

109. Zur Kenntnis der Triterpene.

(105. Mitteilung¹⁾)Über das Ambreïn, einen Bestandteil des grauen Ambra²⁾von L. Ruzicka und F. Lardon³⁾.

(11. V. 46.)

Das graue Ambra, ein Ausscheidungsprodukt des Sperm- oder Pottwales (*Physeter macrocephalus* L.) ist ein seit Jahrhunderten sehr geschätzter und kostbarer Riechstoff. *Pelletier* und *Caventou*⁴⁾ haben im Jahre 1820 das graue Ambra untersucht und den in Alkohol löslichen geruchlosen Anteil als Ambrafett oder Ambreïn bezeichnet. Ungefähr 100 Jahre später hat *Riban*⁵⁾ für das Ambreïn die Bruttoformel $C_{23}H_{40}O$ angegeben. Nach *Suzuki*⁶⁾ schmilzt das Ambreïn bei 82–83° und weist in alkoholischer Lösung eine spezifische Drehung von +20,5° auf. Auf Grund der Analysenwerte wurde von *Suzuki* die Formel $C_{26}H_{44}O$ angenommen.

Wir haben verschiedene durch Destillation im Hochvakuum oder durch Krystallisation aus 70-proz. Methanol gereinigte Präparate von Ambreïn untersucht und konnten die experimentellen Angaben von *Suzuki* in der Hauptsache bestätigen.

Die weiter unten besprochenen Abbaureaktionen führen jedoch zum Schluss, dass dem Ambreïn wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{30}H_{52}O$ zukommt. Die für die homologen Formeln $C_{26}H_{44}O$ bis $C_{30}H_{52}O$ berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte liegen so nahe beieinander, dass man durch Elementaranalyse keine sichere Entscheidung treffen kann.

Wir haben weiter gefunden, dass das Ambreïn (I) mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung gibt und bei der Titration mit Benzopersäure in Chloroformlösung bei 0° 2 Atome Sauerstoff verbraucht. Die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen wurde ferner durch katalytische Hydrierung gesichert. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff geht das Ambreïn in das nicht krystalline, gegen Tetranitromethan gesättigte Tetrahydro-ambreïn $C_{30}H_{56}O$ (II) über. Die Doppelbindungen des Ambreïns befinden sich in isolierter Lage, weil die Verbindung im U.V. bis 220 m μ keine Absorption aufweist⁷⁾.

¹⁾ 104. Mitt. Helv. **29**, 442 (1946).

²⁾ Die Publikation dieser Arbeit, die erst nach Vervollständigung des experimentellen Materials geplant war, wurde veranlasst durch die Ankündigung eines Vortrages von *E. Lederer*, *F. Marx* und *D. Mercier* an den Journées biochimiques Franco-Suisses in Basel am 26. Mai 1946.

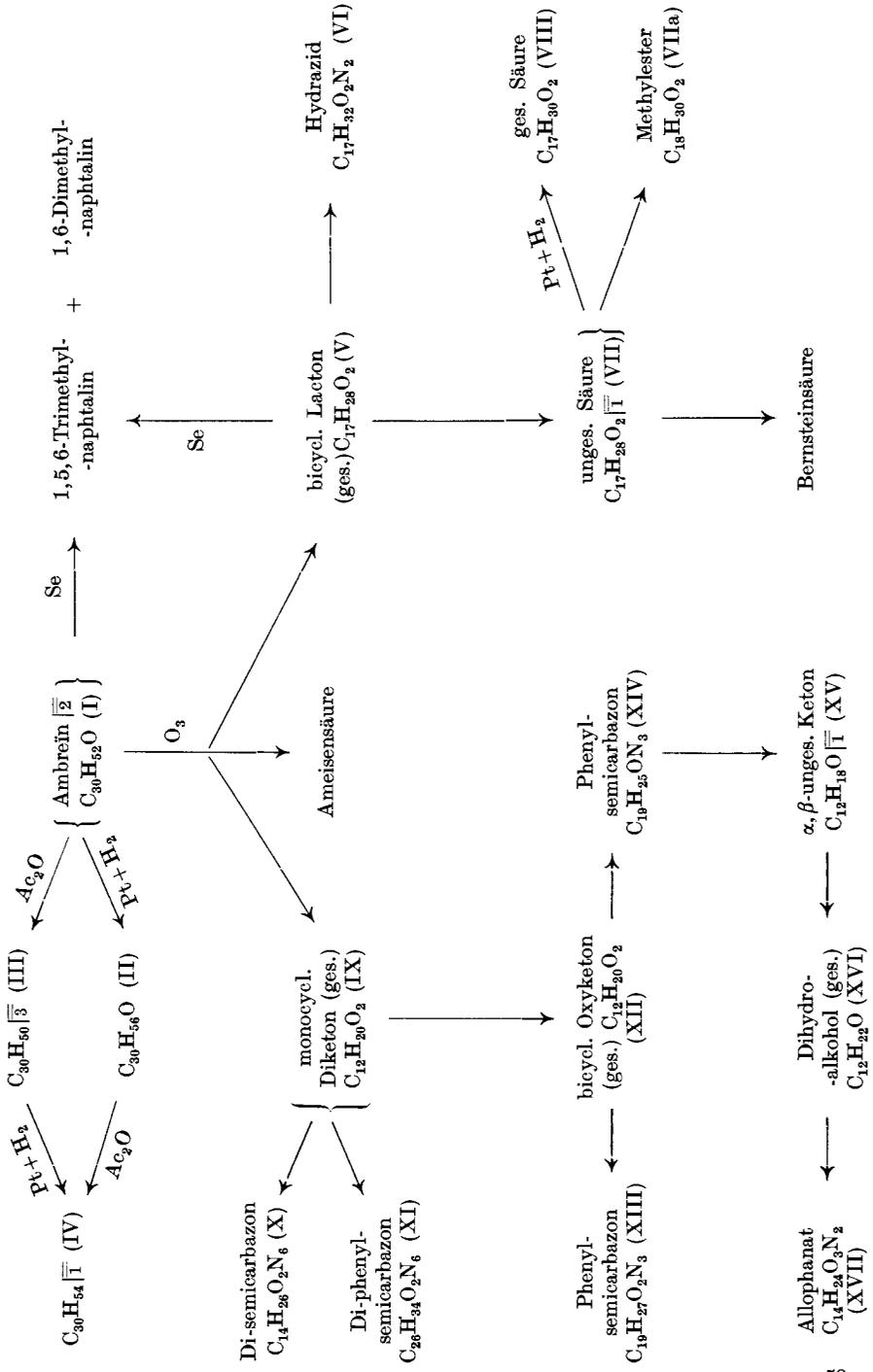
³⁾ Diss. E.T.H. 1939.

⁵⁾ Bl. [4], **11**, 754 (1912).

⁴⁾ J. Pharm. **6**, 49 (1820).

⁶⁾ C. **1926**, I. 147.

⁷⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten U. V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.



Das Ambreïn reagiert nicht mit Carbonylreagentien und bleibt bei der Behandlung mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur unverändert. Beim Kochen mit Acetanhydrid oder wasserfreier Ameisensäure wird dagegen Wasser abgespalten und ein öliger Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ (III) gebildet. Das Sauerstoffatom des Ambreïns liegt also sehr wahrscheinlich in Form einer tertiären Hydroxylgruppe vor. Der durch Wasserabspaltung aus Ambreïn entstandene Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ – Ambratrien (III) – nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessiglösung bei 50° nur zwei Mol Wasserstoff auf; mit Benzopersäure lassen sich jedoch drei Doppelbindungen nachweisen. Das ölige Hydrierungsprodukt $C_{30}H_{54}$ (IV) ist gegen Tetranitromethan noch ungesättigt und verbraucht bei der Titration mit Benzopersäure 1 O-Atom. Bei der Wasserabspaltung aus Ambreïn hat also keine Cyclisierung stattgefunden, da sonst der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{54}$ (IV) gesättigt sein müsste. Einen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{54}$ erhält man ferner bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf das Tetrahydro-ambreïn (II). Ob die auf diesen zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen $C_{30}H_{54}$ vollständig identisch sind, konnte nicht entschieden werden, da es sich um nicht krystallisierte Produkte handelt.

Die erwähnten Tatsachen sprechen dafür, dass im Ambreïn ein zweifach ungesättigter tricyclischer Alkohol vorliegt.

Die von uns angenommene Bruttoformel des Ambreïns $C_{30}H_{52}O$ führt zur Vermutung, dass es sich um eine Triterpenverbindung handeln könnte. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Dehydrierung mit Selen gestützt. Das Ambreïn liefert dabei 1,2,5-Trimethyl-naphtalin (Agathalin) und 1,6-Dimethyl-naphtalin. Die beiden Naphtalin-Kohlenwasserstoffe wurden schon mehrmals als charakteristische Dehydrierungsprodukte der höheren Terpene aufgefunden.

Bei der Ozonisation des Ambreïns in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung entsteht als leicht flüchtiges Produkt Ameisensäure, die als p-Nitro-phenylhydrazid vom Smp. $182-183^{\circ}$ ¹⁾ charakterisiert wurde. Aus den neutralen, nicht flüchtigen Anteilen der Ozonisation wurde durch Krystallisation eine bei $140-141^{\circ}$ schmelzende, gegen Tetranitromethan gesättigte Verbindung $C_{17}H_{28}O_2$ (V) gewonnen, welche im U.V. keine Absorption aufweist. Beim Erwärmen mit alkoholischem Natriumhydroxyd entsteht aus der Verbindung V ein Natriumsalz, aus welchem nach dem Ansäuern die Ausgangssubstanz zurückgewonnen wird. Die Verbindung V gibt mit Hydrazinhydrat eine Verbindung $C_{17}H_{32}O_2N_2$ (VI), die man als ein Hydrazid einer Oxy-säure $C_{17}H_{30}O_3$ betrachten kann. Es ist darnach sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung V ein γ - oder δ -Lacton vorstellt. Bei der Umsetzung mit methylalkoholischer Schwefelsäure und Nachbehandlung

¹⁾ E. Hyde, B. 32, 1810 (1899).

mit Jod entstand aus der Verbindung V ein Ester einer ungesättigten Säure. Durch Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erhielten wir daraus eine bei 122–123° schmelzende und mit der Verbindung V isomere Säure $C_{17}H_{28}O_2$ (VII), welche ähnlich wie diese im U.V. keine Absorption aufweist. Die Säure VII lässt sich mit Diazomethan in den Monomethylester (VIIa) überführen, ist gegen Tetranitromethan ungesättigt und liefert bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessiglösung die entsprechende gesättigte Säure $C_{17}H_{30}O_2$ (VIII). Einen gewissen Einblick in die Lage der Doppelbindung in der Verbindung VI gibt der Abbau des Methylesters (VIa) mit Ozon, wobei Bernsteinsäure und eine noch nicht genauer untersuchte Carbonylverbindung isoliert wurden.

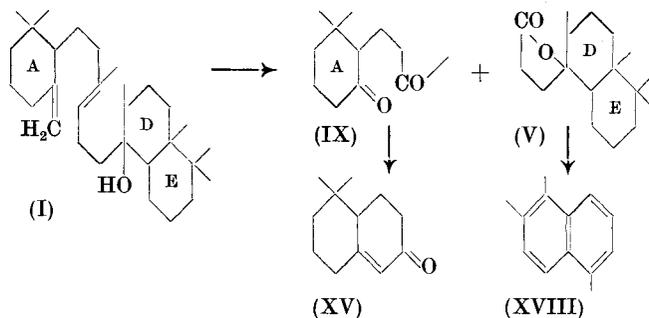
In den Verbindungen V bis VIII sind zwei von den drei Kohlenstoffringen des Ambreins enthalten. Im Einklang damit gibt das Lacton V bei der Dehydrierung mit Selen das 1,2,5-Trimethyl-naphtalin.

Nach der Abtrennung des krystallisierten Lactons V wurde aus den Mutterlaugen der neutralen Anteile der Ozonisation mit Hilfe des *Girard*-Reagens T eine bei 110–112° (0,4 mm) siedende flüssige ketonische Fraktion gewonnen¹⁾ und näher untersucht. Daraus konnte ein monocyclisches Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ (IX) in Form des bei 213° schmelzenden Di-semicarbazons $C_{14}H_{26}O_2N_6$ (X) oder des Diphenyl-semicarbazons $C_{26}H_{34}O_2N_6$ (XI) isoliert werden. Das Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ (IX) lässt sich durch vorsichtige Behandlung mit Alkali cyclisieren. In mässiger Ausbeute entsteht dabei ein bei 162° schmelzendes, gegen Tetranitromethan gesättigtes, bicyclisches Oxy-keton $C_{12}H_{20}O_2$ (XII). Die Verbindung XII liefert in neutraler Lösung das zu erwartende Phenyl-semicarbazon $C_{19}H_{27}O_2N_3$ (XIII). Bei der Umsetzung des Oxy-ketons (XII) in saurer Lösung wird gleichzeitig Wasser abgespalten; es entsteht ein bei 195° schmelzendes Phenyl-semicarbazon $C_{19}H_{25}ON_3$ (XIV). Aus dem Derivat XIV haben wir durch Spaltung mit Oxalsäure das nicht krystalline Keton $C_{12}H_{18}O$ (XV) gewonnen. Dieses weist im U.V. ein Absorptionsmaximum bei 243 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ auf, ist also α, β -ungesättigt. Die Verbindung XV lieferte bei der katalytischen Hydrierung den nicht in reiner Form isolierten Dihydro-alkohol $C_{12}H_{22}O$ (XVI), der durch ein bei 230–231° schmelzendes Allophanat $C_{14}H_{24}O_3N_2$ (XVII) charakterisiert wurde.

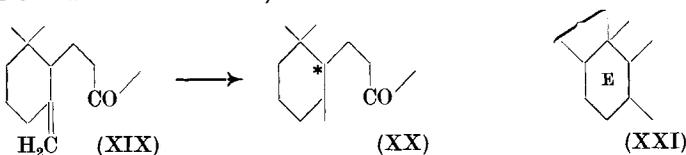
Es ist ausserordentlich wahrscheinlich, dass das Diketon IX den dritten Ring des Ambreins enthält. Wir haben somit bei der Ozonisation des Ambreins 29, bzw. bei der Berücksichtigung der gleichfalls isolierten Ameisensäure 30 Kohlenstoffatome der Molekel erfasst. Da das Ambrein die typischen Dehydrierungsprodukte der höheren Terpenverbindungen liefert, neigen wir zur Annahme, dass in ihm ein Vertreter einer bis jetzt unbekanntes Gruppe der tricyclischen Tri-

¹⁾ Über die anderen neutralen und sauren Produkte der Ozonisation werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

terpene vorliegt, dem man zur Erklärung der beschriebenen Umsetzungen die hypothetische Formel I geben könnte. Dem Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ käme Formel IX und dem Lacton $C_{17}H_{28}O_2$ Formel V zu. Die Cyclisierung von IX führt zum ungesättigten Keton XV. Das Lacton V muss bei der Dehydrierung 1,2,5-Trimethyl-naphtalin geben.



Zusatz bei der Korrektur am 27. V. 1946¹⁾. In seinem oben erwähnten Vortrag beschrieb *Lederer* als Oxydationsprodukte des Ambreins mit Kaliumpermanganat ausser dem Lacton V noch ein ungesättigtes Keton $C_{13}H_{22}O$, das weder mit Dihydro- α -jonon noch mit Dihydro- β -jonon identisch ist. Da in unserem beim Ozonisieren des Ambreins entstandenen Diketon IX das Abbauprodukt von *Lederer*'s $C_{13}H_{22}O$ vorliegt, so ergibt sich für letzteres Formel XIX. Auch wir hatten dieses Keton in den Händen²⁾ und konnten durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Semicarbazons 189—190° Identität mit dem Präparat von *Lederer* nachweisen. Aus unserem Keton XIX erhielten wir beim Ozonisieren tatsächlich das Diketon IX und bei der katalytischen Hydrierung optisch aktives Tetrahydro-jonon (XX), welches durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Semicarbazons 180° sowie des Phenylhydrazons 110° mit racemischem Tetrahydro-jonon identifiziert werden konnte³⁾.



Lederer erhielt bei der Dehydrierung des Ambreins und des Lactons V mit Palladiumkohle 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin. Das von uns bei der Dehydrierung mit Selen⁴⁾ isolierte 1,2,5-Trimethyl-naphtalin

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. *Lederer* für seine freundliche Bereitwilligkeit, die korrespondierenden Präparate der beiden Arbeitsgruppen durch Mischproben zu vergleichen und so zu identifizieren.

²⁾ Vgl. eine spätere Abhandlung.

³⁾ Die Derivate des opt. aktiven und des racem. Ketons zeigen fast genau die gleichen Schmelzpunkte.

⁴⁾ Vielleicht bei zu hoher Temperatur.

dürfte also wohl durch Verlust einer Methylgruppe aus dem Tetramethyl-naphthalin entstanden sein. Darnach müssten die Methylgruppen im Ringe E entsprechend dem Formelschema XXI angeordnet sein.

Wir danken der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

(Teilweise mitbearbeitet von *H. Weden.*)

Gewinnung des Ambreins (I).

a) Reinigung durch Destillation.

Der Pentan-Extrakt des Rückstandes der Destillation des grauen Ambra mit Wasserdampf wurde mehrmals im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0,1 mm} 210°.

3,012 mg Subst. gaben 9,30 mg CO₂ und 3,29 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₂ O	Ber. C	84,01	H	12,25%
	Gef. „	84,21	„	12,23%

[α]_D = +13,9° (c = 1,2 in Benzol)

b) Der gleiche Pentan-Extrakt wurde aus wässrigem Methylalkohol (70-proz.) bis zum konstanten Schmelzpunkt von 82–83° umkristallisiert.

2,935; 3,737 mg Subst. gaben 9,035; 11,50 mg CO₂ und 3,21; 4,13 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₂ O	Ber. C	84,01	H	12,25%
	Gef. „	83,96; 83,94	„	12,24; 12,36%

[α]_D = +14,1 (c = 1,0 in Benzol)

Hydrierung des Ambreins.

235 mg reines, kristallisiertes Ambrein wurden unter Zugabe von 80 mg Platin-oxid in Eisessig hydriert. Wasserstoffverbrauch: 28,1 cm³, ber. für 2 Doppelbindungen: 28,2 cm³. Das Hydrierungsprodukt ist ein farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das zur Analyse im Hochvakuum destillierte Präparat ist gegen Tetranitromethan gesättigt. Sdp._{0,15 mm} 210–215°.

3,761 mg Subst. gaben 11,50 mg CO₂ und 4,40 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₆ O	Ber. C	83,26	H	13,04%
	Gef. „	83,44	„	13,08%

[α]_D = -4,8° (c = 1,2 in Benzol)

Es liegt Tetrahydro-ambrein (II) vor.

Ambratrien C₃₀H₅₀ (III).

a) 1 g Ambrein wurde mit 8 g Acetanhydrid 15 Stunden am Rückfluss gekocht. Es wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Pentan extrahiert und im Hochvakuum fraktioniert. Sdp._{0,5 mm} 205–210°.

3,367; 4,157 mg Subst. gaben 10,82; 13,35 mg CO₂ und 3,72; 4,60 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₀	Ber. C	87,73	H	12,27%
	Gef. „	87,64; 87,58	„	12,36; 12,39%

b) Das Ambrein wurde gleich wie oben beschrieben mit wasserfreier Ameisensäure am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein viskoses, stark gegen Tetranitromethan ungesättigtes Öl vom Sdp._{0,4 mm} 200–205°.

2,806 mg Subst. gaben 9,01 mg CO₂ und 3,08 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₀	Ber. C	87,73	H	12,27%
	Gef. „	87,56	„	12,28%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die optischen Drehungen wurden in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{54}$ (IV).a) Durch Hydrierung des Kohlenwasserstoffs $C_{30}H_{50}$.

346 mg des durch Kochen mit Acetanhydrid gewonnenen Ambratriens wurden in 4 cm³ Essigester und 4 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugaben von 80 mg PtO₂ katalytisch hydriert. Aufgenommen wurden 42,0 cm³ Wasserstoff, was einem Verbrauch von 2 Mol H₂ entspricht. Das ölige Reaktionsprodukt ist gegen Tetranitromethan stark ungesättigt. Zur Analyse wurde es im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0,2 mm} 195—200°.

3,536 mg Subst. gaben 11,28 mg CO₂ und 4,10 mg H₂O

$C_{30}H_{54}$	Ber. C	86,85	H	13,15%
	Gef. „	87,00	„	12,98%

b) Durch Wasserabspaltung aus Tetrahydro-ambrein (II).

Gleich wie beim Ambrein wurde aus Tetrahydro-ambrein durch Kochen mit Acetanhydrid Wasser abgespalten. Das Reaktionsprodukt bildete ein gegen Tetranitromethan stark ungesättigtes Öl vom Sdp._{0,1 mm} 190—195°.

3,596 mg Subst. gaben 11,44 mg CO₂ und 4,22 mg H₂O

$C_{30}H_{54}$	Ber. C	86,85	H	13,15%
	Gef. „	86,77	„	13,13%

Dehydrierung des Ambreins mit Selen.

15 g Ambrein wurden mit 30 g Selen gut vermischt und in einem mit Kühlrohr versehenen Langhalskolben während 40 Stunden auf 350° erhitzt. Die mit Äther extrahierten Reaktionsprodukte wurden im Vakuum fraktioniert.

Frakt. 1	Sdp. _{12 mm}	100—125°	0,3 g
2	„	125—140°	0,4 g
3	„	140—150°	0,8 g
4	Sdp. _{0,4 mm}	150—230°	10 g

Die Fraktion 4, die aus nicht dehydrierten Produkten bestand, dehydrierte man nochmals mit Selen bei 390—400°, wobei eine vollständige Dehydrierung stattfand. Die entsprechenden Fraktionen aus den beiden Ansätzen wurden vereinigt.

Fraktion 3 lieferte ein bei 138° schmelzendes Pikrat. Mit 1,2,5-Trimethyl-naphthalin-pikrat gibt das erhaltene Pikrat keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,355 mg Subst. gaben 9,13 mg CO₂ und 1,54 mg H₂O

2,376 mg Subst. gaben 0,224 cm³ N₂ (728 mm/21°)

$C_{19}H_{17}O_7N_3$	Ber. C	57,13	H	4,28	N	10,52%
	Gef. „	57,30	„	3,96	„	10,48%

Das Styphnat (hergestellt aus dem reinen Kohlenwasserstoff, der durch Spaltung des Pikrats gewonnen wurde) schmolz bei 130° und gab mit 1,2,5-Trimethyl-naphthalin-styphnat keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,346 mg Subst. gaben 8,79 mg CO₂ und 1,57 mg H₂O

3,841 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N₂ (728 mm, 24°)

$C_{19}H_{17}O_8N_3$	Ber. C	54,92	H	4,13	N	10,11%
	Gef. „	55,16	„	4,04	„	10,18%

Fraktion 1 und 2 wurden vereinigt, über das kristalline Pikrat gereinigt und nach dessen Zersetzung wiederum fraktioniert.

Frakt. 1a	Sdp. _{0,4 mm}	60—65°	0,22 g
2a	„	65—70°	0,3 g
3a	„	70—75°	0,14 g

Die Fraktionen 1a und 2a lieferten identische Derivate (Pikrat und Trinitrobenzolat), die mit den entsprechenden Derivaten des 1,6-Dimethyl-naphthalins keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Pikrat: Smp. 112°.

3,763 mg Subst.	gaben 7,765 mg CO ₂ und 1,412 mg H ₂ O
3,294 mg Subst.	gaben 0,316 cm ³ N ₂ (19°, 728 mm)
C ₁₈ H ₁₅ O ₇ N ₃	Ber. C 56,10 H 3,93 N 10,90%
	Gef. ,, 56,27 ,, 4,20 ,, 10,75%

Trinitro-benzolat. Smp. 139°.

4,765 mg Subst.	gaben 10,25 mg CO ₂ und 1,55 mg H ₂ O
2,208 mg Subst.	gaben 0,229 cm ³ N ₂ (23°, 723 mm)
C ₁₈ H ₁₅ O ₆ N ₃	Ber. C 58,52 H 4,09 N 11,37%
	Gef. ,, 58,66 ,, 3,64 ,, 11,38%

In der Fraktion 3a lag das bereits isolierte 1,2,5-Trimethyl-naphtalin vor, welches wiederum durch das Pikrat und Styphnat charakterisiert wurde.

Ozonisation des Ambreins.

In Ansätzen zu 20 bis 30 g wurden 175 g Ambrein folgendermassen ozonisiert und aufgearbeitet:

Die Substanz wurde in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° mit einem schwachen Ozonstrom bis zur Sättigung (Kontrolle mit Br₂) behandelt. Man dampfte zur Trockne ein und kochte das Ozonid mit wenig Wasser am Rückfluss. Die flüchtigen Bestandteile entfernte man durch Destillation mit Wasserdampf; die nicht-flüchtigen Anteile wurden in neutrale und saure Produkte getrennt.

Aus den leicht flüchtigen Bestandteilen wurde Ameisensäure in Form des p-Nitrophenylhydrazids vom Smp. 182—183° isoliert.

3,808 mg Subst.	gaben 6,69 mg CO ₂ und 1,36 mg H ₂ O
2,287 mg Subst.	gaben 0,473 cm ³ N ₂ (19°, 721 mm)
C ₇ H ₇ O ₃ N ₃	Ber. C 46,39 H 3,89 N 23,20%
	Gef. ,, 46,48 ,, 4,00 ,, 22,94%

Neutraler Teil: Roh 90 g. Aus dem Gemisch wurden 25 g einheitliche Krystalle abgetrennt, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 141° schmolzen.

3,792 mg Subst.	gaben 10,736 mg CO ₂ und 3,641 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₅ O ₂	Ber. C 77,22 H 10,68%
	Gef. ,, 77,26 ,, 10,74%

$$[\alpha]_D = + 30^\circ (c = 2,3 \text{ in Chloroform})$$

Es liegt das Lacton V vor.

Umsetzungen des Lactons C₁₇H₂₅O₂ (V).

Hydrazid C₁₇H₃₂O₂N₂ (VI). 200 mg Substanz wurden ½ Stunde mit Hydrazinhydrat am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Benzol bis zum konstanten Smp. 155° umkrystallisiert.

4,019 mg Subst.	gaben 10,15 mg CO ₂ und 3,88 mg H ₂ O
3,238 mg Subst.	gaben 0,279 cm ³ N ₂ (20°, 722 mm)
C ₁₇ H ₃₂ O ₂ N ₂	Ber. C 68,87 H 10,88 N 9,45%
	Gef. ,, 68,92 ,, 10,80 ,, 9,54

Ungesättigte Säure C₁₇H₂₃O₂ (VII).

3,5 g Lacton kochte man 4 Tage mit 3 g konz. Schwefelsäure in 60 cm³ Methanol. Das in üblicher Weise isolierte neutrale Reaktionsprodukt wurde mit wenig Jod 1 Stunde auf 120—130° erhitzt und nach der Aufarbeitung (Aufnehmen in Äther und Waschen mit Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser) während 4 Stunden mit 5-proz. methanolischer Kalilauge am Rückfluss verseift. Die Säure (2,7 g) wurde aus Methanol bis zum

konstanten Schmelzpunkt von 122—123° umkrystallisiert; mit Tetranitromethan gibt sie eine Gelbfärbung.

3,473 mg Subst. gaben 9,84 mg CO₂ und 3,33 mg H₂O

C₁₇H₂₈O₂ Ber. C 77,22 H 10,68%
Gef. ,, 77,30 ,, 10,73%

Der Methylester (VIIa) wurde mit Diazomethan hergestellt. Sdp._{0,3mm} 130—133°.

3,880 mg Subst. gaben 11,02 mg CO₂ und 3,70 mg H₂O

3,443 mg Subst. verbrauchten 3,767 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

C₁₈H₃₀O₂ Ber. C 77,68 H 10,86 OCH₃ 11,15%
Gef. ,, 77,45 ,, 10,67 ,, 11,31%

Gesättigte Säure C₁₇H₃₀O₂ (VIII).

57 mg der ungesättigten Säure VI wurden in 3 cm³ Eisessig mit 20 mg PtO₂ katalytisch hydriert. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 136—137°.

3,732 mg Subst. gaben 10,50 mg CO₂ und 3,82 mg H₂O

C₁₇H₃₀O₂ Ber. C 76,64 H 11,35%
Gef. ,, 76,78 ,, 11,45%

Ozonisation des Methylesters C₁₈H₃₀O₂ (VIIa).

Die Ozonisation wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Aus den neutralen Anteilen konnte ein Keton in Form eines Semicarbazons vom Smp. 182—183° isoliert werden, über welches später eingehender berichtet werden soll.

Aus dem sauren Anteil konnten Krystalle vom Smp. 185—186° isoliert werden, die mit Bernsteinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

4,030 mg Subst. gaben 6,10 mg CO₂ und 1,89 mg H₂O

C₄H₈O₄ Ber. C 40,66 H 5,13%
Gef. ,, 40,31 ,, 5,25%

Dehydrierung des Lactons (V).

1 g Lacton wurden mit 2 g Selen im Einschlussrohr 40 Stunden auf 350—360° erhitzt. Nach der Aufarbeitung konnte das 1,2,5-Trimethyl-naphtalin in Form seines Pikrats und Styphnats isoliert werden.

Untersuchung der neutralen Mutterlaugen der Ozonisation des Ambreins.

Die öligen Mutterlaugen des Lactons V wurden im Hochvakuum destilliert. Es wurden folgende 3 Fraktionen isoliert:

Frakt. 1	Sdp. _{0,4mm}	110—130°	26 g
2	Sdp. _{0,3mm}	150—200°	15 g
3	Rückstand		ca. 25 g

Durch Umkrystallisation aus Petroläther konnten aus der Fraktion 2 ca. 3 g des Lactons C₁₇H₂₈O₂ (V) abgetrennt werden. Die Fraktion 1 wurde mit dem *Girard*-Reagens T in ketonische (13 g) und nichtketonische (12 g) Anteile getrennt. Die Ketonfraktion wurde nochmals sorgfältig destilliert und 10 g eines bei 110—112° (0,3 mm) siedenden Anteils abgetrennt. Durch Umsetzung mit Semicarbazid und Phenyl-semicarbazid wurden daraus die Derivate des in reiner Form nicht isolierten Diketons C₁₂H₂₀O₂ (IX) erhalten.

Di-semicarbazon (X). Aus Methanol Smp. 213°.

3,257 mg Subst. gaben 6,46 mg CO₂ und 2,43 mg H₂O

1,783 mg Subst. gaben 0,442 cm³ N₂ (20°, 717 mm)

C₁₄H₂₆O₂N₆ Ber. C 54,16 H 8,45 N 27,09%
Gef. ,, 54,09 ,, 8,35 ,, 27,25%

Di-phenyl-semicarbazon (XI). Smp. 210° aus Methanol.

3,651 mg Subst.	gaben 9,03 mg CO ₂ und 2,43 mg H ₂ O	
3,235 mg Subst.	gaben 0,521 cm ³ N ₂ (20°, 730 mm)	
C ₂₆ H ₃₄ O ₂ N ₆	Ber. C 67,50	H 7,41 N 18,16%
	Gef. ,, 67,45	,, 7,45 ,, 18,02%

Cyclisierung des Diketons (IX) zum Oxy-keton (XII).

800 mg des oben gewonnenen Destillats wurden mit 40 cm³ einer 0,4-proz. Natrium-äthylat-Lösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einer Stunde säuerte man die dunkelgelb gefärbte Lösung mit verdünnter Essigsäure an und arbeitete wie üblich auf. Durch Krystallisation aus Essigester erhielt man das gegen Tetranitromethan gesättigte und bei 162° schmelzende Oxy-keton (XII).

3,688 mg Subst.	gaben 9,856 mg CO ₂ und 3,304 mg H ₂ O	
C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Ber. C 73,42	H 10,24%
	Gef. ,, 72,93	,, 10,02%

Phenyl-semicarbazon (XIII). Aus Methanol Smp. 200°.

3,746 mg Subst.	gaben 9,542 mg CO ₂ und 2,791 mg H ₂ O	
2,696 mg Subst.	gaben 0,307 cm ³ N ₂ (17°, 721 mm)	
C ₁₉ H ₂₇ O ₂ N ₃	Ber. C 69,28	H 8,26 N 12,76%
	Gef. ,, 69,46	,, 8,34 ,, 12,71%

α,β -ungesättigtes Keton C₁₂H₁₈O (XV).

Das Oxy-keton (XII) wurde mit Phenyl-semicarbazid in mit einigen Tropfen Eisessig angesäuerter methanolischer Lösung umgesetzt. Man erhielt aus Methanol ein bei 195° schmelzendes Phenyl-semicarbazon (XIV).

3,630 mg Subst.	gaben 9,766 mg CO ₂ und 2,628 mg H ₂ O	
C ₁₉ H ₂₅ ON ₃	Ber. C 73,27	H 8,09%
	Gef. ,, 73,37	,, 8,10%

Die Spaltung des Präparats XIV mit Oxalsäure lieferte das Keton XV. Analysiert wurde eine bei 130° (11 mm) siedende Mittelfraktion.

3,809 mg Subst.	gaben 11,258 mg CO ₂ und 3,531 mg H ₂ O	
C ₁₂ H ₁₈ O	Ber. C 80,85	H 10,18%
	Gef. ,, 80,66	,, 10,37%

Gesättigter Dihydro-alkohol (XVI).

70 mg des Ketons (XV) wurden in 4 cm³ Eisessig mit 25 mg PtO₂ katalytisch hydriert. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff stand die Hydrierung still. Der gegen Tetranitromethan gesättigte Alkohol XVI konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden und wurde in das Allophanat (XVII) übergeführt. Smp. 230—232° aus Methanol.

3,703 mg Subst.	gaben 8,54 mg CO ₂ und 2,978 mg H ₂ O	
C ₁₄ H ₂₄ O ₃ N ₂	Ber. C 62,66	H 9,02%
	Gef. ,, 62,94	,, 8,99%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

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