogen, bis sich diese nicht mehr gelb färbte. Die alkalischen Auszüge wurden mit Eis versetzt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das mit Äther ausgezogene, ölige α' -Isonitroso-Derivat (0,45 g) destillierte man zur Hydrolyse unter Zugabe von 4 g Oxalsäure mit Wasserdampf. Das aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther gewonnene α -Diketon (0,25 g) bildete ein gelbes Öl, Sdp. 0,1 mm 100—120° (Badtemperatur), welches mit Eisen(III)-chlorid eine orange-rote Färbung gab. Zur Charakterisierung wurde es in sein Bis-(phenyl-semicarbazone) übergeführt. Dieses bildete gelbliche, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Krystalle, welche zur Analyse aus Dioxan umkristallisiert wurden; Smp. 229°.

3,756 mg Subst. gaben 9,357 mg CO₂ und 2,550 mg H₂O
 $C_{27}H_{36}O_2N_6$ Ber. C 68,04 H 7,61% Gef. C 67,98 H 7,60%

Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum (Fig. 2, Kurve 1) zeigte zwei Absorptionsmaxima: 234 m μ (log ε = 4,45) und 304 m μ (log ε = 4,6).

Methyl-(trans-2, 2, 6-trimethyl-cyclohexyl)-keton (IV).

9,0 g der nach *B. Shive* und Mitarbeitern³⁾ hergestellten, reinen trans-Dihydro-cyclogeraniunsäure (III) liess man mit 10 g Thionylchlorid über Nacht stehen. Das erhaltene Säurechlorid wurde im Vakuum destilliert; Sdp. 12 mm 88—90°. 3,0 g des Säurechlorids in 40 cm³ absolutem Äther tropfte man unter Eiskühlung in eine nach *H. Gilman* und *J. F. Nelson*⁴⁾ hergestellte ätherische Lösung von Dimethyl-cadmium ein. Diese letztere wurde durch Schütteln von 5 g trockenem Cadmiumchlorid mit einer Methyl-magnesium-bromid-Lösung aus 1,2 g Magnesium und 5,0 g Methyl-bromid in absolutem Äther bereitet. Nach dem Zutropfen vom Säurechlorid in die Dimethyl-cadmium-Lösung liess man 40 Minuten stehen und erhitzte darauf 1 1/2 Stunde am Rückfluss. Das Reaktionsgemisch zersetzte man mit Eis und verdünnter Salzsäure und schüttelte mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Destillation im Vakuum erhielt man 1,9 g des farblosen, campherähnlich riechenden Ketons vom Sdp. 12 mm 86°, welches mit Semicarbazid und Phenyl-semicarbazid keine Derivate gab.

3,640 mg Subst. gaben 10,432 mg CO₂ und 3,843 mg H₂O
 $C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,20 H 11,81%

β' -Oxo-trans-tetrahydro-jonon [1-(trans-2, 2, 6-Trimethylcyclohexyl)-butandion-(1, 3)] (V).

Durch eine eisgekühlte Lösung von 1,9 g Keton IV in 1,5 g Acetanhydrid wurde während 1 Stunde Bor(III)-fluorid durchgeleitet⁵⁾. Das rötliche Reaktionsgemisch setzte man mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Die mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und getrockneten ätherischen Auszüge gaben bei der Destillation 1,3 g eines farblosen Öls vom Sdp. 0,01 mm 88°. Mit Phenyl-semicarbazid wurde daraus ein Mono-(phenyl-semicarbazone) erhalten, welches aus Methanol in farblosen Nadeln vom Smp. 187—189° krystallisierte.

3,708 mg Subst. gaben 9,503 mg CO₂ und 2,800 mg H₂O
 $C_{20}H_{28}O_2N_3$ Ber. C 69,94 H 8,51% Gef. C 69,94 H 8,45%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Helv. 31, 421 (1948).

⁴⁾ Rec. 55, 518 (1936).

³⁾ Am. Soc. 64, 390 (1942).

⁵⁾ Vgl. J. pr. [2] 141, 149 (1934).

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum des Mono-(phenyl-semicarbazons) (Fig. 2, Kurve 2) zeigte zwei Absorptionsmaxima: $247 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,4$) und $298 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,85$).

Aus 1 g Mono-(phenyl-semicarbazone) wurde durch Spaltung mit Phtalsäure-anhydrid im Wasserdampfstrom 0,45 g reines, freies β -Diketon hergestellt, welches zur Analyse nochmals rektifiziert wurde. Die Verbindung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine weinrote Färbung.

3,634 mg Subst. gaben 9,907 mg CO_2 und 3,372 mg H_2O
 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,39 H 10,38%

Das Absorptionsspektrum des freien β -Diketons in alkoholischer Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei $282 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,2$), was auf eine starke Enolisierung hinweist.

α -Jonon-3,4-epoxyd (VI).

Die nach Y. R. Naves und Mitarbeitern¹⁾ bereitete Verbindung, Sdp. $0,2 \text{ mm} 80^\circ$, lieferte ein Phenyl-semicarazon, welches aus Chloroform-Methanol in farblosen Prismen vom Smp. 196° krystallisierte.

3,921 mg Subst. gaben 10,120 mg CO_2 und 2,824 mg H_2O
 $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. C 70,35 H 7,97% Gef. C 70,43 H 8,06%

Das Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung (Fig. 3, Kurve 1) zeigt zwei Absorptionsmaxima: $233 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,4$) und $277 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,5$).

Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd (X).

5,0 g α -Jonon-3,4-epoxyd wurden in Feinsprit mit 2,5 g Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator hydriert, wobei 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Das Hydrierungsprodukt bildet nach der Destillation ein farbloses Öl vom Sdp. $0,1 \text{ mm} 78-91^\circ$, $n_D^{22} = 1,4712$.

Das daraus hergestellte Phenyl-semicarazon liess sich aus Methanol umkristallisieren, Smp. 167° .

3,936 mg Subst. gaben 10,117 mg CO_2 und 2,994 mg H_2O
 $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. C 69,94 H 8,51% Gef. C 70,15 H 8,51%

Sein Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung (Fig. 3, Kurve 3) besitzt ein Absorptionsmaximum bei $248 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,4$).

0,5 g Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd liess man 3 Tage mit einem Gemisch von 5 cm^3 20-proz. Schwefelsäure und 15 cm^3 Alkohol stehen. Die gelbliche Lösung wurde darauf in Wasser gegossen und wie üblich durch Ausschütteln mit Äther aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt (0,4 g), Sdp. $12 \text{ mm} 135^\circ$ (Badtemperatur), $n_D^{22} = 1,4930$, zeigte eine starke Tetranitromethan-Reaktion und gab keine Derivate mit Carbonyl-Reagentien.

3,230 mg Subst. gaben 8,766 mg CO_2 und 3,019 mg H_2O
 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,06 H 10,46%

Es handelt sich wahrscheinlich um das Dihydro-pyran-Derivat XI.

4-Oxy-tetrahydro-jonol [1-(4-Oxy-2,2,6-trimethyl-cyclohexyl)-butanol-(3)] (VII).

5,0 g Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd in 20 cm^3 Eisessig nahmen bei der Hydrierung mit einem in wenig Eisessig vorhydrierten Katalysator aus 0,4 g Platinoxyd 2 Mol Wasserstoff auf. Nach der Aufarbeitung blieben 4,9 g einer zähen, glasigen Masse zurück. Diese wurden in wenig Chloroform gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt, wobei 0,4 g eines in Nadeln krystallisierenden Produktes ausfielen. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel schmolz das krystalline Diol bei 129° .

3,986 mg Subst. gaben 10,636 mg CO_2 und 4,378 mg H_2O
 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Ber. C 72,84 H 12,33% Gef. C 72,82 H 12,29%

Dasselbe Produkt wurde erwartungsgemäß auch durch die Hydrierung von α -Jonon-3,4-epoxyd mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig erhalten.

¹⁾ Helv. **30**, 881 (1947).

4-Oxo-tetrahydro-jonon [1-(4-Oxo-2,2,6-trimethyl-cyclohexyl)-butanon-(3)] (VIII).

0,10 g des krystallinen Diols VII wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst, bei Zimmertemperatur mit 0,10 g Chrom(VI)-oxyd in 10 cm³ Eisessig versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das auf übliche Weise erhaltene Oxydationsprodukt wurde zur Analyse rektifiziert, Sdp. 0,05 mm 105° (Badtemperatur).

$$d_4^{23} = 0,9983; \quad n_D^{23} = 1,4779$$

3,572 mg Subst. gaben 9,718 mg CO₂ und 3,345 mg H₂O
 $C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,25 H 10,47%
 Mol. Refraktion M_D Ber. 60,06 Gef. 59,6.

Das Bis-(phenyl-semicarbazone) des Diketons konnte aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert werden; Smp. 207—208°.

3,604 mg Subst. gaben 8,970 mg CO₂ und 2,397 mg H₂O
 $C_{27}H_{36}O_2N_6$ Ber. C 68,04 H 7,61% Gef. C 67,92 H 7,44%

Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum des Bis-(phenyl-semicarbazons) (Fig. 2, Kurve 3) zeigte ein Absorptionsmaximum bei 247 m μ (log ε = 4,8).

Das Dioxim des Diketons schmolz nach Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 149°.

3,784 mg Subst. gaben 8,997 mg CO₂ und 3,388 mg H₂O
 $C_{13}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 64,96 H 10,07% Gef. C 64,88 H 10,02%

Mit den entsprechenden Derivaten des Diketons D¹) aus dem Harn trächtiger Stuten gab die Derivate des 4-Oxo-tetrahydro-jonons eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Die Infrarotspektren der freien Diketone waren ebenfalls verschieden.

Dasselbe 4-Oxo-tetrahydro-jonon, wie aus dem krystallinen Diol, liess sich auch aus den nicht krystallinen Anteilen gewinnen, welche bei der Hydrierung von α-Jonon-3,4-epoxyd als Hauptprodukt entstehen.

0,45 g 4-Oxo-tetrahydro-jonon wurden mit 1,0 g Hydrazinhydrat und einer Lösung von 0,7 g Natrium in 15 cm³ absolutem Alkohol 8 Stunden in einem Einschlussrohr auf 200° erhitzt. Der erhaltene, über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff war seinem Absorptionsspektrum im Infrarot nach identisch mit dem trans-Tetrahydro-jonan (IX)²⁾.

$C_{13}H_{26}$ Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,62 H 14,48%

α-Jonon-α',β'-epoxyd (XII).

Die nach P. Karrer und H. Stürzinger³⁾ hergestellte Verbindung schmolz bei 58°. Ihr Phenyl-semicarbazone krystallisierte aus Chloroform-Methanol in Nadeln vom Smp. 176°.

3,800 mg Subst. gaben 9,799 mg CO₂ und 2,666 mg H₂O
 $C_{20}H_{27}O_2N_3$ Ber. C 70,35 H 7,97% Gef. C 70,37 H 7,85%

Das in Alkohol aufgenommene Absorptionsspektrum (Fig. 3, Kurve 2) zeigte ein Absorptionsmaximum bei 253 m μ (log ε = 4,25).

β'-Oxy-dihydro-α-jonon [1-(4^{5,6}-2,2,6-Trimethyl-cyclohexenyl)-butanol-(1)-on-(3)] (XIII).

8,5 g α-Jonon-α',β'-epoxyd wurden in 30 cm³ Feinsprit mit 4,5 g in Feinsprit vorhydriertem Palladium-Bariumcarbonat hydriert. Nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff wurde der Katalysator abfiltriert und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Aus dem zurückgebliebenen, farblosen Öl liessen sich durch Auflösen in wenig Petroläther und Abkühlen mit Tropfeneis 3,1 g einer in farblosen Nadeln krystallisierenden Verbindung abtrennen. Das durch Umlösen aus Petroläther unter Kühlung mit Tropfeneis erhaltene

¹⁾ Helv. 31, 1812 (1948).

²⁾ Helv. 31, 421 (1948).

³⁾ Helv. 29, 1833 (1946).

Produkt schmolz bei 63°. Es zeigte keine Farbenreaktion mit Eisen(III)-chlorid und färbte sich mit Tetranitromethan gelb.

3,762 mg Subst. gaben 10,228 mg CO₂ und 3,562 mg H₂O
 $C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,19 H 10,60%

Das Phenyl-semicarbazon bildete aus Methanol farblose Nadeln vom Smp. 161°.

3,518 mg Subst. gaben 9,021 mg CO₂ und 2,677 mg H₂O
 $C_{20}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 69,94 H 8,51% Gef. C 69,99 H 8,51%

Das Absorptionsspektrum in Alkohol (Fig. 4, Kurve 2) zeigte ein Maximum bei 248 m μ (log ε = 4,45).

0,2 g des Oxy-ketons wurden mit 0,5 g 3,5-Dinitro-benzoyl-chlorid in 10 cm³ Äther unter Zugabe von 1 cm³ Pyridin 12 Stunden stehen gelassen. Nach der Aufarbeitung erhielt man das 3, 5-Dinitro-benzoat in Form gelblicher Krystalle, welche nach Umlösen aus Chloroform-Methanol bei 138° schmolzen.

3,652 mg Subst. gaben 7,915 mg CO₂ und 1,993 mg H₂O
 $C_{20}H_{24}O_7N_2$ Ber. C 59,40 H 5,98% Gef. C 59,15 H 6,11%

0,5 g des Oxy-ketons liess man 4 Tage mit 5 cm³ 20-proz. Schwefelsäure in 15 cm³ Alkohol stehen. Das Reaktionsprodukt gab ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 187°, welches mit einem authentischen α-Jonon-phenyl-semicarbazon keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

α' -Oxy-dihydro-α-jonon [1-(4^{5,6}-2, 2, 6-Trimethyl-cyclohexenyl)-butanol-(2)-on-(3)] (XIV).

Die ölichen Anteile, welche bei der Hydrierung von α-Jonon- α' , β' -epoxyd erhalten worden waren, wurden im Hochvakuum destilliert. Das farblose Öl, Sdp. 0,1 mm 77—80°, zeigte eine positive Farbenreaktion sowohl mit Eisen(III)-chlorid als auch mit Tetranitromethan.

Das aus dem Öl hergestellte Phenyl-semicarbazon schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 171° und gab mit dem aus dem krystallinen Isomeren erhaltenen Phenyl-semicarbazon eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

3,778 mg Subst. gaben 9,672 mg CO₂ und 2,872 mg H₂O
 $C_{20}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 69,94 H 8,51% Gef. C 69,86 H 8,51%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum (Fig. 4, Kurve 1) zeigte ein Absorptionsmaximum bei 253 m μ (log ε = 4,45) mit einer Vorbande bei längeren Wellenlängen.

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

Zusammenfassung.

Zum Vergleich mit den aus dem Harn trächtiger Stuten isolierten Verbindungen wurden die Oxo-tetrahydro-jonone mit der zweiten Carbonyl-Gruppe in α' -, β' - oder 4-Stellung des Jonon-Gerüstes, sowie einige weitere Jonon-Derivate hergestellt. Zur Charakterisierung führte man die erhaltenen Ketone in ihre Phenyl-semicarbazone über, deren Absorptionsspektren im Ultravioletten aufgenommen wurden.

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