

187. Über die Reduktion von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen nach Wolff-Kishner.

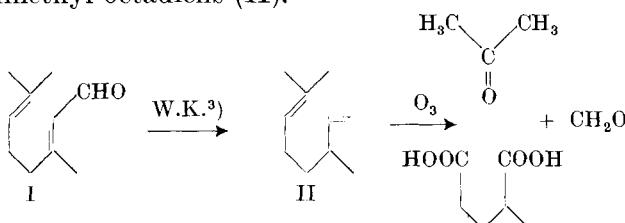
3. Mitteilung¹⁾.

von R. Fischer, G. Lardelli und O. Jeger.

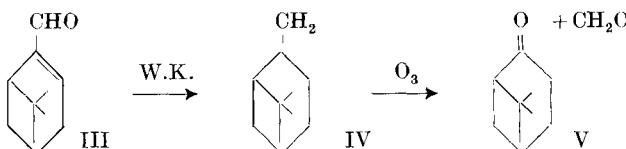
(12. VI. 51.)

Nachfolgend beschreiben wir einige weitere Beispiele der Verschiebung der Doppelbindung bei der Reduktion der α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen nach der Methode von Wolff-Kishner¹⁾.

Das Citral (I) wurde schon von N. Kishner reduziert, die Reaktionsprodukte jedoch nur oberflächlich charakterisiert²⁾. In unseren Versuchen lieferte es beim Erhitzen mit 10-proz. Natriumäthylat und Hydrazinhydrat auf 210° einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈, der beim Abbau mit Ozon, Formaldehyd, Aceton und α -Methyl-glutarsäure ergab. Das Reduktionsprodukt besitzt daher die Struktur eines $\Delta^{2,7}$ -2,6-Dimethyl-octadiens (II).



Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie oben beschrieben, lieferte das Myrtenal (III)⁴⁾ ein Reduktionsprodukt, in welchem an Hand der Ergebnisse des Ozonabbaues, der zu Formaldehyd und dem Norpinon (V)⁵⁾ führte, das β -Pinen (IV)⁶⁾ vorliegt.



Präparativ von Bedeutung ist die Reduktion von Δ^5 -Cholesten-7-on (VI)⁷⁾, bei welcher das bisher unbekannte Δ^6 -Cholesten (VII) und

¹⁾ 1. Mitt. G. Lardelli & O. Jeger, Helv. **32**, 1817 (1949); 2. Mitt. R. Fischer, G. Lardelli & O. Jeger, Helv. **33**, 1335 (1950).

²⁾ JR **43**, 960 (1911), C. **1911** II, 1925; JR **45**, 1779 (1913); C. **1914** I, 1496.

³⁾ W.K. lies Wolff-Kishner.

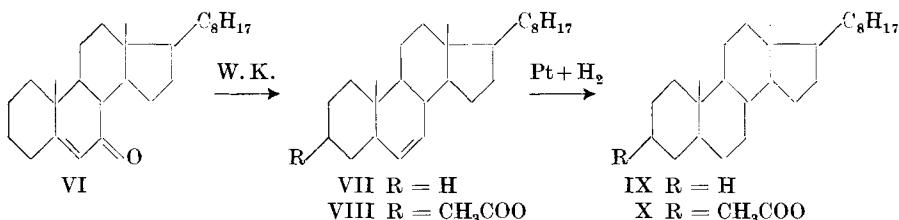
⁴⁾ F. W. Semmler & K. Bartelt, B. **40**, 1363 (1907).

⁵⁾ O. Wallach, A. **313**, 364 (1900).

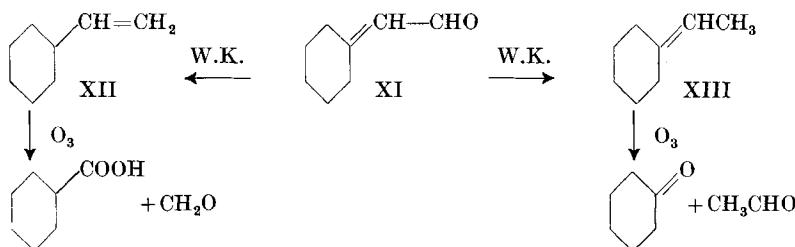
⁶⁾ O. Wallach, A. **363**, 10 (1908).

⁷⁾ A. Windaus & E. Kirchner, B. **53**, 614 (1920).

Cholestan (IX) entstanden. Die Lage der Doppelbindung im Reduktionsprodukt VII folgt aus dem Vergleich der molekularen Drehungsdifferenzen der Verbindungspaire Δ^6 -Cholesten (VII) — Cholestan (IX) und Δ^6 -3 β -Acetoxy-cholesten (VIII)¹⁾ — 3 β -Acetoxy-cholestan (X). Im ersten Falle findet man eine molekulare Drehungsverschiebung von -415° , im zweiten eine solche von -440° . Das Δ^6 -Cholesten lieferte bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig-Essigester-Lösung erwartungsgemäss das gesättigte Cholestan (IX).



Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Versuchen, in denen die Verschiebung der Doppelbindung praktisch quantitativ erfolgte, findet bei der Reduktion von Cyclohexyliden-acetaldehyd (XI)²⁾ die Verschiebung nur zu etwa einem Drittel statt. Das hier gewonnene Reduktionsgemisch C₈H₁₄ lieferte nämlich beim Abbau mit Ozon, neben Hexahydro-benzoësäure und Formaldehyd etwa das Doppelte an Cyclohexanon und Acetaldehyd. In dem Reaktionsprodukt liegen demnach die Kohlenwasserstoffe XII und XIII vor.



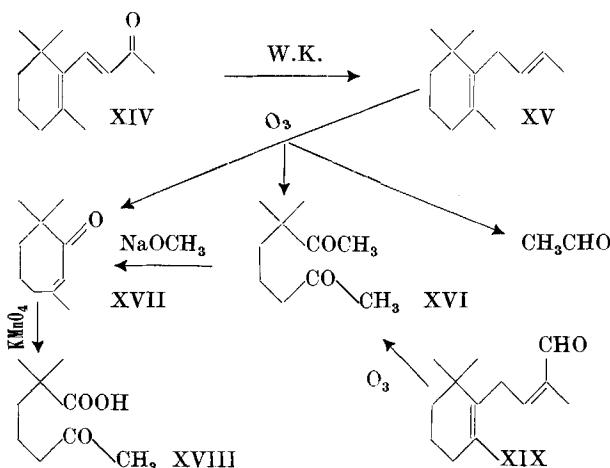
Von besonderem Interesse ist die Umsetzung des β -Jonons (XIV), welches die zweifach ungesättigte Gruppierung $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ enthält. Das β -Jonon-semicarbazone, wie auch das in reiner Form nicht isolierte β -Jonon-hydrazone liefern dabei einen identischen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff C₁₃H₂₂, dessen Doppelbindungen an Hand des UV.-Absorptionsspektrum nicht konjugiert sind³⁾. Die Konstitution XV dieses Kohlenwasserstoffes wurde auf Grund folgender Abbauversuche abgeleitet: Bei der Ozonisation

¹⁾ O. Wintersteiner & M. Moore, Am. Soc. **72**, 1923 (1950); D. H. R. Barton & W. J. Rosenfelder, Nature **164**, 316 (1949).

²⁾ J. B. Aldersley & G. N. Burkhardt, Soc. **1938**, 545.

³⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

liess sich als leichtflüchtiges Abbauprodukt Acetaldehyd, in Form seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons erfassen. Aus den höher siedenden, neutralen Abbauprodukten gelang es, ein gelbes Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazone) $C_{22}H_{26}O_8N_8$ und ein rotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazone $C_{16}H_{20}O_4N_4$ zu bereiten. Wir haben daher angenommen, dass hier ein Gemisch des aliphatischen Diketons **XVI** und seines Cyclisationsproduktes **XVII** vorliegt. Es ist uns auch gelungen, durch Kochen dieses Ketongemisches mit 10-proz. Natriummethylat-Lösung die Cyclisation zu vervollständigen. Man erhielt so das einheitliche α, β -ungesättigte Keton **XVII**, welches das rote bei 161° schmelzende 2,4-Dinitro-phenylhydrazone und ein bei 218° schmelzendes Semicarbazone lieferte. In Übereinstimmung mit der für **XVII** angenommenen Konstitution weist sein Semicarbazone im UV. ein Absorptionsmaximum bei $265 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,3$ auf. Die Struktur des Ketons **XVII** wurde eindeutig durch Abbau mit Kaliumpermanganat bewiesen, wobei ein über das Semicarbazone gereinigtes Präparat in guter Ausbeute Geronsäure (**XVIII**) ergab. Die Verbindung **XVII** haben wir ferner noch auf anderem Wege, durch Abbau des 4-[2',6',6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-2-methyl-buten-(2)-als-(1) (**XIX**)¹⁾ mit Ozon und Cyclisation des so gewonnenen Diketons **XVI** erhalten²⁾.



Demnach wird bei der Reduktion des β -Jonons nur eine, dem Carbonyl benachbarte Doppelbindung verschoben³⁾. Dieses Verhalten kann man auf eine sterische Hinderung der Mesomerie im β -Jonon

¹⁾ O. Isler, W. Huber, A. Ronco & M. Kofler, Helv. **30**, 1911 (1947).

²⁾ Gleichzeitig mit uns haben H. H. Inhoffen, F. Bohlmann & G. Linhoff, A. **570**, 73 (1950), die Ozonisation von XIX durchgeführt und das Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazone) des Abbauproduktes XVI bereitet.

³⁾ Vergleiche auch die Bildung des α, β -ungesättigten Aldehydes XIX aus dem β -Jonon: O. Isler, W. Huber, A. Ronco & M. Kofler, Helv. **30**, 1911 (1947).

zurückführen, die auch in seinem UV.-Absorptionsspektrum zutage tritt¹⁾.

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

Experimenteller Teil²⁾.

A. Citral (I).

Reduktion von Citral zu $\Delta^{2,7}$ -2,6-Dimethyl-octadien (II). 15 g frisch destilliertes Citral wurden in 40 cm³ absolutem Äthanol gelöst und mit 10 cm³ Hydrazinhydrat 2½ Stunden am Rückfluss gekocht. Die Lösung des Hydrazons erhitzte man dann mit Natriumäthylat, hergestellt aus 3 g Natrium und 30 cm³ absolutem Äthanol, während 14 Stunden im Einschlussrohr auf 210°. Nach normaler Aufarbeitung mit Äther und gesättigter, wässriger Kochsalzlösung wurde der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert und das Destillat zur Reinigung durch eine Säule von 450 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Die mit Hexan eluierten Fraktionen wurden vereinigt und destilliert. Kp.720mm 155—156°. Das Präparat gab mit Tetranitromethan eine braune Farbreaktion.

3,150 mg Subst. gaben 9,979 mg CO₂ und 3,675 mg H₂O
 $C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13% Gef. C 86,43 H 13,06%
 $d_4^{18} = 0,7605$; $n_D^{18} = 1,4385$
 M_D ber. für $C_{10}H_{18}$ 12 47,45; gef. 47,68

Im IR.-Absorptionsspektrum dieses Präparates findet man bei 995 cm⁻¹ und 1780 cm⁻¹ Banden der $-\text{CH}=\text{CH}_2$ Gruppe und bei 837 cm⁻¹ sowie bei 1640 und 1660 cm⁻¹ die Banden der $-\text{CH}=\text{C}\backslash$ -Doppelbindung³⁾.

Es liegt das $\Delta^{2,7}$ -2,6-Dimethyl-octadien (II) vor.

Ozonisation: 10 g Kohlenwasserstoff wurden in 80 cm³ Eisessig bei 0° so lange ozonisiert, bis eine herausgenommene Probe mit Tetranitromethan keine Farbreaktion mehr gab. Den abziehenden Gasstrom leitete man durch eine mit Wasser und einer mit Methanol gefüllte Gaswaschflasche.

Die Lösung des Ozonids versetzte man hierauf mit 33 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd, 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und 80 cm³ Wasser, liess das Gemisch über Nacht stehen und kochte anschliessend 3 Stunden am Rückfluss. Dabei wurden die im Kühler aufsteigenden Dämpfe durch eine mit Dimedon-Lösung gefüllte Gaswaschflasche geleitet.

Nach dem Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion extrahierte man mit Äther und erhielt dabei 0,9 g Ausgangsmaterial. Aus der angesäuerten wässrigen Lösung wurden durch erschöpfende Extraktion mit Äther 5,2 g saure Anteile gewonnen, welche im Wasserstrahlvakuum bei 210—220° destillierten und in der Vorlage erstarrten. Smp. 76—77°.

3,759 mg Subst. gaben 6,811 mg CO₂ und 2,345 mg H₂O
 $C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,45 H 6,98%

Es liegt die α -Methyl-glutarsäure vor⁴⁾.

Nachweis von Formaldehyd: Die wässrigen Lösungen (vgl. oben) wurden mit Dimedon-Lösung versetzt, kurz aufgekocht und das beim Erkalten auskristallisierte Pro-

¹⁾ E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer & J. B. Toogood, Soc. 1949, 1890.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

³⁾ Herrn Dr. Hs. H. Günthardt danken wir bestens für die Aufnahme und Diskussion der in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren, die auf einem *Baird*- „double-beam“-Spektrographen aufgenommen wurden.

⁴⁾ K. v. Auwers, A. 292, 210 (1896), gibt den Smp. 77—78° an.

dukt getrocknet. Smp. 183—185°. Die Mischprobe mit einem Formaldehyd-dimedon-Vergleichspräparat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausbeute ca. 30% d. Th.

Nachweis von Aceton: Die methanolische Lösung von oben wurde mit einer salzsäuren methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Die ausgefallenen Kristalle erwiesen sich als eine Mischung der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von Aceton und Formaldehyd. Diese konnte durch fraktionierte Kristallisation in die beiden Komponenten aufgetrennt werden. Die Mischproben mit authentischen Präparaten ergeben keine Schmelzpunktserniedrigungen.

B. Myrtenal (III)¹⁾.

Reduktion des Myrtenals zu β -Pinen (IV). 6 g über Semicarbazon gereinigtes Myrtenal²⁾ wurden mit 3 cm³ Hydrazinhydrat und 12 cm³ absolutem Äthanol 3 Stunden am Rückfluss gekocht und dann mit Natriumäthylat, hergestellt aus 1,8 g Natrium und 25 cm³ absolutem Äthanol, in einem Einschlusserohr 15 Stunden auf 200° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde destilliert und die bei 11 mm zwischen 50—60° siedende Fraktion — 3,5 g — durch eine Säule aus 300 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. Die mit Hexan eluierten Fraktionen destillierte man in einem *Hickmann*-Kolben. Kp. 720 mm 158°³⁾.

3,540 mg Subst. gaben 11,412 mg CO₂ und 3,815 mg H₂O
 $C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,98 H 12,06%
 $d_4^{23} = 0,8510$; $n_D^{23} = 1,4726$
 M_D ber. für $C_{10}H_{16}$ 143,51; gef. 144,87

Es liegt das β -Pinen (IV) vor.

Im IR.-Absorptionsspektrum von IV findet man bei 890 und 1660 cm⁻¹ die charakteristischen Banden der CH₂ = C<- Gruppe.

Ozonisation: 2 g des Kohlenwasserstoffes wurden in 40 cm³ Äthylechlorid gelöst und durch die Lösung während 2 Stunden bei —50° ein schwacher Ozonstrom geleitet. Nach dem Verkochen des Ozonids mit 20 cm³ Wasser, wobei das abziehende Gas durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet wurde, konnten 1,6 g neutrale Abbauprodukte gewonnen werden; Kp. 12 mm 95—104°. Das daraus bereitete 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol konstant bei 142°.

3,718 mg Subst. gaben 7,685 mg CO₂ und 1,955 mg H₂O
 $C_{15}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 56,59 H 5,70% Gef. C 56,40 H 5,88%

Das Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol konstant bei 188°.

3,708 mg Subst. gaben 8,294 mg CO₂ und 2,824 mg H₂O
 $C_{10}H_{17}ON_3$ Ber. C 61,51 H 8,78% Gef. C 61,04 H 8,52%

Es liegt das Semicarbazon des Norpinons (V) vor⁴⁾.

Nachweis von Formaldehyd: Die wässrige Lösung von oben wurde mit Dimedon-Lösung versetzt und über Nacht stehengelassen. Das ausgeschiedene Derivat wurde als Formaldehyd-dimedon identifiziert. Ausbeute an Formaldehyd ca. 20% d. Th.

C. Δ^5 -Cholesten-7-on (VI)⁵⁾.

Reduktion von Δ^5 -Cholesten-7-on zu Δ^6 -Cholesten (VII). 1,5 g des Ketons wurden mit 1,5 cm³ Hydrazinhydrat und 15 cm³ absolutem Äthanol kurz aufgekocht und mit Natriumäthylat, hergestellt aus 1,5 g Natrium und 15 cm³ absolutem Äthanol,

¹⁾ Mitbearbeitet von *H. R. Schenk*.

²⁾ Hergestellt nach einer Vorschrift von *G. Dupont, W. Zacharewicz & R. Dulou*, C. r. 198, 1699 (1934).

³⁾ *O. Wallach*, A. 363, 10 (1908), gibt den Kp. 162—163° an.

⁴⁾ *O. Wallach*, A. 313, 364 (1900), gibt den Smp. 188° an.

⁵⁾ *A. Windaus & E. Kirchner*, B. 53, 614 (1920).

über Nacht im Einschlusserohr auf 210° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 1,30 g Kohlenwasserstoffe, die durch eine Säule von 130 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurden.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—3	60 cm ³ Hexan	—
4—5	40 cm ³ Hexan	660 mg Blättchen. Smp. 76—81°
6—8	90 cm ³ Hexan	340 mg Nadeln-Blättchen. Smp. 58—61°
9—11	110 cm ³ Hexan	150 mg Nadeln. Smp. 84—87°
12	100 cm ³ Äther	80 mg Nadeln. Smp. 84—86°

Die Fraktionen 4—5 wurden vereinigt und aus Äther-Alkohol umkristallisiert; Smp. 79—80°. Die Farbreaktion mit Tetranitromethan war negativ. Bei der Mischprobe mit Cholestan wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

3,880 mg Subst. gaben 12,384 mg CO₂ und 4,516 mg H₂O
 $C_{27}H_{48}$ Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 87,10 H 13,02%
 $[\alpha]_D = +24^\circ$ (c = 1,55)

Die Fraktionen 6—8 erwiesen sich als Gemische.

Die Fraktionen 9—12 wurden vereinigt und aus Äther-Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom konstanten Smp. 86—87°. Mit Tetranitromethan entstand eine gelbe Farbreaktion.

3,610 mg Subst. gaben 11,511 mg CO₂ und 4,028 mg H₂O
 $C_{27}H_{46}$ Ber. C 87,49 H 12,51% Gef. C 87,02 H 12,49%
 $[\alpha]_D = -88^\circ; -88^\circ$ (c = 1,19 und 0,93)

Es liegt das Δ^6 -Cholesten (VII) vor.

Hydrierung von Δ^6 -Cholesten (VII) zu Cholestan (IX). 10 mg Substanz wurden in 10 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigester gelöst und mit 10 mg Platin-Katalysator 3 Stunden in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels am Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand aus Äther-Alkohol umkristallisiert. Smp. 80—81°. Die Mischprobe mit Cholestan ergab keine Schmelzpunktserniedrigung; die Farbreaktion mit Tetranitromethan war negativ.

D. Cyclohexyliden-acetaldehyd (XI)¹⁾.

Reduktion von Cyclohexyliden-acetaldehyd zum Gemisch der Kohlenwasserstoffe XII und XIII. 5 g des über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung gereinigten Aldehydes wurden mit 5 cm³ Hydrazinhydrat und 15 cm³ absolutem Äthanol 2 1/2 Stunden am Rückfluss gekocht und anschliessend mit einer 10-proz. Natriumäthylat-Lösung 14 Stunden auf 210° erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde destilliert und das bei 125—130° siedende Destillat — 3,2 g — durch eine Säule von 150 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Die mit Pentan eluierten Fraktionen wurden vereinigt und nochmals destilliert. Man erhielt so 2,0 g einer farblosen Flüssigkeit vom Kp. 720 mm 125°.

$$d_4^{18} = 0,7931; n_D^{18} = 1,4220$$

$$M_D \text{ ber. für } C_8H_{14} \bar{=} 36,47; \text{ gef. } 35,33$$

Es liegt das Gemisch der Kohlenwasserstoffe XII²⁾ und XIII³⁾ vor.

Ozonisation: 0,5 g des Kohlenwasserstoffgemisches wurden in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei —5° während 45 Minuten ozonisiert. In einer Vorlage befanden

¹⁾ J. B. Aldersley & G. N. Burkhardt, Soc. 1938, 545.

²⁾ W. Jegorowa, Ж. 43, 1117 (1911), C. 1912 I, 1010, gibt den Kp. 128° an.

³⁾ O. Wallach, A. 360, 45 (1908), gibt den Kp. 137—138° an.

sich 20 cm³ Wasser, welches anschliessend, nebst 2 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd zur Lösung des Ozonides zugegeben wurde. Man liess über Nacht stehen und kochte dann 2 Stunden am Rückfluss, wobei man die im Kühler aufsteigenden Gase durch eine mit 20 cm³ Wasser gefüllte Gaswaschflasche leitete. Man extrahierte nun die wässrige Lösung mit Äther, schüttelte mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung und extrahierte die sauren Anteile nach dem Ansäuern mit Äther. Es konnten so 0,1 g Säuren gewonnen werden, die in das Säure-amid übergeführt wurden. Dieses kristallisierte aus heissem Wasser in länglichen Blättchen vom Smp. 182–183°.

3,650 mg Subst. gaben 8,835 mg CO₂ und 3,384 mg H₂O
 $C_{7}H_{13}ON$ Ber. C 66,10 H 10,30% Gef. C 66,06 H 10,37%

Das Präparat gab mit dem gleich schmelzenden Hexahydro-benzoësäureamid¹⁾ keine Schmelzpunktterniedrigung.

Der Neutralteil aus obiger Ozonisation — 0,3 g — wurde in das 2,4-Dinitro-phenylhydrazen übergeführt; Smp. 159°. Eine Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Cyclohexanon-2,4-dinitro-phenylhydrazen ergab keine Schmelzpunktterniedrigung.

Nachweis von Formaldehyd und Acetaldehyd: Das beim Kochen der Lösung des Ozonides vorgelegte Wasser versetzte man mit Dimedon-Lösung, kochte das Gemisch kurze Zeit auf und liess über Nacht stehen. Aus den ausgeschiedenen Kristallen konnten durch vorsichtige fraktionierte Kristallisation 50 mg eines bei 181° und 70 mg eines bei 141° schmelzenden Präparates erhalten werden. Das erste Präparat war mit Formaldehyd-dimedon, das zweite mit Acetaldehyd-dimedon identisch.

E. β -Jonon (XIV).

Reduktion von β -Jonon zum Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{22}$ (XV). 1. *Reduktion des Hydrazons:* 10 g über Semicarbazone gereinigtes β -Jonon wurden mit 5 cm³ Hydrazinhydrat und 20 cm³ absolutem Äthanol 2 1/2 Stunden am Rückfluss gekocht und anschliessend mit Natriumäthylat, hergestellt aus 3 g Natrium und 30 cm³ absolutem Äthanol, 14 Stunden im Einschlussrohr auf 210° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte man den Rückstand und erhielt so 5,0 g einer farblosen, bei 90–93° (11 mm) siedenden Flüssigkeit. Diese wurde durch eine Säule aus 400 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert und die mit Hexan eluierten Fraktionen nochmals destilliert. Sdp. 11 mm 91,5–93°.

3,234 mg Subst. gaben 10,389 mg CO₂ und 3,572 mg H₂O
 $C_{13}H_{22}$ Ber. C 87,56 H 12,44% Gef. C 87,67 H 12,36%
 $d_4^{18} = 0,8580$; $n_D^{18} = 1,4795$

M_D ber. für $C_{13}H_{22}$ 59,10; gef. 58,98

Im IR.-Absorptionsspektrum von XV findet man bei 972 und 1660 cm⁻¹ die Banden der —CH=CH-Gruppierung.

Es liegt der Kohlenwasserstoff XV vor.

2. *Reduktion des β -Jonon-semicarbazons:* 6 g β -Jonon-semicarbazone wurden 24 Stunden am Hochvakuum getrocknet, hierauf mit 20 cm³ einer 10-proz. Natriumäthylat-Lösung und 10 cm³ Hydrazinhydrat im Einschlussrohr 16 Stunden auf 210° erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt in einem Hickmann-Kolben destilliert. Dabei erhielt man 3,2 g einer bei 89–93° (11 mm) siedenden Fraktion, welche wie im 1. Versuch weiter gereinigt wurde. Sdp. 11 mm 92–93°. Das Präparat gab mit Tetranitromethan eine braunrote Farbreaktion.

3,922 mg Subst. gaben 12,582 mg CO₂ und 4,386 mg H₂O
 $C_{13}H_{22}$ Ber. C 87,56 H 12,44% Gef. C 87,55 H 12,51%
 $d_4^{18} = 0,8567$; $n_D^{18} = 1,4783$

M_D ber. für $C_{13}H_{22}$ 59,10; gef. 58,94

Es liegt der Kohlenwasserstoff XV vor. Das IR.-Absorptionsspektrum dieses Präparates ist mit demjenigen des oben gewonnenen Präparates identisch.

¹⁾ O. Aschan, A. 271, 264 (1892), gibt den Smp. 184° an.

Ozonisation: 7,5 g des Kohlenwasserstoffes wurden in 80 cm³ Eisessig bei 0° während 7 Stunden ozonisiert. Das abziehende Gas wurde durch zwei mit je 20 cm³ Wasser und eine mit einer salzauren, methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefüllten Gaswaschflaschen geleitet. Die Lösung des Ozonides versetzte man nun mit 50 cm³ Wasser, 20 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, liess über Nacht stehen und kochte 3 Stunden am Rückfluss. Die mit Natriumhydrogen-carbonat neutralisierte wässrige Lösung extrahierte man mit Chloroform, wusch diese mit verdünnter Natronlauge und destillierte die neutralen Ozonisationsprodukte in einem *Hickmann*-Kolben. Dabei wurden 4,0 g einer nahezu farblosen, bei 95—98° (12 mm) siedenden Flüssigkeit erhalten.

0,5 g des Destillates versetzte man mit einer salzauren, methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Aus den ausgeschiedenen Kristallen konnten nach fraktionierter Kristallisation aus Chloroform-Methanol zwei verschiedene Derivate isoliert werden. Ein gelbes, bei 185—186° schmelzendes Derivat ergab folgende Analysenwerte:

2,976 mg Subst. gaben 5,384 mg CO₂ und 1,265 mg H₂O

C₂₂H₂₆O₈N₈ Ber. C 49,81 H 4,96% Gef. C 49,37 H 4,76%

Es liegt das Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazone) des Diketons XVI vor¹⁾.

Ein rotes Derivat vom Smp. 161° gab folgende Analysenwerte:

3,722 mg Subst. gaben 7,874 mg CO₂ und 2,020 mg H₂O

C₁₆H₂₀O₄N₄ Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 57,73 H 6,08%

Es liegt das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des Ketons XVII vor.

Nachweis von Acetaldehyd: Aus den bei der Ozonisation vorgelegten Lösungen von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin schied sich ein gelbes Derivat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 167—168° schmolz und nach der Mischprobe mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des Acetaldehydes identisch war.

3,780 mg Subst. gaben 5,985 mg CO₂ und 1,174 mg H₂O

C₈H₉O₄N₄ Ber. C 42,86 H 3,60% Gef. C 43,21 H 3,48%

Cyclisierung des Gemisches der Ketone XVI und XVII zum cyclischen Keton XVII: 3,0 g des Gemisches kochte man mit 20 cm³ einer 10-proz. Natriummethylat-Lösung 2 Stunden am Rückfluss. Eine Probe des nach üblicher Aufarbeitung gewonnenen Produktes wurde mit einer salzauren, methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen roten 2,4-Dinitro-phenylhydrazone. — Mit 2,0 g des Ketons wurde das Semicarbazone hergestellt, welches nach 4 maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 218—219° schmolz.

3,632 mg Subst. gaben 8,404 mg CO₂ und 2,964 mg H₂O

C₁₁H₁₉ON₃ Ber. C 63,12 H 9,15% Gef. C 63,15 H 9,13%

Es liegt das Semicarbazone des Ketons XVII vor.

Abbau von 3¹-1,1,4-Trimethyl-cyclohepten-2-on (XVII) mit Kaliumpermanganat zu Geronsäure: 0,4 g über Semicarbazone gereinigtes Keton XVII schüttelte man mit 1,10 g Kaliumpermanganat und 0,048 g Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Wasser während 3 Stunden bei 0—10°. Nach Zugabe von Natriumhydrogensulfit und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert und die sauren Anteile der Oxydation in üblicher Weise aufgearbeitet. Eine Probe des zähflüssigen Oxydationsproduktes versetzte man mit einer salzauren, methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und kristallisierte das Derivat aus Benzol-Petroläther um. Smp. 138—139°.

2,384 mg Subst. gaben 4,458 mg CO₂ und 1,198 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₆N₄ Ber. C 51,13 H 5,72% Gef. C 51,03 H 5,62%

Es liegt das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der Geronsäure vor, welches bei der Mischprobe mit einem gleich hoch schmelzenden Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

¹⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann & G. Linhoff l. c., geben den Smp. 176° an.

*Ozonisation von 4-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-(1')-yl]-2-methylbuten-(2)-al-(1) (XIX)*¹⁾. 5 g des Aldehydes wurden in 50 cm³ Äthylchlorid gelöst und bei –50° ozonisiert. Die Lösung des Ozonides verkochte man mit 30 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd, 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 30 cm³ Wasser, extrahierte mit Chloroform-Äther-Gemisch und kochte schliesslich die erhaltenen Reaktionsprodukte mit 20 cm³ einer 10-proz. Natriummethylat-Lösung. Eine Probe des so gewonnenen Ketons wurde mit einer salzauren, methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt und das ausgeschiedene, rote Derivat aus Chloroform-Methanol umkristallisiert. Smp. 160–161°. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe war dieses identisch mit dem oben beim Abbau des Kohlenwasserstoffs XV erhaltenen Präparat.

3,726 mg Subst. gaben 7,921 mg CO₂ und 1,949 mg H₂O
 $C_{16}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 58,02 H 5,85%

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

Zusammenfassung.

Es wurden weitere Beispiele der Verschiebung der Doppelbindung der α, β -ungesättigten Carbonyl-Gruppe bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* beschrieben. So lieferte das Citral (I) das $\Delta^{2,7}$ -2,6-Dimethyl-octadien (II), das Myrtenal (III) das β -Pinen (IV), das Δ^5 -Cholesten-7-on (VI) das unbekannte Δ^6 -Cholesten (VII) und das zweifach ungesättigte β -Jonon den Kohlenwasserstoff 4-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-(1')-yl]-buten-(2) (XV). Die Reduktion von Cyclohexyliden-acetaldehyd führte dagegen zu einem Gemisch der Kohlenwasserstoffe Cyclohexyliden-äthan (XIII) und Cyclohexyl-äthylen (XII).

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

188. Zur Kenntnis der Triterpene.

163. Mitteilung²⁾.

Über die Vervollständigung der Teilformel des Lanostadienols

von **W. Voser, M. V. Mijović, O. Jeger und L. Ruzicka.**

(12. VI. 51.)

In der 156. Mitteilung³⁾ dieser Reihe haben wir für das tetracyclische, zweifach ungesättigte Lanostadienol die Teilformel I zur Diskussion gestellt. Diese liess sich nun auf Grund systematischer Abbaureaktionen an der ungesättigten Seitenkette und neuer Dehydrierungsergebnisse zur Teilformel II vervollständigen.

¹⁾ Nach den Angaben von *O. Isler, W. Huber, A. Ronco & M. Kofler*, Helv. **30**, 1911 (1947), hergestellt.

²⁾ 162. Mitt., Z. Naturforschg. **6 b**. (1951), Festschrift für Prof. Dr. *J. Eggert*.

³⁾ *W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka*, Helv. **33**, 1893 (1950).