enthält unter Zugrundelegung der früher[4]) vorgeschlagenen Bruttoformel $C_{20}H_{25}ON_2^+$ eine Hydroxylgruppe. C-Calebassin besitzt ein typisches Indolinspektrum. Die Umwandlung des C-Dihydro-toxiferins in C-Calebassin ist daher diejenige eines (wahrscheinlichen) 2-Methylen-indolinderivates in ein Indolinderivat unter formaler Aufnahme der Elemente des Wassers H–OH.

C-Calebassin aus C-Dihydro-toxiferin. 42 mg C-Dihydro-toxiferin wurden mit 1,26 ml reinem Eisessig, 1,70 ml Pyridin und 0,3 ml Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr 7 Std. auf 120–130° erhitzt. Hierauf hat man die bräunliche Lösung im Vakuumexsikkator eingedampft und die Reaktionsprodukte am Ionenaustauscher in die Chloride verwandelt. Ein Chromatogramm an einer Papierpulversäule lieferte 17 mg C-Calebassinchlorid, das durch Farbreaktionen, R_c-Werte in den Lösungsmitteln C und D, Mischchromatogramme, Analyse des kristallisierten Jodids und durch UV.-Spektrum mit authentischem C-Calebassin identifiziert worden ist.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die uns gewährte Unterstützung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

[4]) *H. Wieland, K. Bähr & B. Witkop*, Liebigs Ann. Chem. **547**, 156 (1941).

51. Zur Kenntnis der Triterpene.

192. Mitteilung[1]).

Absolute Konfiguration des Kohlenstoffatoms 20 in α-Amyrin, ein Beitrag zur Konstitution des Ringes E

von **A. Melera, D. Arigoni, A. Eschenmoser, O. Jeger** und **L. Ruzicka.**

(26. I. 56.)

Bereits vor mehreren Jahren wurde das α-Amyrin (I)[2]) in einer vierstufigen Reaktionsfolge in das O-Acetyl-iso-α-amyradienonol (II)[3]) übergeführt, aus welchem in dieser Arbeit durch alkalische Hydrolyse zum freien Alkohol III[4]) und nachfolgender vorsichtiger Oxydation des letzteren mit Chrom(VI)-oxyd das iso-α-Amyradiendion (IV) bereitet wurde.

Wir haben nun festgestellt, dass sich die Verbindung IV durch Erhitzen auf 320–330° bei Normaldruck in Stickstoffatmosphäre glatt

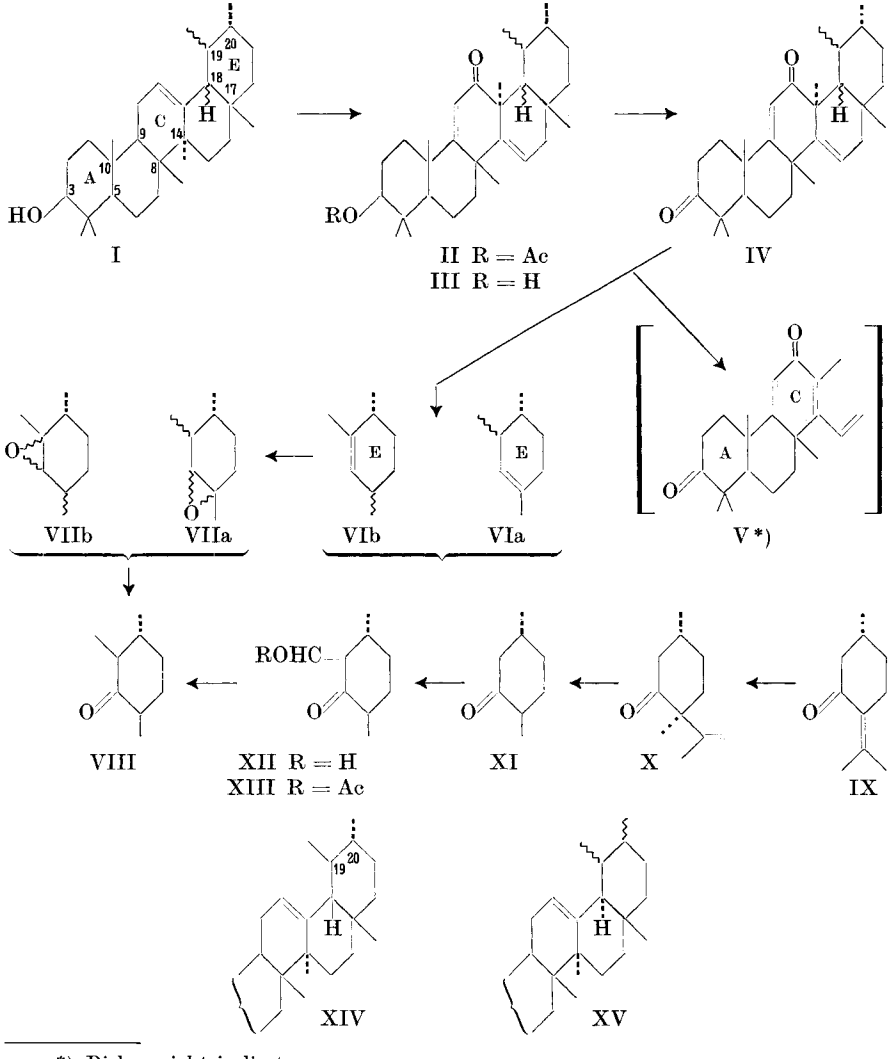
[1]) 191. Mitt., Helv. **39**, 174 (1956).

[2]) *A. Meisels, O. Jeger & L. Ruzicka*, Helv. **32**, 1075 (1949); *A. Meisels, R. Rüegg, O. Jeger & L. Ruzicka*, Helv. **38**, 1298 (1955). Der Einfachheit halber wird in der Formel I des α-Amyrins sofort die absolute Konfiguration von C–20 angegeben, die erst in dieser Arbeit bewiesen wurde.

[3]) *L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Volli & O. Jeger*, Helv. **30**, 140 (1947).

[4]) Vgl. auch *J. D. Easton & F. S. Spring*, J. chem. Soc. **1955**, 2120.

in niedermolekulare Spaltprodukte zerlegen lässt. In 30–35-proz. Ausbeute konnte dabei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{16} erhalten werden, welcher ein spezifisches Drehungsvermögen von – 12,8° (in Chloroform) aufweist. Dieser Kohlenwasserstoff wurde in ätherischer Lösung mit Phtalmonopersäure behandelt und das entstandene, in reiner Form nicht isolierte Epoxyd mit Bortrifluorid-Äther isomerisiert. Als Endprodukt dieser Reaktionsfolge resultierte ein Keton $C_9H_{16}O$, $[\alpha]_D = -17°$ (in Chloroform), welches im IR.-Absorptionsspektrum (Fig. A, Kurve 1) eine ausgeprägte, für gesättigte Sechsring-Ketone charakteristische Bande bei 1712 cm^{-1} aufweist.



*) Bisher nicht isoliert.

Dieses Keton lieferte ein bei 154–155° schmelzendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $[\alpha]_D = -20°$ (in Chloroform).

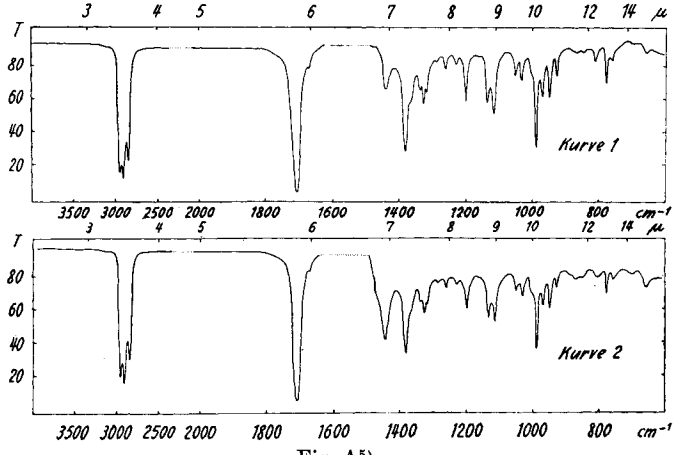


Fig. A[5]).

Kurve 1: (–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) (VIII), aus α-Amyrin.
Kurve 2: (–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) (VIII), synthetisch.

Legt man für die eben beschriebene Reaktionsfolge die Konstitutionsformel I des α-Amyrins zugrunde, so ergeben sich für den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} die Strukturen VIa oder VIb (vgl. weiter unten die Diskussion über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von IV), für das daraus bereitete Epoxyd die Strukturen VIIa oder VIIb und schliesslich für das Keton $C_9H_{16}O$ die Formel VIII eines 2,3,6-Trimethyl-cyclohexanons-(1). Die Konstitution des Ketons VIII konnte durch eine eindeutige Synthese bewiesen werden.

Als Ausgangsmaterial wählten wir das natürliche D-(+)-Pulegon (IX), welches bereits vor mehreren Jahren von *G. A. R. Kon & J. H. Nutland*[6]) zum (–)-2,5-Dimethyl-2-isopropenyl-cyclohexanon-(1) (wahrscheinliche Raumformel X) methyliert wurde. Das über sein Semicarbazon sorgfältig gereinigte Keton X lieferte bei vorsichtiger Ozonisation in Äthylchlorid-Lösung bei –70° und anschliessender Behandlung des rohen Ozonisationsproduktes mit 20-proz. wässeriger Kalilauge in guter Ausbeute das (+)-trans-2,5-Dimethyl-cyclohexanon-(1) (XI)[7]). Die Kondensation dieses Ketons mit Äthylformiat gab die in reiner Form nicht isolierte Oxymethylen-Verbindung XII, die sich mit Acetanhydrid-Pyridin in das entsprechende Enol-acetat XIII überführen liess. Schliesslich wurde dieses in Eisessig-Lösung mit Palladium-Kohle-Katalysator hydriert. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches

[5]) Die beiden IR.-Absorptionsspektren wurden in 5-proz. Schwefelkohlenstoff-Lösung unter Kompensation des Lösungsmittels aufgenommen.

[6]) J. chem. Soc. **1926**, 3101; vgl. ferner *J. M. Conia*, Bull. Soc. chim. France **1954**, 943.

[7]) Vgl. *G. Leser*, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 196 (1901).

lieferte das (–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) (VIII), welches sich anhand des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D = -16°$ (in Chloroform) und des IR.-Absorptionsspektrums (Fig. A, Kurve 2) mit dem aus α-Amyrin gewonnenen Abbauketon $C_9H_{16}O$ als identisch erwies. Auch die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des synthetischen und des durch Abbau erhaltenen Ketons waren nach Smp., Misch.-Smp., spezifischer Drehung sowie IR.-Absorptionsspektrum (Fig. B, Kurven 1 und 2) identisch.

Was die Konfiguration der beiden zum Carbonyl benachbarten Methyl-Gruppen von VIII betrifft, so dürften beide vorwiegend die thermodynamisch stabilere äquatoriale β-Lage einnehmen, da dieses Keton bei der Behandlung mit Alkali unverändert bleibt.

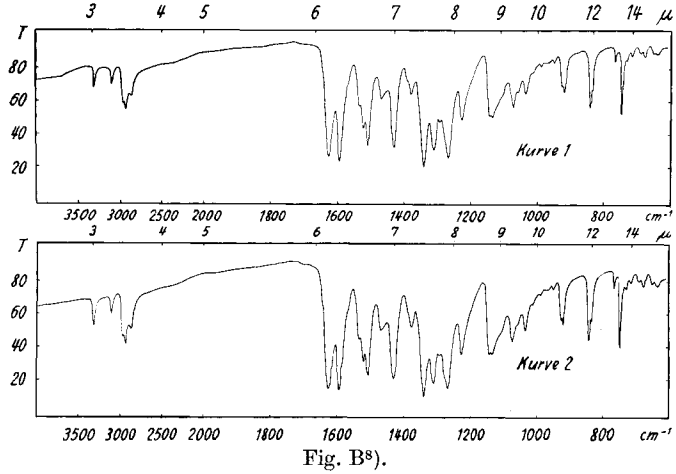


Fig. B[8]).

Kurve 1: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von (–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) aus α-Amyrin.

Kurve 2: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des synthetischen (–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanons-(1).

Auf Grund der Konfiguration des D-(+)-Pulegons (IX) lässt sich schliessen, dass das Kohlenstoffatom 20 des α-Amyrins die D-Konfiguration nach *R. S. Cahn & C. K. Ingold*[9]) besitzt; das Methyl an diesem Kohlenstoffatom sitzt in α-Stellung am pentacyclischen Gerüst. Mit diesem und den früheren Resultaten ist es somit gelungen, von den zehn asymmetrischen Kohlenstoffatomen des α-Amyrins (I) die absolute Konfiguration von deren acht eindeutig zu bestimmen: C-3, C-5, C-8, C-9, C-10, C-14, C-17 und C-20, und dies teils durch Abbaureaktionen, teils durch gegenseitige Umwandlungen.

Die in dieser Arbeit bewiesene absolute Konfiguration von C-20 steht in Übereinstimmung mit einem Vorschlag von *E. J. Corey & J. J. Ursprung*[10]), welche anhand von theoretischen Überlegungen die äquatoriale Konstellation der Methyl-Gruppen am C-19 und C-20

[8]) Die beiden Spektren wurden in KBr gepresst aufgenommen.

[9]) J. chem. Soc. **1951**, 612. [10]) J. Soc. chem. Ind. **1954**, 1387.

bei cis-Verknüpfung der Ringe D/E postuliert haben (vgl. XIV)[11]). Im Gegensatz zu dieser letzteren Voraussage sollen aber, nach Mitteilung von *D. H. R. Barton*, die vorläufigen Ergebnisse der röntgenographischen Messungen des O-Benzoyl-α-amyrins eher auf eine trans-, als auf eine cis-Verknüpfung der Ringe D/E hinweisen (vgl. XV)[12]).

Über den Mechanismus des thermischen Zerfalls von IV kann folgendes gesagt werden:

Falls im α-Amyrin die Ringe D und E tatsächlich eine cis-Verknüpfung besitzen, so sind in dieser Verbindung die konstitutionellen Voraussetzungen für eine Umkehrung der *Diels-Alder*-Reaktion (Dien-Spaltung) im Sinne des Reaktionsschemas A → B + C gegeben. Diese Annahme gründet sich auf die bekannte Tatsache, dass entsprechende Dien-Kondensationen stereospezifisch zur Bildung von cis-Addukten führen[13]). Daher ist zu erwarten, dass für eine allfällige Umkehrung solcher Reaktionen sich im besonderen entsprechende cis-verknüpfte Ringsysteme eignen sollten. Es ist aber auch denkbar, dass der pyrolytische Zerfall von IV unter Beteiligung des Wasserstoffs am C-19 z. B. im Sinne des Schemas D → E → B + F stattfindet. Deshalb ist die Zuordnung der Doppelbindungslage im Kohlenwasserstoff C_9H_{16} gemäss Formelbild F mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Aus dem gleichen Grunde darf die beobachtete Leichtigkeit der erwähnten Spaltung nicht unbedingt als Argument zugunsten einer cis-Verknüpfung der Ringe D und E des α-Amyrins verwendet werden.

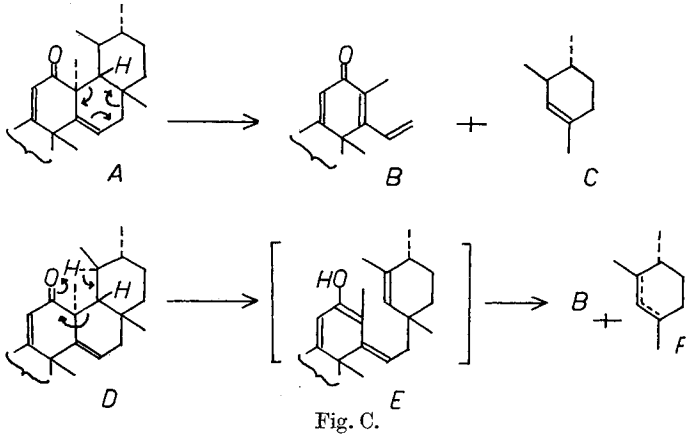


Fig. C.

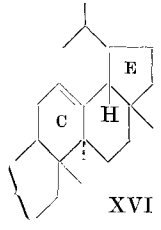
[11]) Auch die biogenetische Isoprenregel spricht eindeutig für die cis-Verknüpfung der Ringe D/E bei α-Amyrin, genau wie bei allen pentacyclischen Triterpenverbindungen, deren Doppelbindung aus dem Ring E in die Ringe C/D abgewandert erscheint. Vgl. *A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger & D. Arigoni*, Helv. **38**, 1890 (1955).

[12]) Sektionshauptvortrag, XIV. Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie, Experientia, Supplementum II, **1955**, S. 133. Zitiert nach unveröffentlichten Versuchen von *Carlisle & Abd El Rehim*.

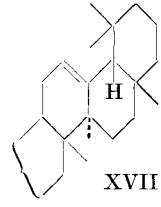
[13]) Vgl. *K. Alder & G. Stein*, Angew. Chem. **50**, 510 (1937); *F. Bergmann & H. E. Eschinazi*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1405 (1943).

Abschliessend ist noch an dieser Stelle die folgende Bemerkung am Platze:

Obwohl die Struktur des α-Amyrins im Sinne der Formel I als sichergestellt zu betrachten war[14]), glaubten *F. S. Spring* und Mitarb.[15]), der Formel XVI den Vorzug geben zu können. Eine solche Formel, deren Ableitung lediglich auf nicht stichhaltigen reaktionsmechanischen Überlegungen beruht, setzt voraus, dass sämtliche Abbaureaktionen, die bisher zur Ableitung der Struktur des Ringes E von α-Amyrin gedient hatten[14]), unter Umlagerung des endständigen Ringes verlaufen. Ferner hat unlängst *G. D. Meakins*[16]) darauf hingewiesen, dass die IR.-Absorptionsbanden gewisser Abbauprodukte des α-Amyrins im Bereiche 1350–1400 cm^{-1} eher mit den Formulierungen XVI bzw. XVII als mit der Formel I in Einklang zu stehen scheinen. Dadurch ist bezüglich der Struktur des α-Amyrins in der Literatur eine beträchtliche Verwirrung entstanden. Durch die Gewinnung von (–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) (VIII) wird nun die Richtigkeit der Formel I für α-Amyrin aufs neue bestätigt. Sowohl die Formelvariante XVI wie auch XVII des α-Amyrins werden insofern durch die vorliegenden Resultate widerlegt, als es nicht möglich ist, von ihnen ausgehend die Bildung des optisch aktiven Kohlenwasserstoffes VIa oder VIb sowie des Ketons VIII rationell zu formulieren.



XVI



XVII

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (*D. A.*) hatte während der Ausführung dieser Untersuchungen ein Stipendium des *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.*

Experimenteller Teil[17]).

A. Abbau des O-Acetyl-iso-α-amyradienonols (II)[3]). *iso-α-Amyradienonol* (*III*)[4]). 1 g O-Acetyl-iso-α-amyradienonol (II)[3]) verseifte man 90 Min. mit 30 cm^3 einer 5-proz. äthylalkoholischen Kalilauge am Rückfluss. Nach der Aufarbeitung wurden 920 mg

[14]) Vgl. *A. Meisels, R. Rüegg, O. Jeger & L. Ruzicka*, Helv. **38**, 1298 (1955).

[15]) *G. G. Allan, J. M. Beaton, J. I. Shaw, F. S. Spring, R. Stevenson, J. L. Stewart & W. S. Strachan*, J. Soc. chem. Ind. **1955**, 281; *J. M. Beaton, F. S. Spring, R. Stevenson & W. S. Strachan*, J. chem. Soc. **1955**, 2610, sowie zahlreiche weitere Publikationen in J. chem. Soc. **1955**.

[16]) J. Soc. chem. Ind. **1955**, 1353.

[17]) Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen.

Substanz erhalten, welche aus Methylenchlorid-Methanol in Prismen vom Smp. 169° kristallisierte. $[\alpha]_D = -5°$ (c = 0,92).

$C_{30}H_{46}O_2$ Ber. C 82,13 H 10,57% Gef. C 81,89 H 10,45%

iso-α-Amyradiendion (IV). Zu einer auf 5—10° abgekühlten Lösung von 6,51 g iso-α-Amyradienonol III in 160 cm³ Aceton wurden innerhalb 2—3 Min. tropfenweise 12 cm³ einer nach *Kiliani*[18]) bereiteten Oxydationsmischung (30 mg aktiv „O"/cm³) zugegeben und die Lösung 10 Min. stehengelassen[19]). Nach der Aufarbeitung wurden 6,35 g neutrale Oxydationsprodukte erhalten, welche nach einmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol 5,1 g Prismen vom Smp. 149—150° lieferten. Zur Analyse gelangte ein am Hochvakuum bei 135° sublimiertes Präparat vom Smp. 151—152°. $[\alpha]_D = +18°$ (c = 1,12; 1,06).

$C_{30}H_{44}O_2$ Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,66 H 10,22%

Das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon von IV* kristallisierte aus Methylenchlorid-Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 257—258° und wurde zur Analyse im Hochvakuum drei Tage bei 125° getrocknet.

$C_{36}H_{48}O_5N_4$ Ber. C 70,10 H 7,84% Gef. C 70,18 H 7,74%

Pyrolyse des iso-α-Amyradiendions (IV). 500 mg der im Hochvakuum scharf getrockneten Substanz IV wurden mit wenig fein zerriebenem, gebranntem Ton versetzt und in einem mit einer Kugel von ca. 5 cm³ endenden, 20 cm langen Glasrohr, an welches ein U-förmiger, mit einer Kühlmischung auf –70° abgekühlter Ansatz angeschlossen war, ½ Std. auf 320—340° erhitzt. Die entstehenden leichtflüchtigen Pyrolyseprodukte wurden dabei mit einem schwachen, gut getrockneten Stickstoffstrom in das Auffanggefäss weggespült.

Das auf diese Weise aus 5 g des Diketons IV gewonnene leichtflüchtige Destillat wurde in 20 cm³ Pentan aufgenommen, die Lösung mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat gut getrocknet. Das Lösungsmittel wurde nun vorsichtig abgedampft und der Rückstand über Natrium in einem Kugelrohr destilliert. Man erhielt so 350 mg einer zwischen 140—150° (Badtemperatur) siedenden Flüssigkeit, die mit Tetranitromethan eine goldgelbe Farbreaktion zeigte. Zur Analyse gelangte eine nochmals destillierte Probe vom Sdp. 145—150° (720 mm, Badtemperatur); $n_D^{20} = 1{,}4505$; $[\alpha]_D = -12{,}8°$; $-12°$ (c = 2,66; 1,15).

C_9H_{16} Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 86,90 H 13,08%

(–)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) (VIII). 325 mg des frisch destillierten Kohlenwasserstoffes VIa oder VIb wurden mit 15 cm³ ätherischer Phtalmonopersäure-Lösung, welche 4,352 mg akt. „O"/cm³ enthielt, versetzt und bei –5° drei Tage stehengelassen. Danach wurde die Lösung von der ausgeschiedenen Phtalsäure abdekantiert, mit 50 cm³ Äther verdünnt und dreimal mit je 20 cm³ gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschliessend mit wenig Wasser neutral gewaschen. Die gut getrocknete ätherische Lösung wurde nun vorsichtig auf ca. 5 cm³ eingeengt, dann mit 0,3 cm³ Bortrifluorid-Äther-Komplex versetzt und das Gemisch über Nacht bei 20° gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt in einem mit drei Kragen versehenen, kleinen Destillierkolben fraktioniert, wobei 240 mg eines bei 190—195° (Badtemperatur)/730 mm siedenden Präparates erhalten wurden. Zur weiteren Reinigung wurde dieses in wenig Pentan gelöst, durch eine kleine Säule von Aluminiumoxyd (Akt. II) filtriert und schliesslich zur Analyse nochmals destilliert. Sdp. 194° (730 mm); $[\alpha]_D = -17°$ (c = 2,38).

$C_9H_{16}O$ Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,57 H 11,81%

Das in üblicher Weise bereitete 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von VIII wurde zur Analyse aus Methylenchlorid-Methanol viermal umkristallisiert und im Hochvakuum drei Tage bei 80° getrocknet; Smp. 154—155°. $[\alpha]_D = -20°$ (c = 1,71).

$C_{15}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,19 H 6,22%

---

[18]) Ber. deutsch. chem. Ges. **34,** 3562 (1901): 60 g Natriumdichromat, 80 g konz. Schwefelsäure und 270 g Wasser.

[19]) Zur Methodik vgl. *R. G. Curtis, I. Heilbron, E. R. H. Jones & G. F. Woods,* J. chem. Soc. **1953,** 457.

B. Synthese von (−)-2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) (VIII). (+)-*trans-2,5-Dimethyl-cyclohexanon-(1)* (*XI*). 1,6 g des über Semicarbazon vom Smp. 202–203° gereinigten (−)-2,5-Dimethyl-2-isopropenyl-cyclohexanons-(1) (X)[6] (Sdp.$_{12}$ 86°; $[\alpha]_D$ = −106°) wurden in 50 g Äthylchlorid gelöst, und durch die auf −70° abgekühlte Lösung ein Ozonstrom (28 mg O_3/min) bis zur Blaufärbung geleitet. Anschliessend wurde das Lösungsmittel durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 30–40° entfernt, der Rückstand mit 40 cm³ 20-proz. wässeriger Kalilauge versetzt, das Gemisch 20 Min. am Rückfluss erhitzt und schliesslich die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte mit Wasserdampf destilliert. Nach der Aufarbeitung und fraktionierten Destillation resultierten 500 mg des bei 182–184° (720 mm) siedenden Ketons XI, $[\alpha]_D$ = +13° (c = 2,00).

$C_8H_{14}O$ Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,20 H 11,30%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Aus Methylenchlorid-Methanol Nadeln vom Smp. 157–158°. $[\alpha]_D$ = −27° (c = 0,77).

$C_{14}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 54,89 H 5,92% Gef. C 55,14 H 5,85%

(−)-*2,3,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1)* (*VIII*). Zu einer Suspension von 3 g Natriumäthylat in 70 cm³ abs. Äther und 15 cm³ trockenem Äthylformiat wurde langsam eine Lösung von 1,4 g (+)-trans-2,5-Dimethyl-cyclohexanon-(1) (XI) in 10 cm³ abs. Äther zugegeben und das Gemisch über Nacht bei 20° belassen. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Eis versetzt und die ätherische Schicht mit 2-proz. wässeriger Kalilauge erschöpfend extrahiert. Nach der Aufarbeitung resultierten 1,5 g der rohen Oxymethylen-Verbindung XII, welche mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine violette Farbreaktion zeigte. Diese wurde nun über Nacht mit 5 cm³ Acetanhydrid und 5 cm³ Pyridin bei 20° acetyliert, und das so erhaltene, bei 150° (12 mm, Badtemperatur, Kragenkolben) siedende Enol-acetat XIII zeigte $[\alpha]_D$ = −134° (c = 0,68), UV.-Absorptionsmaximum bei 253 mμ, log ε = 414.

$C_{11}H_{16}O_3$ Ber. C 67,32 H 8,22% Gef. C 67,35 H 8,15%

Das Rohprodukt wurde wie folgt weiter verarbeitet: 930 mg XIII, gelöst in 6 cm³ Eisessig, wurden mit 300 mg 10-proz. Palladium-Kohle-Katalysator 4 Std. bei 20° hydriert, wobei 1,6 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach Aufarbeitung und fraktionierter Destillation resultierten 200 mg des Ketons VIII, welches zur Analyse nochmals destilliert wurde; Sdp. 192–194° (720 mm). $[\alpha]_D$ = −16° (c = 2,00).

$C_9H_{16}O$ Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 76,74 H 11,07%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Smp. 153–154°, $[\alpha]_D$ = −19,6° (c = 1,17). Misch-Smp. mit dem aus α-Amyrin erhaltenen Produkt: 153–155°.

$C_{15}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,42 H 6,20%

Das in üblicher Weise bereitete Semicarbazon von VIII schmolz, zweimal aus wässerigem Äthanol umkristallisiert, scharf bei 194–195°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. *E. Äberli* aufgenommen.

SUMMARY.

1. (−)-2,3,6-Trimethylcyclohexanone-1 (VIII) has been obtained from ring E of α-amyrin (I) as well as from D-(+)-pulegone (IX) thus proving that the methyl group at C-20 in α-amyrin possesses α-configuration.

2. The formation of the ketone VIII from α-amyrin cannot be interpreted on the basis of the recently discussed formulae XVI and XVII.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich