

Neben dieser langwelligsten treten kürzerwellige Schwingungen auf. Ihre Frequenz ist

$$\nu_s = 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi s}{n+1}}$$

und ihre Intensität ist sehr viel kleiner als die der langwelligsten Absorptionsbande.

Bei Carotinoiden sind ausser der langwelligsten Absorptionsbande, deren Lage durch die Formel richtig erfasst wird, auch kürzerwellige Banden vorhanden, wobei deren (viel kleinere) Intensität und deren Lage mit den aus der Formel berechneten Werten ebenfalls übereinstimmt.

Der Zahlenwert des auf Grund der Frequenzformel anzunehmenden Koppelungskoeffizienten ist so gross, dass eine Erhöhung des Zahlenwertes dieses Koeffizienten um 10 % zu einer freien Verschiebbarkeit der Elektronen in der Kettenrichtung und damit zu dem von *H. Kuhn* kürzlich behandelten Elektronengasmmodell führen würde.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

### 237. Untersuchungen über Organextrakte.

13. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Über die Isolierung von Jonon-Derivaten aus dem Harn trächtiger Stuten

von V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider.

(3. IX. 48.)

Neben dem (—)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3) C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O (I), dessen Isolierung und Konstitutionsaufklärung in zwei früheren Abhandlungen<sup>2)</sup> behandelt wurde, enthalten die neutralen Nebenprodukte der Oestron-Fabrikation<sup>3)</sup> aus dem Harn trächtiger Stuten weitere Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen, über die wir in der vorliegenden Mitteilung berichten wollen.

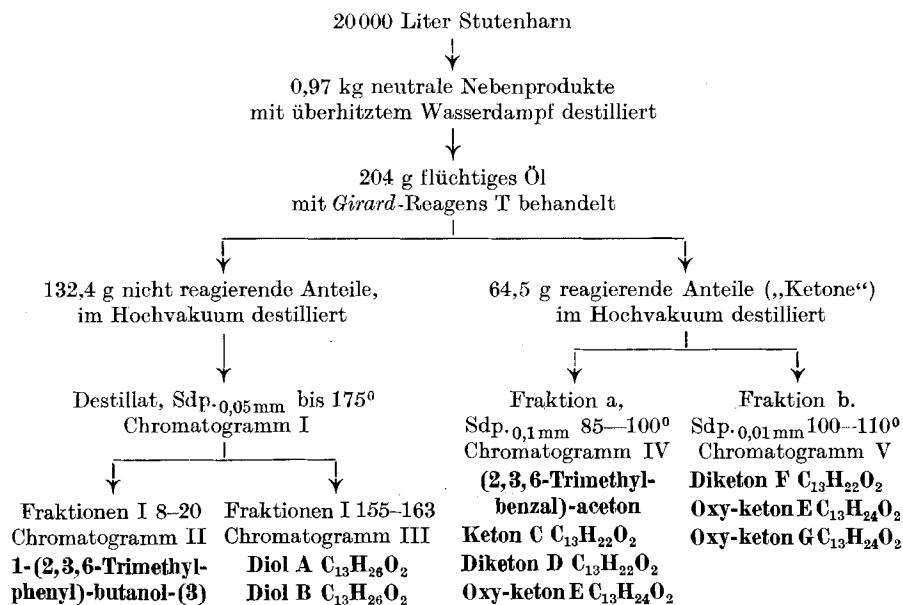
Ein bequemes Verfahren zur groben Abtrennung der Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen aus dem teerigen Ausgangsmaterial besteht in der Destillation mit schwach überhitztem Wasserdampf. Über die weitere Aufarbeitung des mit Wasserdampf über-

<sup>1)</sup> 12. Mitt. Helv. **30**, 1080 (1947).

<sup>2)</sup> V. Prelog und J. Führer, Helv. **28**, 583 (1945); V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, Helv. **30**, 113 (1947).

<sup>3)</sup> Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die freundliche Überlassung der in dieser Untersuchung verwendeten Nebenprodukte der Oestron-Fabrikation.

gehenden Öls gibt die schematische Übersicht sowie der experimentelle Teil Auskunft.



Aus den mit Wasserdampf flüchtigen Anteilen liessen sich bisher folgende Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen in reinem oder annähernd reinem Zustand isolieren:

1. das früher beschriebene  $(-)$ - $1\text{-}(2,3,6\text{-Trimethyl-phenyl})\text{-butanol-(3)}$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  (I),
2. ein Keton  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$  [ $(2,3,6\text{-Trimethyl-benzal)-aceton}$ ] (II),
3. und 4. zwei isomere Diole A und B,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ,
5. ein Keton C,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ,
6. und 7. zwei isomere Diketone D und F,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ,
8. und 9. zwei isomere Oxy-ketone E und G,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ .

Wenn man das früher beschriebene<sup>1)</sup> ungesättigte Keton  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$  berücksichtigt, welches im Laufe der vorliegenden Untersuchung nicht erhalten werden konnte, so beläuft sich die Zahl der aus Stutenharn isolierten Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen auf 10. Diese Verbindungen, welche entweder in krystallinem Zustand oder in Form krystalliner Derivate bisher isoliert wurden, bilden nur den kleineren Teil des ölichen Gemisches. Der grössere Teil, welcher sehr wahrscheinlich noch weitere Verbindungen dieser Reihe enthält, muss noch eingehender untersucht werden.

Das Keton  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$  besitzt die Konstitution eines  $(2,3,6\text{-Trimethyl-benzal)-acetons}$  (II), wie sich durch den Vergleich

<sup>1)</sup> Helv. **28**, 589 (1945).

seines Phenyl-semicarbazons mit einem aus dem früher synthetisch hergestellten Keton<sup>1)</sup> erhaltenen Phenyl-semicarbazon leicht feststellen liess. Die aus dem Harn isolierte und die synthetische Substanz zeigen den gleichen Schmelzpunkt, geben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung und besitzen praktisch gleiche, charakteristische Absorptionsspektren im U.V. (vgl. Fig. 1, Kurve 3).

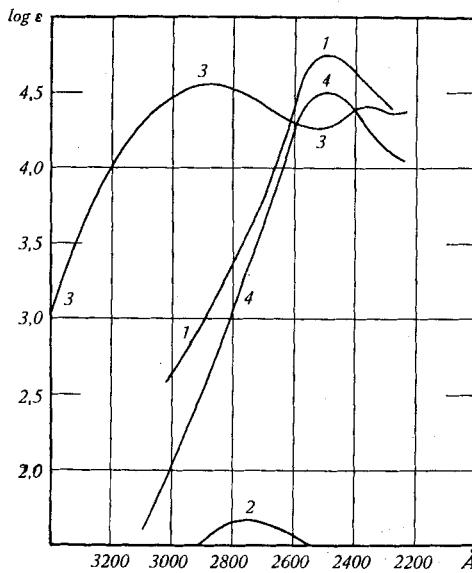


Fig. 1.

Die beiden Diole A und B,  $C_{13}H_{26}O_2$  und die beiden Oxyketone E und G,  $C_{13}H_{24}O_2$  konnten durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in das Diketon D,  $C_{13}H_{22}O_2$  übergeführt werden. Es handelt sich also um Verbindungen mit gleichem Kohlenstoffgerüst und gleicher Lage der Sauerstoffatome. Alle diese Verbindungen waren gesättigt und demnach monocyclisch. Über das Kohlenstoff-Gerüst gab die Reduktion des Diketons D nach *Wolff-Kishner* Auskunft. Es wurde dabei ein flüssiger, gesättigter Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{26}$  erhalten. Dieser liess sich auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und besonders auf Grund des Infrarotspektrums eindeutig als *cis*-Tetrahydro-jonan (III) identifizieren. Die Infrarot-Spektren der beiden stereoisomeren Tetrahydro-jonane, deren Herstellung in einer vor kurzem erschienenen Mitteilung aus unserem Laboratorium beschrieben ist<sup>2)</sup>, sind zusammen mit dem Infrarot-Spektrum des Kohlenwasserstoffs  $C_{13}H_{26}$  aus dem Diketon D in Fig. 2 abgebildet.

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 122 (1947).

<sup>2)</sup> V. Prelog und H. Frick, Helv. **31**, 417 (1948).

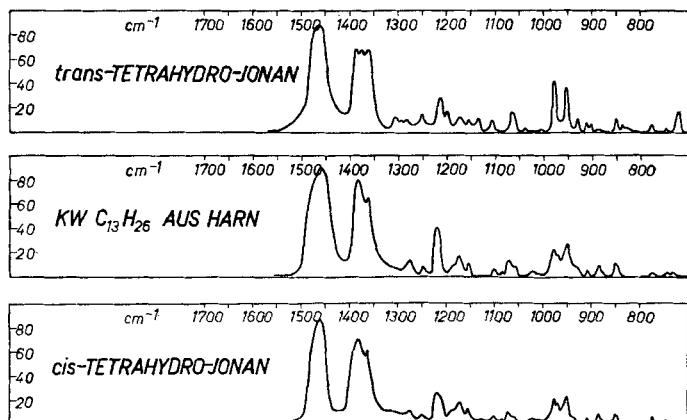


Fig. 2.

Das Diketon D gibt die Jodoform-Reaktion und eine positive Farbenreaktion auf die CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung nach Feigl<sup>1)</sup>. Es folgt daraus, dass eines der beiden Sauerstoffatome in den Verbindungen A, B, D, E und G dieselbe Lage einnimmt wie in den Jononen. Das Diketon D ist demnach ein Keto-cis-tetrahydro-jonon. Die beiden Diole stellen zwei von den entsprechenden vier möglichen stereoisomeren Oxy-cis-tetrahydro-jonolen dar. Die beiden Oxy-ketone E und G geben eine sehr schwache Feigl-Reaktion und enthalten wahrscheinlich keine CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung; es würde sich in diesem Falle um die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Keto-cis-tetrahydro-jonole handeln.

Durch Vergleich mit verschiedenen, von H. Frick<sup>2)</sup> synthetisch hergestellten Jonon-Derivaten und durch Abbauversuche liess sich zeigen, dass der zweite Sauerstoff in den Verbindungen A, B, D, E und G am Kohlenstoffatom 5 des Cyclohexan-Ringes sitzt. Diese Stelle ist bekanntlich in verschiedenen Naturstoffen, welche das Jonon-Gerüst enthalten (z. B. im Xanthophyll) mit Sauerstoff substituiert. Wir werden über die Untersuchungen, welche zur Bestimmung der Stellung des zweiten Sauerstoffs in den Tetrahydro-jonon-Derivaten aus dem Harn trächtiger Stuten dienten, in einer späteren Mitteilung ausführlich berichten.

Dem Diketon D kommt demnach die Formel IV, den stereoisomeren Diolen A und B die Formel V und den Oxy-ketonen E und G die Formel VI zu, wobei es nicht ganz sicher ist, ob bei den letztgenannten Verbindungen die Oxy- und die Keto-Gruppe nicht vertauscht werden müssen, da die jetzige Zuordnung nur auf einer Farbenreaktion beruht.

<sup>1)</sup> F. Feigl, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3rd. Ed., New York-Amsterdam 1946, S. 349.

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

Trotzdem die erwähnten Tetrahydro-jonan-Derivate mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zeigen sie innerhalb der Messfehlergrenzen kein optisches Drehungsvermögen. Es muss sich also entweder um Racemate oder um optische Antipoden mit einem sehr geringen spezifischen Drehungsvermögen handeln. Diese Frage soll später mit grösseren Mengen reiner Verbindungen, als uns bisher zur Verfügung standen, geprüft werden.

Das mit dem Diketon D isomere Keton C,  $C_{13}H_{22}O_2$ , lieferte ein Mono-(phenyl-semicarbazone), liess sich jedoch durch Kochen mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin und Salzsäure in ein Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazone) überführen, welches mit dem entsprechenden Derivat des Diketons D identisch war. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften des Diketons D und des aus dem Mono-(phenyl-semicarbazone) in Freiheit gesetzten Ketons C und besonders die Verschiedenheit der in Fig. 3 dargestellten Infrarotspektren der beiden Präparate zeigt jedoch deutlich, dass die beiden Verbindungen verschieden sind. Die Funktion des zweiten Sauerstoffatoms in der Verbindung C konnten wir nicht eindeutig bestimmen. Das Auftreten einer starken Bande bei  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,

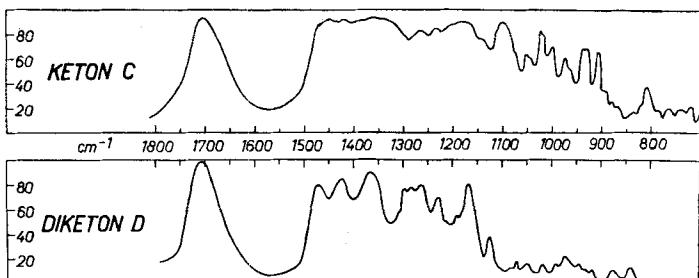


Fig. 3.

welche bei anderen Ketonen und Diketonen dieser Reihe nicht vorhanden ist, weist auf eine C—O—C-Gruppierung hin<sup>1)</sup>. Es wäre also möglich, dass es sich um ein Epoxid-keton handelt, welches durch das Kochen mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in das Derivat des Diketons D übergeht. Es ist noch zu bemerken, dass die Farbreaktionen des aus dem Phenyl-semicarbazone regenerierten Ketons C mit Tetranitro-methan und Eisen(III)-chlorid darauf hinweisen, dass bei der Behandlung mit Oxalsäure Nebenreaktionen stattgefunden haben und dass das freie Keton C nicht rein war.

Die Reinigung des Diketons F,  $C_{13}H_{22}O_2$ , welches ebenfalls mit Diketon D isomer ist, war mit grossen Schwierigkeiten verbunden; die Verbindung konnte deshalb bisher nicht eingehender untersucht werden.

<sup>1)</sup> Vgl. H. W. Thompson, Soc. 1948, 328.

Schliesslich möchten wir noch einige Überlegungen über die Herkunft der im Harn von trächtigen Stuten aufgefundenen Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen beifügen. Die Jonone wurden sowohl im Pflanzenreich als auch im Tierreich nur selten und in kleinen Mengen gefunden<sup>1)</sup><sup>2)</sup>. Es ist deshalb wenig wahrscheinlich, dass es sich bei den von uns isolierten Verbindungen um Stoffwechselprodukte der Jonone handelt.

Über die Umwandlungen, welche die Jonone im tierischen Organismus erleiden, ist verhältnismässig wenig bekannt. *H. J. Bielig* und *A. Hayasida*<sup>3)</sup> fanden, dass bei Verfütterung von  $\beta$ -Jonon an Kaninchen im Harn neben dem unveränderten  $\beta$ -Jonon das  $\beta$ -Jonol, Dihydro- $\beta$ -jonol, Oxy- $\beta$ -jonon, Oxy-dihydro- $\beta$ -jonon, Oxy- $\beta$ -jonol und Oxy-dihydro- $\beta$ -jonol ausgeschieden werden. Die neu eingetretene Oxy-Gruppe soll am Methyl in Stellung 3 sitzen. Die Hydrierung bis zu einem Tetrahydro-Derivat und die Dehydrierung ist bei diesen Versuchen nicht beobachtet worden.

Im Gegensatz zu den Jononen und ihren Derivaten mit 13 Kohlenstoffatomen sind Naturstoffe, welche bei einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen das Gerüst der Jonone enthalten, wie z. B. die meisten Carotinoide und das Vitamin A, ausserordentlich verbreitet. Es liegt deshalb die Annahme nahe, dass die im Harn von trächtigen Stuten aufgefundenen Derivate und Umwandlungsprodukte der Jonone durch Abbau der erwähnten Naturstoffe entstanden sind.

*K. Bloch*<sup>4)</sup> hat vor einigen Jahren mit Hilfe der Isotopen-technik gezeigt, dass sich ein grosser Teil des im Harn von schwangeren Frauen ausgeschiedenen Pregnandiols durch Abbau von Cholesterin bildet. Dadurch konnte er die alte Hypothese stützen, dass die Harn-Steroide Abbauprodukte der Sterine sind<sup>5)</sup>. Wenn man nun die Konstitution der Jonon-Derivate und der Steroide vergleicht, welche aus dem Harn von trächtigen Stuten isoliert wurden, so sieht man, dass dieselben Reaktionen, welche von den Sterinen zu den Harn-Steroiden führen, auch für den Übergang von Carotinoiden in die in dieser Abhandlung beschriebenen Jonon-Derivate in Frage kommen. In beiden Fällen wurde Abbau von Seitenketten, Hydrierung von Doppelbindungen und Carbonyl-Gruppen, Einführung neuer Hydroxyl-Gruppen und deren Oxydation, sowie Aromatisierung von Cyclohexan-Ringen beobachtet. Dem wichtigen Übergang von Cholesterin in die Pregnandiole würde z. B. der Übergang von Xanthophyll in die 5-Oxy-cis-tetrahydro-jonole entsprechen.

<sup>1)</sup> Vgl. *Y. R. Naves* und *G. R. Parry*, Helv. **30**, 419, 956 (1947), wo die ältere Literatur über das Vorkommen von Jononen im Pflanzenreich zusammengefasst ist.

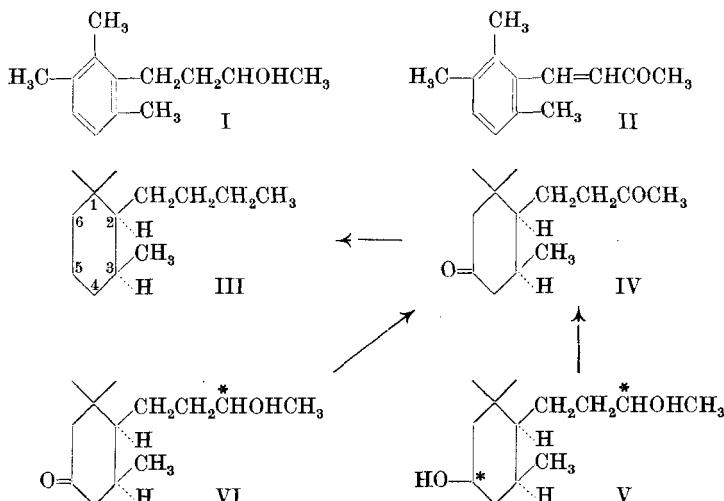
<sup>2)</sup> *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel* und *M. Pfeiffer*, Helv. **31**, 827 (1948) haben das Dihydro- $\gamma$ -jonon aus dem grauen Ambra, also einem tierischen Stoffwechselprodukt, isoliert.

<sup>3)</sup> Z. physiol. Ch. **266**, 99 (1940).

<sup>4)</sup> J. Biol. Ch. **157**, 661 (1945).

<sup>5)</sup> Vgl. *L. Ruzicka*, Helv. **19**, E 89 (1936); *R. E. Marker*, Am. Soc. **60**, 1725 (1938).

Besondere Erwähnung verdienen die aus dem Stutenharn isolierten aromatischen Verbindungen I und II, deren Bildung aus Verbindungen mit Jonon-Gerüst eine Aromatisierung des Cyclohexan-Ringes unter Retropinakolin-Umlagerung einer der geminalen Methyl-Gruppen in Stellung 1 voraussetzt. Wie in unserem Laboratorium beobachtet wurde<sup>1)</sup>, findet eine solche Reaktion unter gewissen Umständen *in vitro* leicht statt, so dass die Annahme, dass die aromatischen Derivate I und II Abbauprodukte von Verbindungen mit Jonon-Gerüst sind, berechtigt ist.



Wenn man die hier beschriebenen Jonon-Derivate und Umwandlungsprodukte als Abbauprodukte der Carotinoide betrachtet und eine Parallele zwischen ihnen und den Steroiden aus Harn zieht, so sei noch daran erinnert, dass auch die hormonale Wirksamkeit einiger Abbauprodukte der Sterine eine entfernte Analogie in der geschlechtsbestimmenden Wirkung gewisser Abbauprodukte der Carotinoide auf die Grünalge *Chlamydomonas eugametos* besitzt<sup>2)</sup>.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

0,97 kg der neutralen Nebenprodukte von der Oestron-Fabrikation, entsprechend etwa 20000 Liter Stutenharn, wurden zuerst mit gewöhnlichem und dann mit auf 150° überhitztem Wasserdampf destilliert. Die Destillate wurden mit Kochsalz gesättigt und gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen

<sup>1)</sup> Wir danken Hrn. Dr. O. Jeger für die Privatmitteilung seiner Ergebnisse, über welche er später selbst berichten wird.

<sup>2)</sup> R. Kuhn, F. Moewus und G. Wendt, B. 72, 1702 (1939); R. Kuhn und I. Löw, B. 74, 219 (1941).

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 204 g eines dunkel gefärbten Öls, welches 1 Stunde mit 110 g *Girard*-Reagens T und 60 cm<sup>3</sup> Eisessig in 1 Liter Alkohol unter Rückfluss gekocht wurde. Durch übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt man 132,4 g nicht reagierende Anteile und 64,5 g reagierende Anteile („Ketone“).

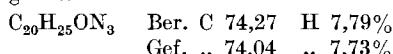
Die Aufarbeitung der mit *Girard*-Reagens T nicht reagierenden Anteile.

Das ölige Gemisch wurde zuerst in einem *Hickman*-Kolben destilliert. Die bis 175° bei 0,05 mm übergehenden Destillate (109,7 g) chromatographierte man in Benzol-Lösung an 3,3 kg Aluminiumoxyd (Aktivität III). Die Eluate wurden dabei in Fraktionen von je 500 cm<sup>3</sup> getrennt (Chromatogramm I).

Chromatogramm I.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat g
1—100	Benzol . . . . .	53,6
101—150	Äther . . . . .	10,2
151—165	Äther-Methanol 20 : 1 .	43,1
166—184	Äther-Methanol 10 : 1 .	4,1
185—202	Methanol . . . . .	1,3

Probeweise wurden einige Fraktionen mit Chrom(VI)-oxyd oxydiert und die Oxydationsprodukte in Phenyl-semicarbazone übergeführt. Aus 205 mg der Fraktion I, 13 erhielt man so 35 mg eines Phenyl-semicarbazons vom Smp. 168,5—170°, welches mit dem früher hergestellten Phenyl-semicarbazon des 1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanons-(3)<sup>1)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Zur Analyse wurde viermal aus Chloroform-Methanol umgelöst.

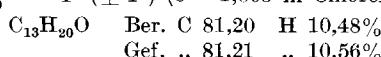
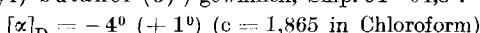


Die öigen Fraktionen 8—20 des Chromatogramms I (15,9 g) wurden darauf vereinigt und nochmals an 490 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographiert, wobei man Fraktionen von je 250 cm<sup>3</sup> auffing (Chromatogramm II).

Chromatogramm II.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat g
1—2	Benzol . . . . .	3,30
3—29	Benzol . . . . .	10,16
30—42	Benzol . . . . .	0,43
43—58	Äther . . . . .	0,61
59—61	Methanol . . . . .	1,52

Aus den krystallinen Fraktionen II, 3—29 liess sich durch Sublimation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Petroläther leicht das früher isolierte (—)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3)<sup>2)</sup> gewinnen, Smp. 94—94,5°.



<sup>1)</sup> Helv. **30**, 123 (1947).

<sup>2)</sup> Helv. **30**, 118 (1947).

Die Fraktionen 155—163 des Chromatogramms I wurden nochmals an 1,4 kg Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert und die Eluate in Fraktionen von je 500 cm<sup>3</sup> aufgetrennt (Chromatogramm III).

Chromatogramm III.

Faktion	Eluierungsmittel	Eluat g
1—86	Benzol . . . . .	14,6
87—106	Äther . . . . .	5,4
107—138	Äther-Methanol 200 : 1 .	14,3
139—165	Äther-Methanol 40 : 1 .	16,5
166—168	Methanol . . . . .	0,05

Die Fraktionen III, 107—165 krystallisierten nach einigem Stehen. Durch fraktionierte Krystallisation liessen sich daraus die beiden stereoisomeren Diole A und B C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> isolieren (s. S. 1808).

## Die Aufarbeitung der Ketone.

Die mit *Girard*-Reagens T reagierenden ölichen Anteile wurden zuerst durch Destillation im Hochvakuum in zwei Fraktionen, a und b, getrennt.

Die Fraktion a (31,1 g) besass folgende physikalische Eigenschaften: Sdp. 0,1 mm 85—110°, d<sub>4</sub><sup>17,5</sup> = 1,002; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5104; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 1,6° (± 0,1°) (in Substanz, 0,5 dm Rohr).

Eine Lösung der Fraktion a in Petroläther wurde an 0,9 kg Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) chromatographiert. Die Menge des Eluierungsmittels betrug 250 cm<sup>3</sup> pro Fraktion (Chromatogramm IV).

Chromatogramm IV.

Faktion	Eluierungsmittel	Eluat g
1—32	Petroläther . . . . .	10,6
33—37	Petroläther-Benzol 10 : 1	0,8
38—66	Benzol . . . . .	10,6
67—126	Äther . . . . .	7,0
127—130	Methanol . . . . .	1,5

Aus allen Fraktionen des Chromatogramms IV wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift die Phenyl-semicarbazone hergestellt: je 30 mg der Carbonyl-Verbindung wurden mit 50 mg Phenyl-semicarbazid in 0,75 cm<sup>3</sup> Methanol unter Zugabe von zwei Tropfen Eisessig gelöst, kurz erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Die Fraktionen IV, 8—29 geben ein Gemisch von Phenyl-semicarbazonen, aus welchem sich durch Auskochen mit Methanol und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel das Phenyl-semicarbazone eines Ketons C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O erhalten liess. Dieses wurde als (2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton identifiziert (s. S. 1811). Weitere Mengen des selben Phenyl-semicarbazons wurden durch Chromatographieren der Mutterlaugen an Aluminiumoxyd gewonnen. Es konnten insgesamt etwa 100 mg der reinen Verbindung isoliert werden.

Die Phenyl-semicarbazone der Fraktionen IV, 44—69 wurden durch Auskochen mit Methanol in einen schwer löslichen und einen leicht löslichen Anteil getrennt. Die in Methanol leichter löslichen Anteilegaben nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 1,65 g des Phenyl-semicarbazons eines Ketons C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Dieses wird weiterhin als Verbindung C bezeichnet (s. S. 1811).

Die schwer löslichen Anteile, welche aus Chloroform-Methanol umgelöst wurden, erwiesen sich als das Bis-(phenyl-semicarbazone) eines Diketons  $C_{13}H_{22}O_2$ , welches die Bezeichnung Verbindung D erhielt (s. S. 1812).

Aus den Fraktionen IV, 70—71 liessen sich durch Umkristallisieren aus Methanol weitere 120 mg des Phenyl-semicarbazons des Ketons C gewinnen, während die Fraktionen IV, 72—85 nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd und Umlösen aus Chloroform-Methanol etwa 100 mg des Bis-(phenyl-semicarbazons) des Diketons D gaben.

Die Phenyl-semicarbazone (188 mg) der Fraktionen IV, 86—105 wurden an 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert. Aus den Äther-Eluaten erhielt man etwa 40 mg Phenyl-semicarbazone eines Oxy-ketons E  $C_{13}H_{24}O_2$  (s. S. 1812).

Die bei der Destillation der „Ketone“ erhaltene Fraktion b wog 19,5 g und zeigte folgende physikalische Eigenschaften: Sdp.  $0,01\text{ mm}$   $100\text{--}110^\circ$ ;  $d_4^{18} = 1,002$ ;  $n_D^{20} = 1,5014$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -5,2^\circ (\pm 0,1^\circ)$  (in Substanz, 0,5 dm Rohr). Sie wurde in Benzol-Lösung an 600 g Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert. Für die Eluierung verwendete man 250 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel pro Fraktion (Chromatogramm V).

#### Chromatogramm V

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat g
1—56	Benzol . . . . .	12,9
57—76	Äther . . . . .	3,9
77—83	Methanol . . . . .	2,42

Aus den Fraktionen V, 3 und 4 fielen beim Umsetzen mit Phenyl-semicarbazid etwa 2 g eines krystallinen Produktes aus, aus welchem durch fraktionierte Krystallisation das Bis-(phenyl-semicarbazone) eines Diketons F  $C_{13}H_{22}O_2$  abgetrennt werden konnte (s. S. 1812).

Aus den Fraktionen V, 8—16 liessen sich kleine Mengen des schon aus den Fraktionen IV, 86—105 isolierten Phenyl-semicarbazons des Oxy-ketons E  $C_{13}H_{24}O_2$  gewinnen.

Die Fraktionen V, 29—59 lieferten nach einigem Stehen Phenyl-semicarbazone, aus welchen durch Umlösen aus Chloroform-Methanol 370 mg des Phenyl-semicarbazons eines neuen Oxy-ketons G  $C_{13}H_{24}O_2$  erhalten wurden (s. S. 1813).

#### Einzelne Verbindungen.

##### Trennung der stereoisomeren Diole A und B.

Zur weiteren Reinigung wurden die krystallinen Fraktionen 107—165 des Chromatogramms III zuerst einzeln in einem Fingerkolben im Hochvakuum destilliert (0,05 mm, Badtemperatur  $70\text{--}95^\circ$ ). Die Destillate gaben nach Umkristallisieren aus Methanol-Petroläther oder Aceton-Petroläther Produkte, welche bei  $80\text{--}105^\circ$  schmolzen und aus zwei Arten von Krystallen, Nadeln und kugeligen Aggregaten, bestanden. Da die Versuche zur chromatographischen Trennung des Gemisches nicht zum Ziel führten, wurden die durch Destillation im Hochvakuum vorgereinigten Fraktionen 110—155 zusammengefügt (12,31 g) und einer systematischen fraktionsreichen Krystallisation nach dem Dreieckschema aus Chloroform-Petroläther unterworfen. Die Isolierung liess sich durch die geeigneten Stellen durchgeföhrt grobe mechanische Trennung der zwei Krystallarten beschleunigen. Es gelang schliesslich, 2,69 g eines in farblosen Nadeln krystallisierenden Diols A vom Smp.  $110\text{--}112^\circ$  und 2,65 g eines in weissen kugeligen Aggregaten krystallisierenden Diols B vom Smp.  $121\text{--}123^\circ$  zu isolieren. Beide Verbindungen gaben miteinander eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Diol A  $C_{13}H_{26}O_2$ .

Das durch Umkristallisieren erhaltenes Präparat wurde zur Analyse im Hochvakuum bei  $65^\circ$  sublimiert. Smp.  $110\text{--}112^\circ$ . Es zeigte keine Gelbfärbung mit Tetranitro-methan.

$$[\alpha]_D^{22} = 0^\circ (\pm 2^\circ) \text{ (in Chloroform)}$$

3,665 mg Subst. gaben 9,773 mg  $CO_2$  und 4,022 mg  $H_2O$

$C_{13}H_{26}O_2$  Ber. C 72,84 H 12,33%

Gef. „ 72,77 „ 12,28%

Das Bis-(phenyl-urethan) wurde auf übliche Weise mit Phenyl-isocyanat hergestellt. Zur Analyse wurde es in Benzol-Lösung durch chromatographische Analyse an Aluminiumoxyd (Aktivität III) gereinigt, aus wässrigem Methanol und Chloroform-Petroläther umkristallisiert und bei  $90^\circ$  im Hochvakuum getrocknet; Smp.  $171\text{--}179^\circ$ .

3,648 mg Subst. gaben 9,563 mg  $CO_2$  und 2,602 mg  $H_2O$

2,754 mg Subst. gaben 0,154 cm<sup>3</sup>  $N_2$  ( $12^\circ$ , 721 mm)

$C_{27}H_{36}O_4N_2$  Ber. C 71,65 H 8,02 N 6,19%

Gef. „ 71,54 „ 7,98 „ 6,35%

Oxydation des Diols A mit Chrom(VI)-oxyd zum Diketon  $C_{13}H_{22}O_2$ . Zu 100 mg Diol A in 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig tropfte man innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 94 mg Chrom(VI)-oxyd in 0,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 7 cm<sup>3</sup> Eisessig und liess dann das Gemisch über Nacht stehen. Die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen, ölichen neutralen Reaktionsprodukte wurden mit 145 mg Phenyl-semicarbazid in 4 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten fielen 200 mg eines Bis-(phenyl-semicarbazons) aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei  $209\text{--}210^\circ$  schmolz. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei  $75^\circ$  getrocknet.

3,754 mg Subst. gaben 9,383 mg  $CO_2$  und 2,529 mg  $H_2O$

2,900 mg Subst. gaben 0,460 cm<sup>3</sup>  $N_2$  ( $17^\circ$ , 732 mm)

$C_{27}H_{36}O_2N_6$  Ber. C 68,04 H 7,61 N 17,63%

Gef. „ 68,21 „ 7,54 „ 17,99%

Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum im U.V. zeigte ein Absorptionsmaximum bei  $250 \mu\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,75$  (vgl. Fig. 1, Kurve 1).

Bei einem zweiten Oxydationsversuch erhielt man aus 1 g Diol A 0,91 g des ölichen freien Diketons  $C_{13}H_{22}O_2$ , Sdp. 0,02 mm  $95\text{--}100^\circ$ , welches zur Analyse im Kragenkölbchen rektifiziert wurde.

$$d_4^{23} = 0,9918 \quad n_D^{23} = 1,4768$$

Mol.-Refraktion  $C_{13}H_{22}O_2$  Ber. 60,05 Gef. 59,9

3,726 mg Subst. gaben 10,127 mg  $CO_2$  und 3,489 mg  $H_2O$

$C_{13}H_{22}O_2$  Ber. C 74,24 H 10,55%

Gef. „ 74,17 „ 10,48%

Die Verbindung gab keine Farbenreaktionen mit Tetranitromethan und mit Eisen(III)-chlorid. Die Reaktion auf die  $CH_3CO$ -Gruppe nach Feigl war positiv. Das Absorptionsspektrum im U.V. zeigte die Abwesenheit konjugierter Chromophore; es ist nur eine, der Carbonyl-Gruppe entsprechende, schwache Bande bei  $275 \mu\mu$  ( $\log \epsilon = 1,7$ ) anwesend (Fig. 1, Kurve 2).

Das Dioxim des Diketons  $C_{13}H_{22}O_2$  wurde 4 mal aus wässrigem Methanol umkristallisiert und zur Analyse im Hochvakuum sublimiert; Smp.  $158\text{--}158,5^\circ$ .

3,823 mg Subst. gaben 9,094 mg  $CO_2$  und 3,412 mg  $H_2O$

3,718 mg Subst. gaben 0,384 cm<sup>3</sup>  $N_2$  ( $19^\circ$ , 730 mm)

$C_{13}H_{24}O_2N_2$  Ber. C 64,96 H 10,07 N 11,66%

Gef. „ 64,92 „ 9,99 „ 11,60%

Reduktion des Diketons  $C_{13}H_{22}O_2$  aus dem Diol A nach Wolff-Kishner. 640 mg des Diketons wurden mit 660 mg Hydrazinhydrat und einer Natriummethylat-

Lösung aus 460 mg Natrium in 10 cm<sup>3</sup> Methanol 6 Stunden auf 180—195° erhitzt. Das Reaktionsgemisch verdünnte man mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge wurden mit Calciumchlorid-Lösung, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand (454 mg) destillierte man über Natrium in einer Mikro-Kolonne nach *Craig*.

$$d_4^{20} = 0,8289 \quad n_D^{20} = 1,4553$$

Mol.-Refraktion C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> Ber. 60,03 Gef. 59,7

3,564 mg Subst. gaben 11,174 mg CO<sub>2</sub> und 4,581 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> Ber. C 85,63 H 14,37%

Gef. „ 85,56 „ 14,38%

Die physikalischen Eigenschaften, besonders aber das Absorptionsspektrum im Infrarot zeigen eindeutig, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff identisch ist mit dem früher synthetisch hergestellten *cis*-Tetrahydro-jonan (vgl. Fig. 2 und Anhang S. 1814).

#### Diol B C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>.

Zur Analyse wurde das umkristallisierte Präparat 2mal im Hochvakuum bei 75—85° sublimiert; Smp. 121—123°. Die Verbindung färbte sich nicht gelb mit Tetrinitromethan.

3,640 mg Subst. gaben 9,712 mg CO<sub>2</sub> und 3,986 mg H<sub>2</sub>O

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = -0,1 (± 0,4) (c = 5,72 in Chloroform)

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,84 H 12,33%

Gef. „ 72,81 „ 12,25%

Oxydation des Diols B mit Chrom(VI)-oxyd zum Diketon C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Aus 100 mg Diol B wurden auf analoge Weise wie bei Diol A beschrieben 169 mg eines Bis-(phenyl-semicarbazons) erhalten, welches ebenfalls bei 209,5—210° schmolz und mit dem aus Diol A erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

3,672 mg Subst. gaben 9,154 mg CO<sub>2</sub> und 2,510 mg H<sub>2</sub>O

2,632 mg Subst. gaben 0,421 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 714 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 68,04 H 7,61 N 17,63%

Gef. „ 68,03 „ 7,65 „ 17,56%

Das Absorptionsspektrum im U.V. war praktisch identisch mit dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Absorptionsspektrum des aus dem Diol A hergestellten Präparates (vgl. Fig. 1, Kurve 1).

Das aus 1 g Diol B hergestellte freie Diketon C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Sdp. 0,02 mm 95—100° zeigte folgende Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0,9932 \quad n_D^{20} = 1,4764$$

Mol.-Refraktion C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. 60,05 Gef. 59,8

3,128 mg Subst. gaben 8,509 mg CO<sub>2</sub> und 2,935 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55%

Gef. „ 74,24 „ 10,50%

Das Infrarot-Spektrum des Diketons C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> ist in Fig. 3 dargestellt.

Das Dioxim schmolz bei 158—158,5° und gab mit dem Dioxim des Diketons C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> aus Diol A keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,618 mg Subst. gaben 8,608 mg CO<sub>2</sub> und 3,245 mg H<sub>2</sub>O

3,968 mg Subst. gaben 0,408 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 730 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 64,96 H 10,07 N 11,66%

Gef. „ 64,93 „ 10,04 „ 11,55%

Zum Vergleich mit dem Diketon D wurde noch das Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon) hergestellt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 200,5—201,5°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,767 mg Subst. gaben 7,290 mg CO<sub>2</sub> und 1,748 mg H<sub>2</sub>O  
 2,482 mg Subst. gaben 0,438 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 719 mm)  
 C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 52,62 H 5,30 N 19,64%  
 Gef. „ 52,81 „ 5,19 „ 19,45%

Die Reduktion des Diketons C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> aus dem Diol B nach Wolff-Kishner ergab einen Kohlenwasserstoff, der ebenso wie der analoge Kohlenwasserstoff C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> aus dem Diol A mit cis-Tetrahydro-jonan identisch war, wie u. a. auch durch die Identität der Infrarot-Spektren bewiesen werden konnte.

d<sub>4</sub><sup>23</sup> = 0,8287 n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4535  
 Mol.-Refraktion C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> Ber. 60,03 Gef. 59,5  
 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> Ber. C 85,63 H 14,37%  
 Gef. „ 85,70 „ 14,32%

#### (2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton (II).

Das aus den Fraktionen 8—29 des Chromatogramms IV isolierte Phenyl-semicarbazone bildete aus Methanol farblose Nadelchen vom Smp. 202—204°, die sich beim Aufbewahren gelb färbten. Die Verbindung gab mit einem synthetisch hergestellten Vergleichspräparat<sup>1)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung, und besass ein damit praktisch identisches Absorptionsspektrum im U.V. (vgl. Fig. 1, Kurve 3). Die Spektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

3,712 mg Subst. gaben 10,131 mg CO<sub>2</sub> und 2,407 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 74,73 H 7,21%  
 Gef. „ 74,48 „ 7,26%

#### Keton C C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>.

Die in Methanol leichter löslichen Phenyl-semicarbazone aus den Fraktionen 44—69 des Chromatogramms IV sowie diejenigen aus den Fraktionen 70—71 desselben Chromatogramms wurden mehrmals aus Methanol umkristallisiert bis der Smp. bei 189,5—190,5° konstant blieb. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,814 mg Subst. gaben 9,769 mg CO<sub>2</sub> und 2,908 mg H<sub>2</sub>O  
 3,241 mg Subst. gaben 0,366 mg N<sub>2</sub> (23°, 721 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 69,94 H 8,51 N 12,23%  
 Gef. „ 69,90 „ 8,53 „ 12,35%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene U.V.-Absorptionsspektrum des Phenylsemicarbazons (vgl. Fig. 1, Kurve 4) war identisch mit dem Absorptionsspektrum der Phenyl-semicarbazone anderer cyclischer, gesättigter Ketone.

Aus 500 mg Phenyl-semicarbazone wurde durch Erhitzen im Wasserdampfstrom mit 6 g Oxalsäure das freie Keton regeneriert.

d<sub>4</sub><sup>26</sup> = 1,0057; n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4852  
 Mol.-Refraktion Gef. 59,95  
 [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = 0,00° (± 0,05°) (in Substanz, 0,5 dm Rohr)  
 3,888 mg Subst. gaben 10,566 mg CO<sub>2</sub> und 3,674 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55%  
 Gef. „ 74,16 „ 10,57%

Das freie Keton gab eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und eine positive Reaktion nach Feigl auf die CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung. Es nahm bei einem Hydrierungsversuch mit Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator in Feinspritz keinen Wasserstoff auf. Das Infrarot-Spektrum des Ketons ist in Fig. 3 dargestellt.

Durch Kochen von 58 mg Keton C mit 165 mg 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol und Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure erhielt man ein Bis-

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 122 (1947).

(2,4-dinitrophenyl-hydrazone), welches nach 5maligem Umlösen aus Chloroform-Alkohol bei 196—197° schmolz und mit dem Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazone) des Diketons D (s. S. 1812) keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,788 mg Subst. gaben 7,283 mg CO<sub>2</sub> und 1,732 mg H<sub>2</sub>O  
2,227 mg Subst. gaben 0,385 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 727 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 52,62 H 5,30 N 19,64%  
Gef. „ 52,47 „ 5,12 „ 19,21%

#### Diketon D C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>.

Das in Methanol schwerlösliche Bis-(phenyl-semicarbazone) aus den Fraktionen 44—69 und 72—105 des Chromatogramms IV wurde aus Chloroform-Methanol bis zum konstanten Smp. 208—210° umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

[α]<sub>D</sub> = 0° (± 2°) (in Chloroform)

3,845; 3,650 mg Subst. gaben 9,537; 9,101 mg CO<sub>2</sub> und 2,604; 2,505 mg H<sub>2</sub>O  
2,623; 2,160 mg Subst. gaben 0,422; 0,333 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 720 mm; 18°, 727 mm)  
C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 68,04 H 7,61 N 17,63%  
Gef. „ 67,69; 68,05 „ 7,57; 7,68 „ 17,52; 17,29%

Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum im U.V. war mit demjenigen der Bis-(phenyl-semicarbazone) der Diketone C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> aus den Diolen A und B identisch (vgl. Fig. 1, Kurve 1). Die drei Präparate gaben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung.

#### Oxy-keton E C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>.

Das durch chromatographische Analyse der Phenyl-semicarbazone aus den Fraktionen 86—105 des Chromatogramms IV erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Methanol umkrystallisiert und zur Analyse bei 70° im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 40 mg; Smp. 189—190°. Eine weitere kleine Menge derselben Verbindung (11 mg) konnte aus den Fraktionen 8—16 des Chromatogramms V isoliert werden.

[α]<sub>D</sub> = 0° (± 2°) (in Chloroform)

3,764 mg Subst. gaben 9,590 mg CO<sub>2</sub> und 3,029 mg H<sub>2</sub>O  
2,596 mg Subst. gaben 0,284 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 726 mm)  
C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 69,53 H 9,05 N 12,16%  
Gef. „ 69,53 „ 9,00 „ 12,18%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum im U.V. war mit den Absorptionsspektren anderer Phenyl-semicarbazone von gesättigten, cyclischen Ketonen identisch (vgl. Fig. 1, Kurve 4).

Durch Spaltung mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom wurde aus 30 mg des Phenyl-semicarbazons das freie Oxy-keton regeneriert. Es gibt eine nur ausserordentlich schwache Reaktion auf die CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung nach Feigl. Der Rest des ölichen Oxyketons wurde in Eisessig auf übliche Weise mit Chrom(VI)-oxyd oxydiert. Das Oxydationsprodukt lieferte etwa 10 mg eines Bis-(phenyl-semicarbazons), welches zur Analyse 3mal aus Chloroform-Methanol umgelöst und im Hochvakuum bei 90° getrocknet wurde; Smp. 208—209°.

2,884 mg Subst. gaben 7,129 mg CO<sub>2</sub> und 1,945 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 68,04 H 7,61%  
Gef. „ 67,46 „ 7,56%

Mit dem Bis-(phenyl-semicarbazone) des Diketons D gab die Verbindung keine Schmelzpunktserniedrigung.

#### Diketon F C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>.

Aus den Phenyl-semicarbazonen der Fraktionen 3 und 4 des Chromatogramms V liess sich durch Krystallisation aus Chloroform-Methanol ein Bis-(phenyl-semi-

carbazone) vom Smp. 227—228° abtrennen, welches nach Trocknen im Hochvakuum bei 90° analysiert wurde.

3,780; 3,704 mg Subst. gaben	9,350; 9,160 mg CO <sub>2</sub> und	2,546; 2,464 mg H <sub>2</sub> O
2,560; 2,494 mg Subst. gaben	0,415; 0,405 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 725 mm; 19°, 726 mm)	
C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 67,50	H 7,41 N 18,17%
C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	„ „ 68,04	„ 7,61 „ 17,63%
Gef. „	67,50; 67,49	„ 7,54; 7,44 „ 18,14; 18,14%

Das Bis-(phenyl-semicarbazone) wurde auf übliche Weise mit Oxalsäure im Wasser dampfstrom gespalten. Das erhaltene, ölige Diketon zeigte eine schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan und eine positive *Feigl*-Reaktion auf die CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung.

Aus 44 mg Diketon wurde das Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon) hergestellt. Man erhielt nach 5maligem Umlösen aus Chloroform-Alkohol 8,5 mg orangegelbe Krystalle vom Smp. 209—212° (Mikrosmp.). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,802; 3,726 mg Subst. gaben	7,274; 7,124 mg CO <sub>2</sub> und	1,789; 1,760 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	Ber. C 51,79	H 5,07%
C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	„ „ 52,62	„ 5,30%
Gef. „	52,21; 52,32	„ 5,27; 5,28%

Ein Teil des ölichen Diketons wurde über Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert. Aus verschiedenen Fraktionen hergestellte Bis-(phenyl-semicarbazone) schmolzen bei 227—228° und gaben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,779 mg Subst. gaben	9,382 mg CO <sub>2</sub> und	2,493 mg H <sub>2</sub> O
2,784 mg Subst. gaben	0,436 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 724 mm)	
C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 67,50	H 7,41 N 18,17%
C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	„ „ 68,04	„ 7,61 „ 17,63%
Gef. „	67,75	„ 7,38 „ 17,26%

47 mg des Diketons wurden mit 29 mg vorhydriertem Platinoxyd-Katalysator in Feinsprit hydriert. Nachdem etwa 2 Mol Wasserstoff aufgenommen worden waren (13,9 cm<sup>3</sup> bei 17°, 713 mm), war die Hydrierung beendet. Das Hydrierungsprodukt wurde in 1,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 52 mg Chrom(VI)-oxyd in 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig über Nacht stehen gelassen. Das Oxydationsprodukt gab ein Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon), welches nach 6maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 215—218° schmolz. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,722 mg Subst. gaben	7,194 mg CO <sub>2</sub> und	1,800 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	Ber. C 52,62	H 5,30%
Gef. „	52,75	„ 5,41%

#### Oxy-keton G C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>.

Aus den Fraktionen 29—59 des Chromatogramms V fiel nach einigen Tagen ein in grossen Prismen oder dünnen Nadeln kristallisierendes Phenyl-semicarbazone aus. Beide Präparate schmolzen nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 140—141° und gaben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

3,864 <sup>1)</sup> ; 3,760 <sup>2)</sup> mg Subst. gaben	9,863; 9,578 mg CO <sub>2</sub> und	3,088; 3,068 mg H <sub>2</sub> O
2,154 <sup>1)</sup> Subst. gaben	0,236 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 725 mm)	
C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 69,52	H 9,05 N 12,16%
Gef. „	69,66; 69,53	„ 8,94; 9,13 „ 12,26%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum im U.V. war praktisch identisch mit demjenigen der Phenyl-semicarbazone anderer cyclischer Monoketone (vgl. Fig. 1, Kurve 4).

Aus 180 mg Phenyl-semicarbazone wurde das freie Oxy-keton zurückgewonnen. Es zeigte eine sehr schwache *Feigl*-Reaktion, was eher auf die Abwesenheit einer CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung hinweist. Mit Eisen(III)-chlorid gab es keine Farbenreaktion.

<sup>1)</sup> Nadeln.

<sup>2)</sup> Prismen.

80 mg Oxy-keton wurden in 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 90 mg Chrom(VI)-oxyd in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig oxydiert. Das Oxydationsprodukt zeigte eine deutliche *Feigl*-Reaktion auf die CH<sub>3</sub>CO-Gruppierung. Sein Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon) schmolz nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 200–201,5° und wurde zur Analyse bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,927 mg Subst. gaben 7,558 mg CO<sub>2</sub> und 1,754 mg H<sub>2</sub>O

2,874 mg Subst. gaben 0,502 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 723 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 52,62 H 5,30 N 19,64%

Gef. „ 52,52 „ 5,00 „ 19,35%

Das Bis-(phenyl-semicarbazone) des Oxydationsproduktes schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 208–209°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,299 mg Subst. gaben 8,230 mg CO<sub>2</sub> und 2,270 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 68,04 H 7,61%

Gef. „ 68,08 „ 7,70%

Die beiden krystallinen Derivate des Oxydationsproduktes gaben mit den entsprechenden Derivaten des Diketons D keine Schmelzpunktserniedrigung.

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

#### Anhang von H. Günthard.

Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Infrarot-Spektrophotometer Type 12A aufgenommen. Die Schichtdicke betrug 0,02 ± 0,005 mm. Die Messungen wurden im flüssigen Zustand bei Zimmertemperatur ausgeführt. Spektrale Spaltweite (Natriumchlorid-Prisma):

$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	700	1000	1250	1500	2100
$\Delta \tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	2	4	6	11	15

Genauigkeit der Frequenzmessung ± 0,4%

Genauigkeit der Absorptionsmessung ± 5%

Die Abszissen in Fig. 2 und 3 geben die Wellenzahlen, die Ordinaten die Prozente der Absorption an.

#### Zusammenfassung.

Aus den neutralen Nebenprodukten von der Oestron-Fabrikation aus dem Harn trächtiger Stuten wurden 10 Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen isoliert.

Die Konstitution folgender Verbindungen konnte ganz oder teilweise aufgeklärt werden:

1. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O: (–)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3) (vgl. Helv. 30, 113 (1947)),

2. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O: (2,3,6-Trimethyl-benzal)-acetone,

3. und 4. C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: zwei diasteromere 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonole,

5. und 6. C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: zwei diastereomere 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonole (?),

7. C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonone.

Es wird die Auffassung vertreten, dass die isolierten Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen Abbauprodukte der Carotinoide sind.

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