

KURZE MITTEILUNGEN

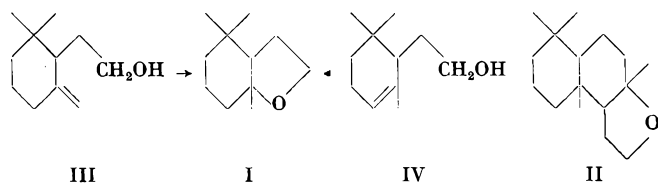
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über die flüchtigen Bestandteile des grauen Ambra*

4. Mitteilung

In der 3. Mitteilung¹ hat der eine von uns mit M. STOLL die Isolierung von γ -Cyclo-homo-geraniol aus den flüchtigen Bestandteilen des grauen Ambra sowie die Synthese dieses nach Ambra riechenden Alkohols aus α -Cyclo-homo-citral beschrieben.

In diesem Zusammenhang schien es uns von Interesse, die geruchlichen Eigenschaften der beiden noch unbekanntten Oxyde der Konstitution I zu prüfen; diese stellen einerseits zyklische Isomere des γ -Cyclo-homo-geraniols dar, und andererseits sind sie strukturell den trizyklischen Oxyden der Konstitution II² analog, die einen ausgeprägten Geruch nach grauem Ambra aufweisen.



* Eingegangen am 13. Januar 1959.

¹ C. F. SEIDEL und M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1990. Vgl. auch die neulich erschienene Arbeit von G. OHLOFF, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2017.

² M. STOLL und M. HINDER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1251. M. HINDER und M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1308.

Die Zyklisation sowohl des γ - wie auch des α -Cyclo-homo-geraniols gelang leicht durch Behandlung dieser Alkohole mit Bortrifluorid-ätherat. Aus den erhaltenen Zyklisationsgemischen ließ sich das gesuchte Oxyd, nach Entfernung von unverändertem Alkohol III bzw. IV mit Borsäure-triäthylester, in reiner Form als eine bei etwa 80°/12 Torr siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O$, in 50prozentiger Ausbeute isolieren. Es wurde durch das Infrarotspektrum als Oxyd charakterisiert. Die Verbindung besitzt einen ambra-artigen Geruch, der stärker ist als der vom γ -Cyclo-homo-geraniol (Abb. 1).

Erwartungsgemäß erhält man aus α - sowie aus γ -Cyclo-homo-geraniol im wesentlichen das gleiche Zyklisierungsprodukt³. Die IR-Spektren der beiden Oxyde sind identisch; im Bereich von 1000 bis 1100 cm^{-1} treten zwei starke Banden bei 1050 und 1115 cm^{-1} sowie eine schwächere bei 1070 cm^{-1} auf⁴.

³ Die beiden Oxyde wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit geprüft. Das Produkt aus α -Cyclo-homo-geraniol enthielt etwa 2% einer Begleitsubstanz, die sich durch eine geringfügige, einseitige Verbreitung des Peaks bemerkbar machte. Das Oxyd aus γ -Cyclo-homo-geraniol enthielt ungefähr 10% dieser Beimengung, die möglicherweise aus dem stereoisomeren Oxyd besteht.

⁴ Tetrahydrofuran absorbiert bei 1076 cm^{-1} .

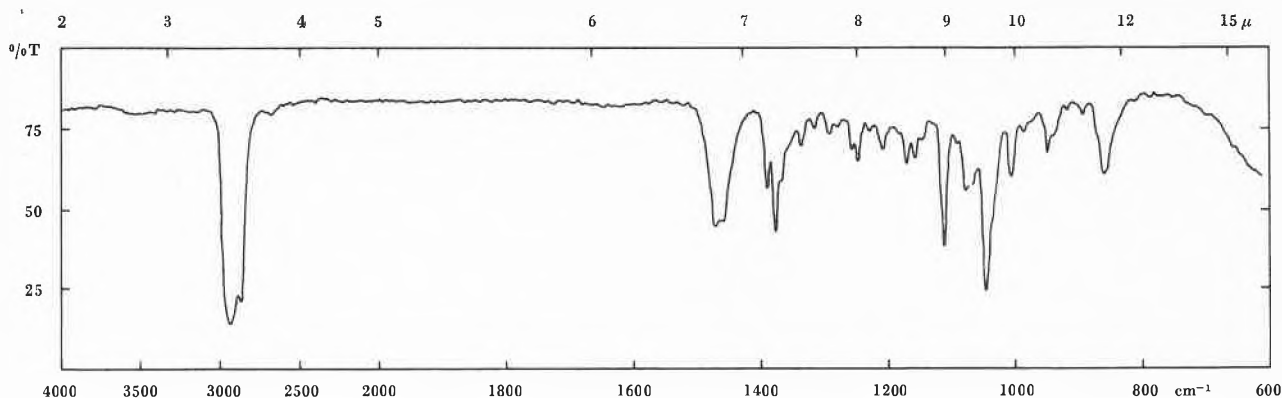


Abb. 1. IR-Spektrum von Oxyd I

Was die Konfiguration von I betrifft, so dürfte auf Grund der Entstehungsweise das Vorliegen der *cis*-Form wahrscheinlich sein.

Das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von α - und γ -Cyclo-homo-geraniol dienende α -Cyclo-homo-citral wurde durch Beckmannsche Umlagerung von α -Jonon-oxim mit *p*-Acetamino-benzolsulfochlorid hergestellt⁵. Die Ausbeute betrug 56%, was gegenüber der früheren Arbeitsweise⁶ eine bedeutende Verbesserung darstellt.

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

Experimenteller Teil

Zyklisation von α -Cyclo-homo-geraniol. 0,63 g α -Cyclo-homo-geraniol wurden in 1 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 0,63 g Bortrifluorid-ätherat versetzt. Beim Vermischen trat schwache Selbsterwärmung ein. Man kühlte auf Zimmertemperatur ab und ließ 45 Stunden verschlossen stehen. Hierauf nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf, wusch mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Bei der Destillation siedeten 0,37 g bei 81 bis 85°/12 Torr und 0,25 g bei 85 bis 113°/12 Torr. Nach Boratisieren der bei 81 bis 85°/12 Torr siedenden Anteile und Redestillation erhielt man 0,31 g Oxyd vom Sdp. 79 bis 80°/11 Torr.

$d_4^{20} = 0,9409$; $n_D^{20} = 1,4703$; M_D ber. für C₁₁H₂₀O 50,03, gef. 49,92.

C ₁₁ H ₂₀ O	Ber. C 78,51	H 11,98 %
	Gef. C 78,65	H 11,91 %

Zyklisation von γ -Cyclo-homo-geraniol. 0,7 g γ -Cyclo-homo-geraniol, 1 cm³ abs. Benzol und 0,77 g Bortrifluorid-ätherat wurden in der bei α -Cyclo-homo-geraniol beschriebenen Weise zyklisiert. Nach Aufarbeiten und Boratisieren des Reaktionsproduktes wurden 0,36 g Oxyd vom Sdp. 82 bis 83°/12 Torr erhalten.

⁵ G. ROSENKRANZ, O. MANCERA, F. SONDEIMER und C. DJERASSI, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 520.

⁶ J. L. KNUNJANTS und B. P. FABRICHNYI, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 85 (1952) 793; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 9945.

$d_4^{20} = 0,9408$; $n_D^{20} = 1,4702$; M_D gef. 49,92

C ₁₁ H ₂₀ O	Ber. C 78,51	H 11,98 %
	Gef. C 78,35	H 12,08 %

Beckmann-Umlagerung von α -Jonon-oxim. α -Cyclo-homo-citral. Eine Lösung von 49 g α -Jonon-oxim in 250 cm³ wasserfreiem Pyridin wurde auf 0° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 115 g *p*-Acetamino-benzolsulfochlorid in 250 cm³ Pyridin versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Lösung unter Rühren zwei Stunden bei 10° und weitere zwei Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Hierauf goß man auf Eiswasser und führte das Pyridin unter Kühlung mit konz. HCl ins Hydrochlorid über, wobei sich ein braunes, dickflüssiges Öl abschied. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, ein gelbliches dickflüssiges Öl, wurde mit 500 cm³ 10 Gew.-% H₂SO₄ einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Wasserdampfdestillat wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Bicarbonatlösung geschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Als Rückstand verblieben 28,4 g eines nach Campher riechenden, gelblichen Öles, das in einem Vigreux-Kolben bei 10 Torr destilliert wurde:

1. 90–91°, 1,56 g, $n_D^{18} = 1,4804$;
2. 91–92°, 18,32 g, $n_D^{18} = 1,4806$;
3. 92–95°, 4,56 g, $n_D^{18} = 1,4880$.

Ausbeute an α -Cyclo-homo-citral berechnet auf α -Jonon-oxim 56%.

Semicarbazon Smp. 167 bis 168° aus Alkohol. Der Schmelzpunkt mit dem in der 3. Mitteilung⁷ beschriebenen Semicarbazon vom Smp. 168 bis 169° zeigte keine Erniedrigung.

Zusammenfassung

Durch Zyklisation von α - und γ -Cyclo-homo-geraniol wurde ein nach Ambra riechendes Oxyd C₁₁H₂₀O hergestellt.

⁷ *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1991.

C. F. SEIDEL und A. STORNI

Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

2-(1-Pyrrolidinyl)-methyl-testosteron*

Im Zusammenhang mit orientierenden Untersuchungen über den Verlauf der Reduktion von Enaminen enolisierter β -Dicarbonylverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid haben wir u. a. die Reduktion des Pyrrolidids I von 2-Hydroxymethylen-testosteron¹ untersucht.

Als Reaktionsprodukt der unter den unten angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Reduktion ließ sich in 47prozentiger Ausbeute eine kristalline Verbindung isolieren, welcher auf Grund der Elementaranalyse ($C_{24}H_{37}O_2N$) und der physikalischen Daten $\lambda_{\max} = 241 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,12$ in Feinsprit; $\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{konj.}}) 1661 \text{ cm}^{-1}$ (s), $\tilde{\nu}(\text{C} = \text{C}_{\text{konj.}}) 1625 \text{ cm}^{-1}$ (s) in CHCl_3 ; $pK^* = 8,18^2$

die Konstitution II³ zuzuschreiben ist. Ein derartiger Reaktionsverlauf scheint unseres Wissens bei konjugier-

ten Enaminen dieses Typus bisher noch nicht beobachtet worden zu sein⁴.

Experimenteller Teil

2 g 2-Hydroxymethylen-testosteron I wurden in 100 cm³ Benzol gelöst und mit 1 g Pyrrolidin zwei Stunden im Wasserabscheider gekocht. Man gab erneut 1 g Pyrrolidin zu und kochte eine weitere Stunde. Das Benzol und das überschüssige Pyrrolidin wurden am Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Das Rohprodukt (2,6 g, UV: $\lambda_{\max} 251 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,15$; 380 m μ , $\log \epsilon = 4,11$) wurde ohne weitere Reinigung wie folgt reduziert: Zu einer Suspension von 2 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 cm³ Äther ließ man unter Rühren eine Lösung des obigen Rohproduktes in 100 cm³ Tetrahydrofuran langsam zutropfen. Man kochte drei Stunden am Rückfluß und zersetzte das mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Reaktionsgemisch mit gesättigter Seignettesalzlösung. Es wurde mit Äther/Methylenchlorid sorgfältig ausgezogen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 30°C am Wasserstrahlvakuum entfernt. Das braune Öl kristallisierte beim Bespritzen mit Benzol zum großen Teil in langen Nadeln aus. Nach einmaligem Umlösen aus Benzol konnten 1238 mg (47%) eines Produktes vom Schmelzpunkt 190–192°C (Zers.) erhalten werden. Zur Analyse wurde eine Probe viermal aus Benzol umkristallisiert: Smp. 193–195°C (Zers.).

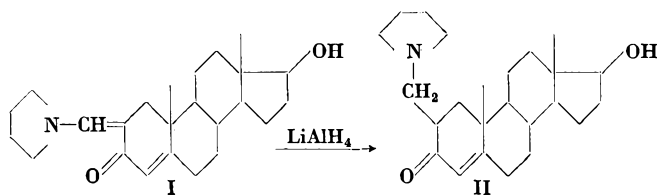
$[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$ $c = 1,294$ in Chloroform
 $C_{24}H_{37}O_2N$ gef. C 77,48% H 10,00% N 3,86%
 ber. C 77,58% H 10,04% N 3,77%

UV- und IR-Spektrum vgl. oben.

Wir danken der Ciba Aktiengesellschaft in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

J. MEIER

Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich



* Eingegangen am 13. Januar 1959.

¹ F. L. WEISENBORN, D. C. REMY und T. L. JACOBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 552.

² W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872.

³ Auf Grund der Entstehungsweise darf wohl angenommen werden, daß der Substituent in Stellung 2 die stabilere α -Lage einnimmt.

⁴ Vgl. V. M. MICOVIĆ und M. L. J. MIHAILOVIĆ, *Lithiumaluminiumhydride in Organic Chemistry*, Beograd 1955.