

## 167. Über die flüchtigen Bestandteile des grauen Ambra.

2. Mitteilung<sup>1)</sup>Über ein Oxyd  $C_{13}H_{22}O$ , einen Oxyaldehyd  $C_{17}H_{30}O_2$   
und ein Keton  $C_{13}H_{20}O$ 

von L. Ruzicka und C. F. Seidel.

(16. VI. 50.)

A. Oxyd  $C_{13}H_{22}O$ .

Isolierung. In der 1. Mitteilung wurde über die Isolierung des Dihydro- $\gamma$ -jonons aus dem grauen Ambra berichtet. Nach der Abtrennung der ketonischen Anteile mit Hilfe von Girard-Reagens T wurden die nicht in Reaktion getretenen flüchtigen Ambra Bestandteile einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die unter  $70^\circ$  (10 mm) und über  $90^\circ$  (0,1 mm) siedenden Fraktionen bestanden hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, die dazwischen liegenden Fraktionen, deren Menge ungefähr 4% der flüchtigen Produkte beträgt, aus einem Gemisch von Oxyden<sup>2)</sup>. Die Hauptmenge dieser Oxyde siedet bei  $100\text{--}105^\circ$  (10 mm), ist linksdrehend und besitzt die Zusammensetzung  $C_{13}H_{22}O$ . Ausser dieser Fraktion wurden noch 2 höher siedende Fraktionen vom Sdp.  $115\text{--}130^\circ$  (10 mm) und  $130\text{--}140^\circ$  (10 mm) untersucht, welche ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{13}H_{22}O$  besaßen. Die letztere Fraktion zeigte einen geringen Gehalt an aktivem Wasserstoff. Die Oxydfractionen sind ungesättigt gegenüber Tetranitromethan. Bei der Hydrierung einer bei  $120\text{--}130^\circ$  (10 mm) siedenden Fraktion in Eisessiglösung wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Vom hydrierten Öl bildete nur ein geringer Teil eine feste Additions-Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure; die Hauptmenge reagierte nicht. Von diesem letzteren Anteil wurde ein IR.-Spektrum aufgenommen, das in Fig. 1 abgebildet ist. Dieses zeigt bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande, die auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe hindeutet.

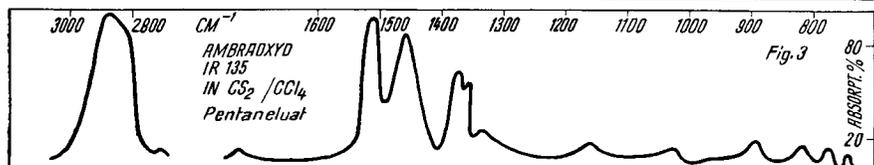
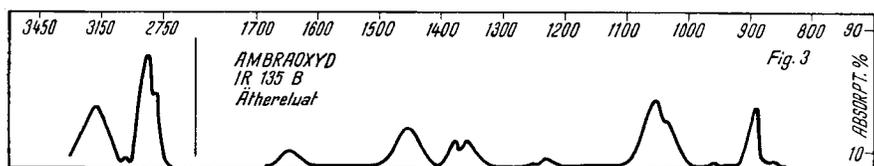
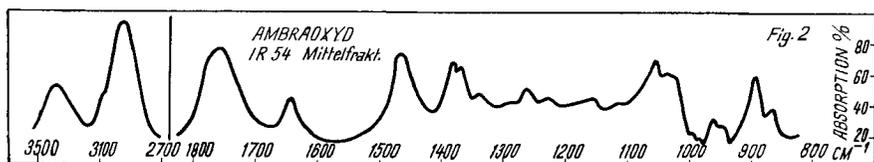


1) 1. Mitt. L. Ruzicka, C. F. Seidel & M. Pfeiffer †, Helv. 31, 827 (1948).

2) Eine bei  $118\text{--}119^\circ$  (10 mm) siedende Fraktion der flüchtigen Produkte zeigte nach der Zerewitinoff-Methode keinen aktiven Wasserstoff (siehe 1. Mitt., Seite 829).

Das Oxyd besitzt einen intensiven Ambrageruch, der am stärksten bei der Fraktion vom Sdp. 100—105° (12 mm) hervortritt.

Figur 2 zeigt das IR.-Spektrum einer Oxydfraktion vom Sdp. 110—120° (12 mm) von der im Abschnitt C beschriebenen Aufarbeitung einer weiteren Menge Ambra. In diesem Spektrum treten die charakteristischen Banden der  $>C = CH_2$ -Gruppe (890 und 1640  $cm^{-1}$ ) sowie die Banden der geminalen Methylgruppe (1364 und 1385  $cm^{-1}$ ) auf. Weiter ist eine, wohl auf geringe Mengen saure Verunreinigungen zurückzuführende Bande bei 1752  $cm^{-1}$  sichtbar. Durch chromatographische Trennung liessen sich aus diesem Oxyd 2 Fraktionen abtrennen (ein Pentan- und ein Äthereluat), die sich deutlich im Geruch unterschieden. Die Verschiedenheit der beiden Fraktionen geht weiter aus deren IR.-Spektren hervor (vgl. Fig. 3).



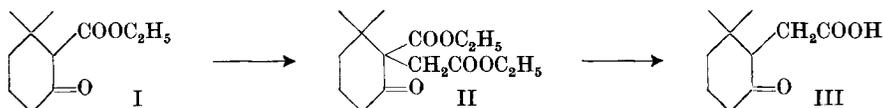
Das Spektrum des Äthereluats weist die charakteristischen Frequenzen für die Methylenbande (890 und 1640  $cm^{-1}$ ) und für die Hydroxylgruppe (3150  $cm^{-1}$ ) auf. Im Spektrum des Pentaneluats ist die Methylenbande nur schwach angedeutet, während die Bande für die Hydroxylgruppe fehlt.

Oxydativer Abbau mit Kaliumpermanganat. Bei der Oxydation des Oxyds vom Sdp. 100—105° (10 mm) mit Kaliumpermanganat erhielten wir eine Ketosäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , die durch ein p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 192—193° charakterisiert wurde. Dieses Derivat war auf Grund der Mischprobe identisch mit dem bei 188—189° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon der durch Permanganatabbau von Dihydro- $\gamma$ -jonon erhaltenen Ketosäure  $C_{10}H_{16}O_3$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> O. Jeger & O. Dürst, unveröffentlichte Versuche.

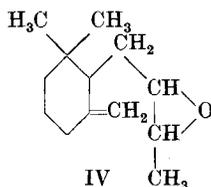
Deshalb nahmen wir an, dass unserer Abbausäure die Konstitution einer 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(2) zukomme. Die Richtigkeit dieser Hypothese wurde durch die Synthese der Keto-säure bestätigt.

Synthese der Ketosäure. Die Natriumverbindung von 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-äthylester-(2) (I)<sup>1)</sup> wurde mit Bromessigester, in Gegenwart von Diäthylcarbonat<sup>2)</sup>, zum Keto-di-carbonsäure-ester II kondensiert.



Durch saure Verseifung und Decarboxylierung (Ketonspaltung) entstand aus II in schlechter Ausbeute die gesuchte Ketosäure III. Sie schmolz bei 131—132° und lieferte ein p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 195—196°, das bei der Mischprobe mit dem oben beschriebenen Derivat der Ketosäure aus Ambra-Oxyd keine Erniedrigung des Schmelzpunktes aufwies.

Beim Abbau des Ambreins mit Ozon konnten *Jeger & Dürst*<sup>3)</sup> aus den sauren Ozonidspaltprodukten eine Ketosäure vom Smp. 131,5—133° isolieren. Sowohl die freie Säure als ihr p-Nitrophenylhydrazon zeigte bei der Mischprobe mit den synthetischen Präparaten keine Schmelzpunktserniedrigung. Als wahrscheinliche Konstitution desjenigen Oxyds, aus dem dieses Abbauprodukt entsteht, könnte man vielleicht Formel IV annehmen:



Diese Annahme wird gestützt durch eine im IR.-Spektrum (vgl. Fig. 2) vorhandene Bande bei 890 cm<sup>-1</sup>, die eine semicyclische Doppelbindung anzeigt.

### B. Oxyaldehyd C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (V).

Die ketonischen Anteile, die mit Hilfe von *Girard*-Reagens T aus der bei 90—110° (0,2 mm) siedenden Fraktion der flüchtigen Ambra-Bestandteile isoliert worden waren, kristallisierten teilweise.

<sup>1)</sup> Über die Darstellung dieses Ketoesters wird später in einer Abhandlung von *U. Steiner & B. Willhalm* berichtet.

<sup>2)</sup> *V. H. Wallingford, M. A. Thorpe & A. H. Homeyer*, *Am. Soc.* **64**, 580 (1942).

<sup>3)</sup> *O. Jeger & O. Dürst*, unveröffentlichte Versuche.



Bei der katalytischen Hydrierung geht das ungesättigte Oxyd unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in das gesättigte Oxyd  $C_{17}H_{30}O$  über, das bei  $83-84^{\circ}$  schmilzt und den gleichen Geruch aufweist, wie die ungesättigte Verbindung.

Die mit *Girard*-Reagens nicht in Reaktion getretenen Anteile der bei  $90-110^{\circ}$  (0,2 mm) siedenden Ambra-Bestandteile bestehen vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen. Eine bei  $95-98^{\circ}$  (0,05 mm) siedende Fraktion war nach Chromatographierung an Aluminiumoxyd gesättigt gegen Tetranitromethan und lieferte Analysenwerte, die annähernd auf die Formel  $C_{21}H_{44}$  stimmten.

### C. Keton $C_{13}H_{20}O$ .

Durch Hydrolyse der amorphen Anteile aus den Mutterlaugen des Dihydro- $\gamma$ -jonon-semicarbazons wurde noch ein zweites Keton gewonnen, das einen starken Geruch aufweist, der jedoch verschieden ist von demjenigen des Dihydro- $\gamma$ -jonons. Zur Isolierung dieser Verbindung wurden die ketonischen Teile mit *Girard*-Reagens T behandelt und, nach Entfernung einer geringen Menge nicht reagierender Anteile, die *Girard*-Verbindung bei verschiedenen pH gespalten. Es wurde so in schwach essigsaurer Lösung (pH ca. 5) zuerst nur das Dihydro- $\gamma$ -jonon abgeschieden und hierauf, nach stärkerem Ansäuern bis zur kongosauen Reaktion, das zweite Keton in Freiheit gesetzt<sup>1)</sup>. Letzteres hatte die Zusammensetzung  $C_{13}H_{20}O$ , lieferte ein kristallisiertes Semicarbazon vom Smp.  $157-158^{\circ}$  und nahm bei der Hydrierung 2 Mol Wasserstoff auf. Die UV.-Absorptionskurve in Figur 5 zeigt das für die aliphatische  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Keton-Gruppierung charakteristische Maximum bei  $229\text{ m}\mu$  und eine geringfügige Inflexion bei  $290\text{ m}\mu$ .



Im IR.-Spektrum (vgl. Fig. 4) treten neben den Banden der  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Keton-Gruppierung ( $1690$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) noch die charakteristischen Banden für die  $>C=CH_2$ -Gruppe und das Doublet der geminalen Methylgruppe auf ( $1360$  und  $1390\text{ cm}^{-1}$ ). Vielleicht liegt hier das  $\gamma$ -Jonon vor.

<sup>1)</sup> Aus einem Gemisch von Dihydro- $\alpha$ -jonon und  $\alpha$ -Jonon konnten nach der hier beschriebenen Methode die einzelnen Bestandteile praktisch quantitativ getrennt werden.

In Figur 5 zeigen wir die UV.-Absorptionskurven vom Keton  $C_{13}H_{20}O$  (Kurve 2) und dessen Semicarbazon (Kurve 3) sowie diejenige des Ambraoxyds (Kurve 1).

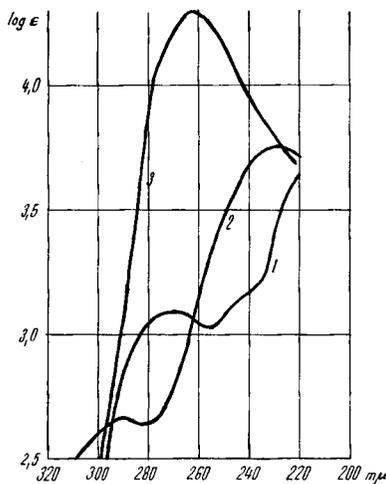


Fig. 5.

Kurve 1. Ambraoxyd, Sdp. 110—120° (12 mm).

Kurve 2. Ambraketon,  $C_{13}H_{20}O$ , Sdp. 114—117° (12 mm).

Kurve 3. Semicarbazon, Smp. 157—158° vom Keton  $C_{13}H_{20}O$ .

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

## Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

### A. Oxyd $C_{13}H_{22}O$ .

#### Isolierung.

4,5 kg Ambra wurden in analoger Weise aufgearbeitet, wie in der 1. Mitteilung für ein gleiches Quantum beschrieben wurde<sup>2)</sup>. Die Destillation der flüchtigen Bestandteile lieferte folgende Fraktionen:

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. 70—100° (10 mm) 0,2 g | 2. 100—115° 0,8 g         |
| 3. 115—135° 1,1 g        | 4. 90—100° (0,1 mm) 1,3 g |
| 5. 100—110° 8,2 g        |                           |

Durch zweimalige Behandlung der Fraktionen 1—3 (zusammen 2,1 g) mit *Girard*-Reagens T wurden 0,90 g ketonische und 1 g nichtketonische Anteile gewonnen. Letztere wurden zusammen mit den tiefsiedenden, nichtketonischen Teilen von der ersten Verarbeitung von 4,5 kg Ambra einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurden folgende Anteile analysiert, s. folgende Tabelle.

Die Fraktionen 1—5 gaben mit Tetranitromethan eine Braunfärbung, die Fraktion 6 eine Gelbfärbung. Die Fraktionen 2, 3 und 4 rochen stark nach Ambra.

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka, C. F. Seidel & M. Pfeiffer, Helv. 31, 827 (1948).*

Frakt.	Siedepunkt	g	% C	% H	$d_4^{22}$	$n_D^{22}$
1	55—70° (10 mm)	0,2	85,63	11,32		
2	70—100° (10 mm)	0,1	82,66	11,66		
3	100—115° (10 mm)	0,55	80,46	11,62	0,9306	1,4834
4	115—130° (10 mm)	0,2	80,72	11,50	0,9406	
5	80—90° (0,1 mm)	0,3	80,76	11,85	0,9046	
6	90—100° (0,1 mm)	0,35	83,96	13,99		

a) Von der Fraktion 3 der nichtketonischen Teile (Sdp. 100—115°, 10 mm) siedete die Hauptmenge bei nochmaliger Destillation bei 100—105° (10 mm).

$d_4^{12} = 0,9393$ ;  $n_D^{12} = 1,4884$ ;  $M_D$  Ber. für  $C_{13}H_{22}O|\bar{I}$  (Oxydsauerstoff) = 59,01; Gef. 59,70;  $[\alpha]_D = -2,4^\circ$  (in 12,6-proz. Chloroformlösung).

3,565; 3,854 mg Subst. gaben 10,474; 11,355 mg  $CO_2$  und 3,623; 3,948 mg  $H_2O$   
 $C_{13}H_{22}O$  Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,18; 80,40 H 11,37; 11,46%

Die Substanz gibt eine braune Fichtenspanreaktion. Nach Kochen in methanolischer Lösung mit Hydroxylamin oder mit Semicarbazidacetat wurden keine in Petroläther unlöslichen Anteile erhalten, und im Petrolätherauszug konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

b) Fraktion 5 vom Sdp. 80—90° (0,1 mm) wurde nochmals destilliert. Die bei 130—140° (10 mm) siedende Hauptmenge zeigt eine Braunfärbung mit Tetranitromethan.

$d_4^{15} = 0,9328$ ;  $n_D^{15} = 1,4860$ ;  $M_D$  Ber. für  $C_{13}H_{22}O|\bar{I}$  (Oxyd) = 59,01; Gef. 59,80;  $EM_D = +0,8$ ;  $[\alpha]_D = -10,1^\circ$  (ohne Lösungsmittel).

3,704 mg Subst. gaben 10,912 mg  $CO_2$  und 3,773 mg  $H_2O$

7,252 mg Subst. gaben 0,284 cm<sup>3</sup>  $CH_4$  (0°, 760 mm)

$C_{13}H_{22}O$  Ber. C 80,35 H 11,41 akt. H 0,52%  
 Gef. „ 80,40 „ 11,40 „ „ 0,18%

#### Katalytische Hydrierung des Oxyds aus Fraktion 4.

Das Oxyd von Fraktion 4 wurde nochmals destilliert und das bei 120—130° (12 mm) siedende Präparat katalytisch hydriert. In Essigesterlösung in Gegenwart von Platin-oxyd-Katalysator ging die Wasserstoffaufnahme nur sehr langsam vor sich. In Eisessiglösung wurde ungefähr 1 Mol Wasserstoff verbraucht. Das zurückgewonnene Öl gab noch eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. 0,12 g des hydrierten Öls wurden mit 8 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 1 g Kaliumferrocyanid<sup>1)</sup> in 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 14,5 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei sich ein geringer Niederschlag bildete, der bei längerem Schütteln nicht vermehrt wurde. Das ungelöste Öl wurde mit Pentan ausgezogen, der Niederschlag filtriert und mit Pentan gewaschen. Die mit Sodalösung und Wasser gewaschene Pentanlösung enthielt 0,10 g Öl, das bei der Destillation bei 110—120° (12 mm) überging. Beim Schütteln des Niederschlags mit Sodalösung erhielt man nur 5 mg Öl. Beide Anteile geben eine ungefähr gleich starke Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

#### Oxydation des Oxyds aus Fraktion 3 mit Kaliumpermanganat.

0,33 g Oxyd vom Sdp. 100—105° (10 mm) wurden mit 8,5 cm<sup>3</sup> 4-proz. wässrigem Kaliumpermanganat (entspr. 2 Atomen Sauerstoff) allmählich unter kräftigem Schütteln bei 0° versetzt. Das Oxydationsmittel wurde rasch verbraucht. Die dem dritten „O“ entsprechende Menge Permanganatlösung wurde auch bei Zimmertemperatur nur langsam entfärbt. Es wurde dann nochmals 1 cm<sup>3</sup> Permanganatlösung zugefügt und das Reaktionsprodukt nach mehrstündigem weiterem Schütteln unter Zusatz von verdünnter

<sup>1)</sup> *Bayer*, B. 35, 1201 (1902).

Schwefelsäure und Natriumhydrogensulfit aufgearbeitet. Die neutralen Teile (0,12 g) wurden durch viermaliges Ausziehen mit Äther und Waschen des Extraktes mit Soda-lösung gewonnen. Die Sodälösung wurde angesäuert und zusammen mit der ersten sauren Lösung erschöpfend extrahiert, wobei man 0,2 g saure Teile erhielt.

Neutrale Anteile. Der Siedepunkt der übergelassenen, 0,09 g liegt bei 100—105° (10 mm). Mit Tetranitromethan wird eine hellbraune Färbung erhalten. Der Geruch ist ähnlich dem des Ausgangsproduktes, aber weniger intensiv und etwas süßlicher.

$d_4^{15} = 0,9356$ ;  $n_D^{15} = 1,4888$ ;  $M_D$  Ber. für  $C_{13}H_{22}O$  | $\bar{I}$  (Oxyd) = 59,01; Gef. 59,82;  $[\alpha]_D = -3,2^\circ$  (in 12,3-proz. Chloroformlösung).

Saure Anteile. Der mit Diazomethan hergestellte Methylester wurde mit *Girard*-Reagens T umgesetzt, wobei man 90 mg nicht reagierender und 50 mg reagierender Substanz erhielt. Letztere wurde mit methanolischer Kalilauge verseift und die erhaltenen 30 mg Ketosäure mit 30 mg p-Nitrophenylhydrazin in schwach salzsaure methanolischer Lösung einige Stunden stehen gelassen. Nach dem Versetzen mit wenig Wasser bis zur Trübung bildeten sich zuerst dunkle, am Glas klebende Flocken. Nach einiger Zeit fielen gelbe Flocken aus, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden (= 20 mg). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol schmolz das p-Nitrophenylhydrazon bei 192—193°. Zur Analyse wurde es bei 50° getrocknet.

3,137 mg Subst. gaben 6,937 mg CO<sub>2</sub> und 1,882 mg H<sub>2</sub>O

1,528 mg Subst. gaben 0,181 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 729 mm)

$C_{16}H_{21}O_4N_3$  Ber. C 60,17 H 6,63 N 13,15%  
Gef. ,, 60,35 ,, 6,71 ,, 13,23%

Die Mischprobe mit dem bei 188—189° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon der durch Permanganatabbau von Dihydro- $\gamma$ -jonon erhaltenen Ketosäure  $C_{10}H_{16}O_3$  zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bei einer anderen, genau gleich durchgeführten Oxydation einer geringeren Menge Oxyd wurden die gesamten sauren Anteile mit p-Nitrophenylhydrazin umgesetzt und das nach dreimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol bei 189—190° schmelzende gelbe Pulver analysiert.

3,247 mg Subst. gaben 7,20 mg CO<sub>2</sub> und 1,98 mg H<sub>2</sub>O

1,630 mg Subst. gaben 0,192 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 726 mm)

$C_{16}H_{21}O_4N_3$  Ber. C 60,17 H 6,63 N 13,15%  
Gef. ,, 60,47 ,, 6,82 ,, 12,90%

Die mit dem *Girard*-Reagens nicht in Reaktion getretenen Ester (90 mg) lieferten bei der Destillation zwei deutlich verschiedene Fraktionen:

a) Sdp. 100—120° (10 mm); 20 mg; Gef. C 60,9 H 8,8 CH<sub>3</sub>O 22,3%,

b) Sdp. 140—150° (0,1 mm); 55 mg; Gef. C 64,8 H 8,9 CH<sub>3</sub>O 7,5%.

Es handelt sich nach diesen Zahlen wohl um unreine Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden.

#### Synthese der Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ .

1,1 - Dimethyl - cyclohexanon - (3) - carbonsäureäthylester - (2) - essig - säureäthylester - (2). In einem mit Rührwerk, Tropftrichter und *Vigreux*-Aufsatz versehenen Dreihalskolben wurden 2,3 g Natrium in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol gelöst und hierauf der grösste Teil des Lösungsmittels im schwachen Vakuum abdestilliert. Nach Zusatz von 20 g 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäureester-(2) (I) und 100 g Diäthylcarbonat wurde das Gemisch 2 Stunden auf 100° unter partiellem Vakuum erhitzt. Dabei destillierten in einem Vakuum von ca. 200 mm weitere Mengen Methanol ab. Zur Natriumverbindung des Ketoesters, welche zum grössten Teil ausgefallen war, setzte man 16,7 g Bromessigester und kochte 3 Stunden am Rückfluss. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Ver-

dampfen des Äthers und des Diäthylcarbonats wurde der Rückstand zweimal in einem *Vigreux*-Kolben bei 0,03 mm destilliert.

- |                   |                 |                  |
|-------------------|-----------------|------------------|
| 1. 65—70° 6 g     | 2. 70—80° 2,5 g | 3. 80—110° 1,4 g |
| 4. 110—120° 7,2 g | 5. 120—140° 6 g |                  |

Fraktion 4 wurde zur Analyse nochmals destilliert: Sdp. 120—122° (0,1 mm).

3,262 mg Subst. gaben 7,570 mg CO<sub>2</sub> und 2,463 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 63,36 H 8,51% Gef. C 63,34 H 8,45%

1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(2). 6 g Ketodicarbonsäure-ester II vom Sdp. 110—120° (0,03 mm) wurden in zwei Einschmelzröhren mit je 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:1) und 5 cm<sup>3</sup> Eisessig 8 Stunden auf 150—170° erhitzt. Dabei ging das Öl bis auf einen geringen, braungefärbten Rest in Lösung. Der Inhalt beider Röhren wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers wurden ca. 1,5 g neutrale Teile erhalten, welche bei der Destillation bei 12 mm 0,6 g eines ketonisch riechenden Öls vom Sdp. 62—64° lieferten. Mit Semicarbazidacetat-Lösung wurde hieraus ein Semicarbazon erhalten, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 198—199° schmolz.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Dieses wurde aus dem Semicarbazon durch Umsetzen mit einer salzsäurehaltigen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin hergestellt. Es schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol-Chloroform bei 140—141°.

3,611 mg Subst. gaben 7,269 mg CO<sub>2</sub> und 1,882 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 54,89 H 5,92% Gef. C 54,94 H 5,83%

Die Mischprobe mit dem Derivat von 1,1-Dimethylcyclohexanon-(3) (Smp. 140—141°) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und im Apparat von *Kutscher-Stuedel* erschöpfend mit Äther extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde der Destillation unterworfen, wobei zwischen 100 und 125° (0,05 mm) ca. 1 g einer zum grössten Teil kristallisierenden Säure überging. Umkristallisieren aus Cyclohexan-Benzol und hierauf aus wässrigem Methanol lieferte Nadelchen, welche bei 131—132° konstant schmolzen.

3,698 mg Subst. gaben 8,842 mg CO<sub>2</sub> und 2,895 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,25 H 8,76%

Die Mischprobe mit der bei 131,5—133° schmelzenden Ketosäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, welche aus den sauren Ozonidspaltprodukten von Ambrein isoliert worden war, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

p-Nitrophenylhydrazon. Die Ketosäure gab beim Umsetzen mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in wässrig-methanolischer Lösung ein p-Nitrophenylhydrazon, welches nach Umkristallisieren aus 90-proz. Methanol bei 195—196° schmolz.

3,754 mg Subst. gaben 8,253 mg CO<sub>2</sub> und 2,187 mg H<sub>2</sub>O

2,448 mg Subst. gaben 0,294 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 715 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 60,17 H 6,63 N 13,16%

Gef. „ 59,98 „ 6,52 „ 13,16%

Die Mischprobe mit dem bei 191—192° schmelzenden Derivat der Ketosäure von der Oxydation von Ambraoxyd mit Kaliumpermanganat sowie mit dem bei 188—189° schmelzenden Derivat der aus Dihydro-γ-jonon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Ketosäure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Chromatographische Trennung einer Oxydfraktion von einer anderen Aufarbeitung. 0,1 g Oxyd vom Sdp. 110—120° (12 mm), erhalten bei der im Abschnitt C beschriebenen Verarbeitung von 900 g Ambra, wurden zur Entfernung von geringen Mengen saurer Verunreinigungen mit 2-n. Natronlauge und hierauf mit Wasser geschüttelt. Die nach Verdampfen des Äthers zurückbleibenden 0,08 g Oxyd wurden in 2 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst und an 2 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Das Chromatogramm ist in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

Fraktion	Eluierungsmittel	Vol. cm <sup>3</sup>	Gewicht mg
1	Pentan	45	34
2	Pentan-Äther 20:1	20	3
3	Pentan-Äther 9:1	30	5
4	Pentan-Äther 1:1	10	5
5	Äther	50	18
6	Äther-Methanol 9:1	20	3
7	Äther-Methanol 1:1	20	Spuren

Die Hauptfraktionen 1 und 5 unterscheiden sich deutlich im Geruch und in der Färbung mit Tetranitromethan. Fraktion 1 besitzt einen scharfen, stark an Ambra erinnernden Geruch und gibt eine Braunfärbung mit Tetranitromethan. Der Geruch der Fraktion 5 sowie 4 und 6 besitzt dagegen eine süßliche Nuance und letztere drei Fraktionen geben eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

### B. Oxyaldehyd C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>.

#### Isolierung.

7,5 g der bei 90—110° (0,1 mm) siedenden Ambra-Anteile wurden mit 3 g *Girard*-Reagens T und 35 cm<sup>3</sup> 10-proz. Lösung von Eisessig in absolutem Äthanol 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 1,6 g teilweise kristallisierender Substanz aus der *Girard*-Verbindung regeneriert (a); 5,8 g Substanz waren nicht in Reaktion getreten (b).

a) Die Kristalle wurden durch Petroläther von den öligen Anteilen getrennt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol und hierauf aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 196—197°.

$$[\alpha]_D^{21} = -19,6^{\circ} \quad (c = 0,305 \text{ in Chloroform})$$

4,510; 3,654 mg Subst. gaben 12,64; 10,267 mg CO<sub>2</sub> und 4,51; 3,722 mg H<sub>2</sub>O

4,835 mg Subst. gaben nach *Zerewitinoff* 0,607 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm)

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,64 H 11,35% akt. H 0,38%  
 Gef. „ 76,44; 76,67 „ 11,20; 11,39% „ „ 0,57%; kalt abgelesen  
 (ohne Erhitzen) 0,47%

Diese Substanz ist auf Grund der Mischprobe identisch mit dem bei 195—197° schmelzenden Oxyaldehyd C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, der sowohl beim Ozonabbau<sup>1)</sup> als bei der Oxydation von Ambrein mit Kaliumpermanganat<sup>2)</sup> erhalten wurde.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisierte aus Chloroform-Methanol in Form von gelben Blättchen, die bei 166—167° schmolzen.

3,663 mg Subst. gaben 8,283 mg CO<sub>2</sub> und 2,516 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 61,86 H 7,68% Gef. C 61,70 H 7,69%

b) Die nicht mit *Girard*-Reagens umgesetzte Substanz bestand hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen. Nach Destillieren über Nartium enthielt sie noch geringe Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, die durch Lösen der Substanz in Petroläther und Chromatographieren an Aluminiumoxyd entfernt wurden. Eine bei der nachfolgenden Destillation bei 100—101° (0,1 mm) siedende Mittelfraktion war gegen Tetranitromethan gesättigt und wurde analysiert.

$$d_4^{19} = 0,7845; n_D^{19} = 1,4395; M_D \text{ Ber. für } C_{21}H_{44} \text{ 99,18; Gef. 98,49}$$

<sup>1)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>2)</sup> E. Lederer, D. Mercier & G. Pérot, Bl. 14, 345 (1947).

3,827 mg Subst. gaben 11,901 mg CO<sub>2</sub> und 5,089 mg H<sub>2</sub>O  
 2,620 mg Subst. gaben mit 26,179 mg Campher eine Schmelzpunktserniedrigung von 13,3°  
 (Mol. Depression 39°)

C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Ber. C 85,02	H 14,98%	Mol.-Gew. 282,53
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	Ber. „ 85,04	„ 14,96%	„ 296,55
	Gef. „ 84,86	„ 14,88%	„ 293,47

#### Wasserabspaltung aus dem Oxyaldehyd C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>.

Ungesättigtes Oxyd C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O. Für die Wasserabspaltung wurde ein etwas unreineres Produkt verwendet, das aus den Mutterlaugen des bei 195° schmelzenden Oxyaldehyds gewonnen wurde. 0,5 g Substanz wurden in einem *Claisen*-Kölbchen  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 12 mm Druck auf 130–140° erhitzt, wobei die anfänglich feste Masse unter Gasentwicklung schmolz. Anschliessend wurde im Hochvakuum destilliert. Das bei 100–105° (0,05 mm) übergehende Destillat erstarrte vollständig und lieferte nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 84–85° schmelzende Blättchen, die einen schwachen, aber deutlich an Ambra erinnernden Geruch besaßen. Die Probe mit Tetranitromethan war stark positiv.

$$[\alpha]_D^{22} = -4,5^{\circ} \quad (c = 0,9 \text{ in Alkohol})$$

3,234 mg Subst. gaben 9,738 mg CO<sub>2</sub> und 3,280 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O Ber. C 82,20 H 11,36% Gef. C 82,17 H 11,35%

Die Mischprobe mit dem von *E. Lederer* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> durch Wasserabspaltung aus dem Oxyaldehyd erhaltenen ungesättigten Oxyd vom Smp. 83–84° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Die obige Verbindung vom Smp. 84–85° wurde mit einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in salzsäurehaltigem Methanol kurze Zeit am Wasserbad erwärmt. Die nach Erkalten ausgefallenen Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Methanol und Chloroform gereinigt und schmolzen bei 166–167°.

3,744 mg Subst. gaben 8,465 mg CO<sub>2</sub> und 2,577 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 61,86 H 7,68% Gef. C 61,77 H 7,70%

Die Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Derivat vom Oxyaldehyd C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Im Wasserabspaltungsprodukt liegt also nicht der ungesättigte Aldehyd, dessen Dinitrophenylhydrazon auf die Formel C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> stimmen müsste, sondern das ungesättigte Oxyd vor.

#### Hydrierung des ungesättigten Oxyds C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O.

80 mg des ungesättigten Oxyds (Smp. 84–85°) wurden in Essigesterlösung mit Platinoxid-Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das feste Hydrierungsprodukt lieferte beim Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol farblose Blättchen vom Smp. 83–84°, die den gleichen Geruch aufwiesen wie das ungesättigte Oxyd.

3,485 mg Subst. gaben 10,416 mg CO<sub>2</sub> und 3,758 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O Ber. C 81,53 H 12,08% Gef. C 81,56 H 12,07%

#### C. Keton C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O.

Bei der Verarbeitung einer weiteren Menge von 900 g Ambra in der schon früher beschriebenen Weise wurden mit *Girard*-Reagens P aus den tiefsiedenden flüchtigen Produkten 0,44 g nichtketonische und 0,3 g ketonische Teile isoliert. Letztere wurden hierauf einer zweiten Behandlung unterworfen durch einstündiges Kochen mit einer Lösung von

<sup>1)</sup> *E. Lederer, D. Mercier & G. Pérot*, Bl. 14, 345 (1947).

0,5 g des gleichen Reagens in 5 cm<sup>3</sup> 5-proz. Eisessig-Methanol. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man noch 70 mg nichtketonische Teile. Die wässrige Lösung säuerte man mit 0,3 g Eisessig schwach an und extrahierte nach einstündigem Stehen mit Äther, wobei 120 mg ketonische Teile (A) erhalten wurden. Diese ergaben bei der Destillation 90 mg Öl vom Sdp. 115—120° (12 mm). Das Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 189—190° und war auf Grund der Mischprobe identisch mit dem gleichschmelzenden Präparat von Dihydro- $\gamma$ -jonon. Die verbleibende wässrige Lösung wurde hierauf mit 6 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 stark angesäuert (kongosaure Reaktion). Nach halbstündigem Stehen lieferte eine nochmalige Extraktion mit Äther 0,1 g Keton, wovon bei der Destillation 80 mg bei 114—117° (12 mm) übergingen. Das Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren aus 90-proz. Methanol bei 155—157° und nach einer weiteren Reinigung bei 157—158°.

2,230 mg Subst. gaben 5,546 mg CO<sub>2</sub> und 1,852 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>3</sub> (C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O) Ber. C 67,43 H 9,30% Gef. C 67,87 H 9,29%

3,294 mg Subst. absorbierten bei der Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig 0,758 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>  
Gef. D. Z. 1,97

Die Mischproben mit den Semicarbazonen von  $\alpha$ -Dihydro-jonon (Smp. 165—167°) und von  $\beta$ -Dihydro-jonon (Smp. 162—163°) zeigten Schmelzpunktserniedrigungen von ca. 10°. Das Keton B ist nicht sehr beständig; es wird nach kurzer Zeit dickflüssig, und es tritt allmählich Verharzung ein.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von Herrn Dr. *Hs. H. Günthard* aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Aus den flüchtigen Bestandteilen des grauen Ambra wurden folgende Produkte isoliert:

1. Ein Oxyd C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O. Die Oxydation dieses Oxyds mit Kaliumpermanganat lieferte eine Ketosäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, die durch Synthese als 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(2) identifiziert werden konnte.

2. Ein Oxyaldehyd C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> vom Smp. 196—197°. Hieraus wurde durch Wasserabspaltung ein ungesättigtes Oxyd C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O erhalten.

3. Ein Keton C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O.

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