

8. Veilchenriechstoffe.

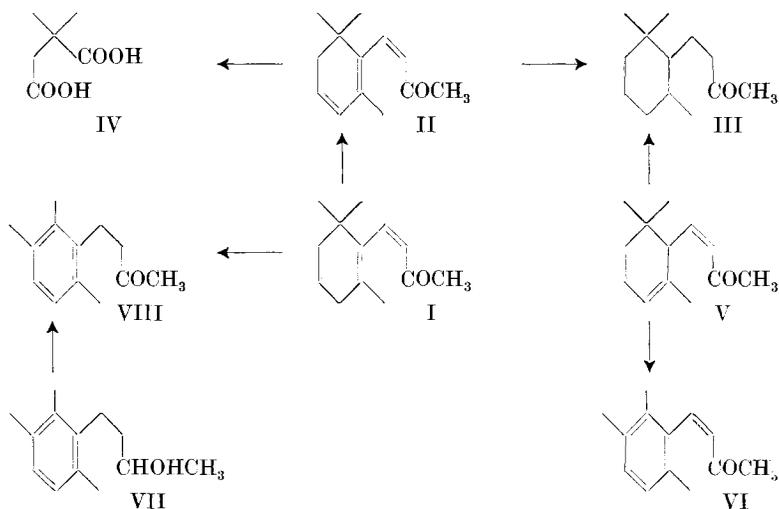
29. Mitteilung¹⁾.

Über die Dehydrierung von β - und α -Jonon²⁾

von G. Büchi, K. Seitz und O. Jeger.

(I. XII. 48.)

Dehydrierungen in der Jonon-Reihe wurden bisher hauptsächlich mit der Absicht durchgeführt, zu dem Dehydro- β -jonon (II) zu gelangen, welches als Ausgangsmaterial für die Synthese von Vitamin A₂ von Interesse ist³⁾. Wir haben die Dehydrierung des α - und β -Jonons von einem andern Gesichtspunkt aus untersucht. Durch Arbeiten aus unserem Laboratorium wurde gezeigt, dass im Harn trächtiger Stuten neben mehreren Derivaten des cis-Tetrahydrojonans die aromatischen Verbindungen VI und VII vorkommen, deren Gerüst sich durch Aromatisierung des Cyclohexan-Ringes im Tetrahydrojonan-Gerüst unter Wanderung der einen der beiden geminalen Methyl-Gruppen ableiten lässt⁴⁾. Es war interessant zu prüfen, ob eine solche Reaktion in vitro stattfindet.



¹⁾ 28. Mitt. Helv. **31**, 2135 (1948).

²⁾ Über hier mitgeteilte Reaktionen berichtete schon Prof. V. Prelog in seinem Vortrag vor der Schweiz. Chem. Ges. am 4. Sept. 1948, sowie in Helv. **31**, 1799 (1948).

³⁾ H. B. Henbest, Nature **161**, 481 (1948).

⁴⁾ V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, Helv. **30**, 113 (1947); V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider, Helv. **31**, 1799 (1948).

Durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf das β -Jonon (I) erhält man ein empfindliches Bromierungsprodukt, welches durch Behandlung mit verschiedenen Bromwasserstoff abspaltenden Reagenzien, wie inzwischen auch von *H. B. Henbest* mitgeteilt wurde¹⁾, das Dehydro- β -jonon (II) liefert. Wir haben das Dehydro- β -jonon durch Behandlung des erwähnten Bromierungsproduktes mit Silberoxyd in Benzol, sowie mit Dimethylanilin bei etwa 80° erhalten. Die Eigenschaften des so gewonnenen Produktes stimmen mit denjenigen von *H. B. Henbest* für das Dehydro- β -jonon angegebenen befriedigend überein. Da bei der Bromwasserstoffabspaltung eine Umlagerung nicht a priori ausgeschlossen war, haben wir die Konstitution des Dehydro- β -jonons durch Überführung in Tetrahydro-jonon (III), sowie durch Abbau mit Ozon, welcher die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (IV) lieferte, bewiesen. Das U.V.-Absorptionsspektrum des Semicarbazons und des Phenyl-semicarbazons des Dehydro- β -jonons sind mit den Absorptionsspektren der entsprechenden Derivate des β -Jonons (I) in den Fig. 1 und 2 zum Vergleich zusammengestellt²⁾.

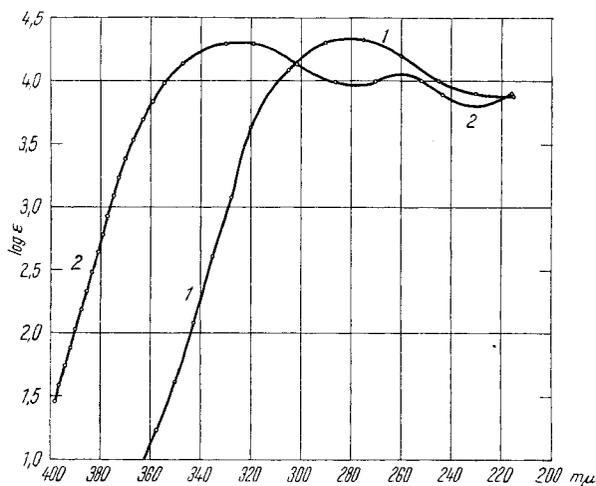


Fig. 1.

Kurve 1. β -Jonon-semicarbazon.Kurve 2. Dehydro- β -jonon-semicarbazon

Das U.V.-Absorptionsspektrum des freien Dehydro- β -jonons zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 343 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,65$ und eine Endabsorption bei 223 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,75$ ²⁾. Es muss jedoch dabei berücksichtigt werden, dass das sehr empfindliche ungesättigte Keton

¹⁾ *H. B. Henbest*, Nature **161**, 481 (1948).

²⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten U. V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

bei der Regenerierung aus dem Phenyl-semicarbazon vielleicht schon teilweise verändert wurde.

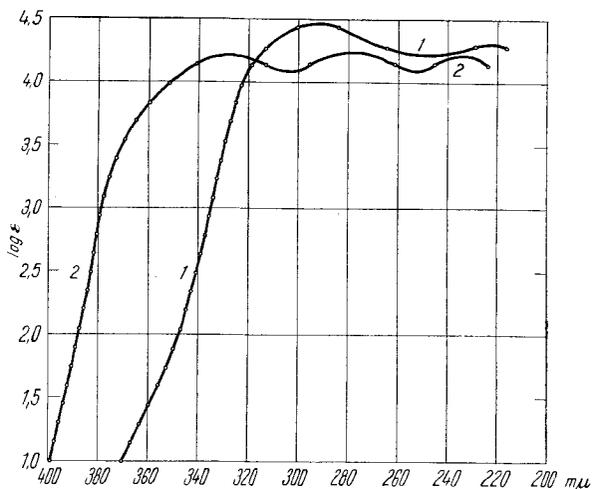


Fig. 2.

Kurve 1. β -Jonon-phenyl-semicarbazon.

Kurve 2. Dehydro- β -jonon-phenyl-semicarbazon.

Wenn man das Bromierungsprodukt des β -Jonons mit siedendem Dimethylanilin behandelt, so erhält man nicht mehr das Dehydro- β -jonon, sondern ein kompliziertes Reaktionsgemisch, aus dem sich über das kristalline Phenyl-semicarbazon das 1-(2',3',6'-Trimethylphenyl)-butanon-(3) (VIII) isolieren lässt. Diese letztere Verbindung wurde früher durch Oxydation eines aus dem Harn trächtiger Stuten isolierten Alkohols $C_{13}H_{20}O$ (VII) erhalten und auch synthetisch hergestellt¹⁾. Das aus dem β -Jonon erhaltene Präparat war in allen seinen Eigenschaften mit der früher beschriebenen Verbindung identisch. Die Schmelzpunkte der Phenyl-semicarbazone und der Semicarbazone waren gleich und die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate gaben bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Absorptionsspektren der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen waren gleichfalls mit den früher mitgeteilten praktisch identisch.

Das auf analoge Weise durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf das α -Jonon (V) gewonnene Bromierungsprodukt gab mit Silberoxyd in Benzol-Lösung bei Zimmertemperatur ein Reaktionsgemisch, welches mit Phenyl-semicarbazid umgesetzt wurde. Aus dem Gemisch der Phenyl-semicarbazone liess sich durch chromatogra-

¹⁾ V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, *Helv.* **30**, 113 (1947); V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider, *Helv.* **31**, 1799 (1948).

phische Analyse das Derivat des (2,3,6-Trimethyl-benzal)-acetons (VI) isolieren. Der Vergleich der Eigenschaften (Schmelzpunkt, Mischprobe und Absorptionsspektrum im U.V.¹⁾) mit denen der früher aus dem Harn trächtiger Stuten isolierten bzw. synthetisch hergestellten Verbindung, zeigte auch hier die völlige Identität beider Präparate.

Das Jonon-Gerüst kann demnach unter milden Bedingungen in das 2,3,6-Trimethyl-1-butyl-benzol-Gerüst übergeführt werden, wodurch die Annahme, dass sich die aus Harn isolierten aromatischen Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen aus den Jonon-Derivaten bilden können, eine weitere Stütze erhält.

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

Experimenteller Teil^{2) 3)}.

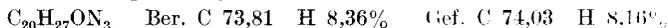
A. Umsetzungen des α -Jonons (V).

Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf α -Jonon.

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 30,0 g α -Jonon (0,156 Mol) und 200 cm³ absoluter Tetrachlorkohlenstoff vermischt. Nach Zugabe von 5 g Bariumcarbonat und 5 g wasserfreiem Calciumsulfat wurden bei 45° im Laufe einer halben Stunde 33,4 g N-Bromsuccinimid (0,188 Mol) portionenweise eingetragen. Nachher erwärmte man für 20 Minuten unter kräftigem Rühren auf 70°, filtrierte nach dem Erkalten die anorganischen Zusätze ab und dampfte den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum unter Stickstoff bei Zimmertemperatur ab. Das Bromierungsprodukt, ein hellgelbes Öl, ist sehr unbeständig und wurde deshalb ohne weitere Reinigung direkt für die nächste Umsetzung verwendet.

Abspaltung von Bromwasserstoff.

Das obige Bromierungsprodukt wurde in 200 cm³ thiophenfreiem Benzol gelöst, mit Eiswasser gekühlt und in kleinen Portionen mit Silberoxyd versetzt, das man aus 50 g Silbernitrat frisch herstellte und im Vakuum gut trocknete. Die Mischung wurde über Nacht bei 20° geschüttelt, darauf die unlöslichen Silbersalze abfiltriert und die Lösung in üblicher Weise aufgearbeitet. Das honiggelbe Reaktionsprodukt destillierte man aus einem *Hickman*-Kolben im Hochvakuum bei 0,05 mm. Von 85–105° gingen 16,8 g gelbes Öl über (57% der Theorie), das eine ganz schwache *Beilstein*-Probe und eine dunkelbraune Farbreaktion mit Tetranitromethan zeigte. Zur weitem Reinigung stellte man aus 25 g Rohprodukt das Phenyl-semicarbazon her. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol erhielt man 19 g Phenyl-semicarbazon des α -Jonons (44% der Theorie) vom Smp. 175°, das mit dem Derivat aus reinem α -Jonon gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gab.



Die Mutterlaugen dieser Krystallisation wurden in Wasser gegossen und ausgeäthert. Man erhielt 24 g Derivat, das in Petroläther-Benzol-Mischung (2:1) gelöst und zur weitem Reinigung über eine Säule aus 700 g mit Morin behandeltem Aluminiumoxyd⁴⁾ (Akt. II) chromatographiert wurde.

¹⁾ Vgl. Fig. 1, Kurve 3 in *Helv.* **31**, 1801 (1948).

²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Mitbearbeitet von *R. Fischer*, *O. Sturzenegger* und *M. Zimmermann*, Diplomarbeiten ETH. W. S. 1947—48 und von *P. Graf*.

⁴⁾ *H. Brockmann* und *F. Volpers*, *B.* **80**, 77 (1947).

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1–8	Petroläther-Benzol (2:1)	500 mg Öl
9–44	Benzol	14 g α -Jonon-phenyl-semicarbazon, Smp. 165–170°
45–55	Benzol-Äther (1:1)	4,1 g Krystalle, Smp. 191–200°
56–68	Äther	3,5 g nicht krystallisierendes Öl

Die Zonen waren im Licht einer U.V.-Lampe sehr gut sichtbar. Bei einem zweiten Versuch konnte eine ebenso scharfe Trennung des Gemisches mit nur 6 Fraktionen erreicht werden.

Die vereinigten Fraktionen 45–55 wurden aus Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 203–204° umkrystallisiert. Das Präparat weist mit Tetranitromethan eine dunkelbraune Farbreaktion auf und gibt bei der Mischprobe mit α -Jonon-phenyl-semicarbazon eine Schmelzpunktserniedrigung von 20–30°. Dem Licht ausgesetzt, färbt es sich innerhalb weniger Stunden citronengelb, ohne dass dabei der Schmelzpunkt sinkt. Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei 100° während 10 Stunden getrocknet.

3,704 mg Subst. gaben 10,142 mg CO₂ und 2,378 mg H₂O

C₂₀H₂₃ON₃ Ber. C 74,73 H 7,21% Gef. C 74,73 H 7,18%

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem synthetisch hergestellten Präparat¹⁾ liegt das [2,3,6-Trimethyl-benzal]-aceton (VI) vor.

B. Umsetzungen des β -Jonons (I).

Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf β -Jonon.

Gearbeitet wurde nach der gleichen Vorschrift wie für α -Jonon angegeben. In einem Ansatz wurden 19,2 g über das Semicarbazon gereinigtes β -Jonon (0,1 Mol) in 150 cm³ absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 5 g trockenem Bariumcarbonat und 10 g wasserfreiem Calciumsulfat versetzt und im Laufe einer Stunde bei 40° mit 17,8 g (0,1 Mol) im Hochvakuum getrocknetem N-Bromsuccinimid zur Umsetzung gebracht. Darnach erwärmte man auf 70° und rührte kräftig während 90 Minuten. Nach der Aufarbeitung erhielt man durchschnittlich 25 g einer hellbraunen Bromverbindung, die in rohem Zustand für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde.

Abspaltung von Bromwasserstoff mit Silberoxyd.

25 g Substanz, gelöst in 200 cm³ thiophenfreiem Benzol, wurden mit Silberoxyd, welches aus 20 g Silbernitrat frisch hergestellt und getrocknet wurde, bei Zimmertemperatur geschüttelt. Beim Eintragen des Silberoxydes musste mit Eiswasser gekühlt werden, um eine teilweise Verharzung des Produktes zu vermeiden. Nach der Aufarbeitung wurde der dunkelgelbe Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das im *Hickman*-Kolben von 73–87° (0,15 mm) übergehende gelbe Öl wog 11 g. Es war nach der *Beilstein*-Probe noch schwach bromhaltig. Zur Abtrennung des darin noch enthaltenen β -Jonons wurde das Reaktionsprodukt über das Phenyl-semicarbazon gereinigt. Man erhielt dabei eine schwerlösliche Fraktion, die aus Methanol in Nadeln vom Smp. 148° krystallisiert. Mit dem bei 160° schmelzenden Derivat des β -Jonons gemischt, gab das Präparat eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde eine Probe bei 80° im Hochvakuum während 14 Stunden getrocknet.

3,974; 3,790 mg Subst. gaben 10,822; 10,299 mg CO₂ und 2,770; 2,639 mg H₂O

C₂₀H₂₃ON₃ Ber. C 74,27 H 7,79%

Gef. „ 74,32; 74,16 „ 7,80; 7,79%

¹⁾ V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, *Helv.* **30**, 113 (1947).

Es liegt Dehydro- β -jonon-phenyl-semicarbazon vor, das mit Tetrantromethan eine starke braune Farbreaktion gibt und sich beim Aufbewahren am Licht bald gelb färbt.

Zur Darstellung von reinem Dehydro- β -jonon (II) wurde das Phenyl-semicarbazon vom Smp. 148^o mit der fünffachen Gewichtsmenge Phtalsäureanhydrid durch Destillation mit Wasserdampf zersetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein gelbes Öl, das im Kragenkolben bei 123^o (10 mm) bzw. 71^o (0,1 mm) siedete.

3,538; 3,864 mg Subst. gaben 10,620; 11,602 mg CO₂ und 3,058; 3,297 mg H₂O

C₁₃H₁₈O Ber. C 82,06 H 9,54%
Gef. „ 81,91; 81,94 „ 9,68; 9,55%

4,932 mg Substanz verbrauchten bei der Mikrohydrierung mit Platinkatalysator in Eisessiglösung 2,329 cm³ H₂ (0^o, 760 mm)

Gefunden: Doppelbindungszahl 4,01

$d_4^{21} = 0,9743$ $n_D^{21} = 1,5389$

Mol.-Refraktion C₁₃H₁₈O Ber. 58,64 Gef. 61,2

Dehydro- β -jonon-semicarbazon krystallisiert aus Methanol-Wasser in Nadeln vom Smp. 144^o. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 48 Stunden bei 80^o getrocknet, wobei es sich ohne Änderung des Schmelzpunktes gelb färbte.

3,724 mg Subst. gaben 9,279 mg CO₂ und 2,873 mg H₂O

C₁₄H₂₁ON₃ Ber. C 67,98 H 8,56% Gef. C 68,00 H 8,63%

Bei weiterer Krystallisation der Mutterlaugen von der Gewinnung des Dehydro- β -jonon-phenyl-semicarbazons konnte eine bei 160—162^o schmelzende Substanz isoliert werden, die mit dem Phenyl-semicarbazon des β -Jonons identisch war.

C₂₀H₂₇ON₃ Ber. C 73,81 H 8,36% Gef. C 73,69 H 8,30%

Das freie Keton wurde mit Phtalsäureanhydrid durch Destillation mit Wasserdampf regeneriert, Sdp. 123^o (13 mm).

C₁₃H₂₀O Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 81,07 H 10,29%

Hydrierung des Dehydro- β -jonons (II) zum Tetrahydro-jonon (III).

200 mg über das Phenyl-semicarbazon gereinigtes Dehydro- β -jonon wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 50 mg vorhydriertem Platin-Katalysator bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 15 Minuten waren 88 cm³ Wasserstoff (theor. 94 cm³) verbraucht, wonach die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand kam. Es wurde nun vom Katalysator abfiltriert und die Eisessiglösung mit 120 mg Chromtrioxyd bei 20^o versetzt. Nach 10 Stunden wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und das farblose, ölige Reaktionsprodukt mit Semicarbazid-acetat-Lösung versetzt. Man erhielt so 180 mg rohes, bei 174—176^o schmelzendes Semicarbazon. Eine einmal aus Methanol umkrystallisierte Probe davon schmolz bei 177—178^o und gab bei der Mischprobe mit dem Semicarbazon von Tetrahydro-jonon vom Smp. 176—177^o¹⁾ (hergestellt aus α -Jonon) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Ozonisation von Dehydro- β -jonon zur as. Dimethyl-bernsteinsäure (IV).

2,0 g über das Phenyl-semicarbazon gereinigte Substanz löste man in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und leitete durch die Lösung bei 0^o während 5 Stunden einen Ozonstrom. Nach Zugabe von 30 cm³ Eisessig wurde die Lösung auf Zimmertemperatur erwärmt und weitere 2½ Stunden ozonisiert, bis der Tetrachlorkohlenstoff ausgeblasen war. Zur Nachoxydation versetzte man die Lösung mit 2 cm³ 0,2-n. Schwefelsäure und 1,5 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung. Nach 10-stündigem Schütteln bei 20^o wurde das Gemisch in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und aus der Lösung die sauren Oxydationsprodukte mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgezogen und

¹⁾ Das Vergleichspräparat von Tetrahydro-jonon-semicarbazon verdanken wir Herrn Dr. C. F. Seidel.

in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Methanol-Wasser erhielt man Nadeln, die bei 139—140° schmolzen und nach der Mischprobe mit synthetischer *as.* Dimethyl-bernsteinsäure vom Smp. 139,5—141° identisch waren. Aubeute 30% der Theorie.

Herstellung des Dehydro- β -jonons durch Einwirkung von Dimethylanilin auf die Bromierungsprodukte des β -Jonons.

Das Bromierungsprodukt aus einem Ansatz von 19,2 g β -Jonon (0,1 Mol) wurde mit 40 g frisch destilliertem Dimethylanilin versetzt, das Gemisch im Wasserstrahlvakuum bei 90° während 10 Stunden gelassen und darnach in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde erschöpfend mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und der Äther abgedampft. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasserdampf abdestilliert und nach der Aufarbeitung im Hochvakuum aus einem *Hickman*-Kolben destilliert. Man erhielt so 10 g einer bei 72—74° (0,05 mm) siedenden Fraktion, die noch eine sehr schwache *Beilstein*-Probe zeigte. Zur weitem Reinigung wurde daraus das Phenyl-semicarbazon hergestellt, das nach dreimaligem Umlösen aus Methanol bei 147° schmolz und nach der Mischprobe mit dem oben beschriebenen Präparat von Dehydro- β -jonon-phenyl-semicarbazon vom Smp. 148° identisch war. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 36 Stunden bei 80° getrocknet.

3,817 mg Subst. gaben 10,398 mg CO₂ und 2,656 mg H₂O
 C₂₀H₂₅ON₃ Ber. C 74,27 H 7,79% Gef. C 74,34 H 7,79%

1-(2', 3', 6'-Trimethyl-phenyl)-butanon-(3) (VIII).

Das nach der oben angegebenen Vorschrift hergestellte Bromierungsprodukt aus 14,8 g β -Jonon kochte man unter Stickstoff während 20 Minuten mit 19 g Dimethylanilin. Nach der Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt aus einem *Hickman*-Kolben im Hochvakuum destilliert, wobei 6,4 g eines leicht rötlichen Öles zwischen 60 und 83° (0,1 mm) übergangen. Das Destillat wurde nun mit methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung versetzt und das sich rasch ausscheidende Semicarbazon dreimal aus Methanol umkrystallisiert, wobei man 1,1 g Substanz vom Smp. 170° erhielt. Das Analysenpräparat, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Umlösen auf 174° gestiegen war, wurde im Hochvakuum über Nacht bei 80° getrocknet.

3,532 mg Subst. gaben 8,840 mg CO₂ und 2,749 mg H₂O
 C₁₄H₂₁ON₃ Ber. C 67,98 H 8,56% Gef. C 68,31 H 8,71%

Nach der Mischprobe liegt das Semicarbazon von 1-(2', 3', 6'-Trimethyl-phenyl)-butanon-(3) (VIII) vor¹⁾; für das früher beschriebene synthetische Präparat haben wir nun gleichfalls den Smp. von 174—175° beobachtet.

Spaltung des Semicarbazons. 2,3 g Substanz wurden mit 7,5 g Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom gespalten und das so gewonnene Keton (1,05 g) in einem Kragenkolben destilliert. Sdp. 159—162° (11 mm).

3,460 mg Subst. gaben 10,391 mg CO₂ und 2,972 mg H₂O
 C₁₃H₁₈O Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,94 H 9,61%
 $d_4^{23,5} = 0,9911$ $n_D^{23,5} = 1,5220$
 Mol. Refr. Ber. 58,64 Gef. 58,5

Es liegt die Verbindung VIII vor.

Phenyl-semicarbazon. Aus Methanol Krystalle vom Smp. 165—166°, die nach der Mischprobe mit dem Phenyl-semicarbazon des synthetisch hergestellten 1-(2', 3', 6'-Trimethyl-phenyl)-butanons-(3) identisch sind. Das Analysenpräparat trocknete man im Hochvakuum 18 Stunden bei 100°.

3,614 mg Subst. gaben 9,821 mg CO₂ und 2,486 mg H₂O
 C₂₀H₂₅ON₃ Ber. C 74,27 H 7,73% Gef. C 74,16 H 7,70%

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

¹⁾ *V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, Helv. 30, 113 (1947).*

Zusammenfassung.

Bei der Umsetzung des β -Jonons (I) mit N-Bromsuccinimid und nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen das Dehydro- β -jonon (II) und das 1-(2',3',6'-Trimethyl-phenyl)-butanon-(3) (VIII). Bei der analogen Reaktion des α -Jonons (V) wurde das (2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton (VI) isoliert.

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

9. Zur Kenntnis der Triterpene.

137. Mitteilung¹⁾

Über eine Partialsynthese des Ambratriens

von O. Dürst, O. Jeger und L. Ruzicka.

(1. XII. 48.)

Nachfolgend beschreiben wir eine Partialsynthese des Kohlenwasserstoffs Ambratrien (IX)²⁾³⁾⁴⁾, der aus Ambreïn (I) durch Wasserabspaltung zugänglich ist und das unveränderte Kohlenstoffgerüst dieses Triterpens besitzt. Als Ausgangsmaterialien zur Partialsynthese von IX wurden in dieser Arbeit die bekannten Abbau-produkte des Ambreïns, das C₁₇-Lacton II und das Dihydro- γ -jonon (III) verwendet.

Beim Kochen des Lactons II mit alkoholischer Schwefelsäure entsteht ein ungesättigter Ester²⁾, welchem von den beiden in Betracht kommenden Formeln V und IV wahrscheinlich die letztere zukommt. Durch Reduktion der Estergruppe von IV mit Lithiumaluminiumhydrid⁵⁾ erhielten wir den entsprechenden ungesättigten Alkohol VI und durch dessen Umsetzung mit Phosphortribromid-Pyridin das Bromid VII. Die aus diesem Bromid mit Magnesium hergestellte Grignard'sche Verbindung reagierte glatt mit Dihydro- γ -jonon (III), wobei ein nicht in reiner Form isolierter, mit dem Ambreïn isomerer Alkohol VIII entstand. Die Hydroxylgruppe von

¹⁾ 136. Mitt. Helv. **31**, 1868 (1948).

²⁾ L. Ruzicka und F. Lardon, Helv. **29**, 912 (1946).

³⁾ E. Lederer, F. Marx, D. Mercier und G. Pérot, Helv. **29**, 1354 (1946).

⁴⁾ In einer später folgenden Abhandlung wird gezeigt, dass sich die Doppelbindung des Ringes B tatsächlich in der angegebenen Lage befindet.

⁵⁾ R. F. Nystrom und W. G. Brown, Am. Soc. **69**, 1197 (1947); A. E. Finholt, A. C. Bond jun. und H. J. Schlesinger, Am. Soc. **69**, 1199 (1947).