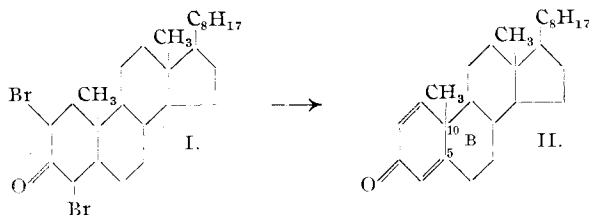


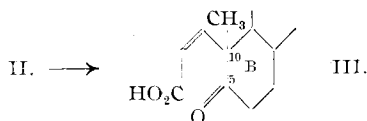
284. Hans Herloff Inhoffen und Huang-Minlon: Umwandlungsreaktionen von bromierten Derivaten des Cholesterins, VI. Mittel.¹⁾: Zur Konstitution des $\Delta^{1.2, 4.5}$ -Cholestadienons-(3).

[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering A.-G. Berlin.]
(Eingegangen am 15. August 1939.)

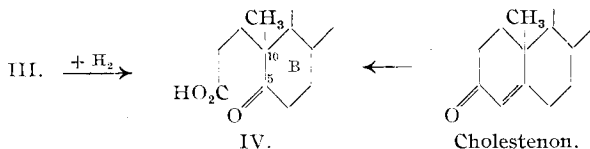
Vor einiger Zeit hatten wir mitgeteilt, daß man durch Behandeln von 2.4-Dibrom-cholestanon (I) mit Pyridin unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff zum $\Delta^{1.2, 4.5}$ -Cholestadienon (II) gelangen kann¹⁾.



Um die Lage der beiden Doppelbindungen sicher zu stellen, hatten wir das Dienon II der Einwirkung von Ozon unterworfen und hierbei eine ungesättigte Ketocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ erhalten, der die Konstitution III beigelegt wurde.



Wir haben die ungesättigte Säure III katalytisch hydriert und sind dabei zu einer Dihydrosäure $C_{26}H_{44}O_3$ (IV) gekommen, die — unserer Annahme entsprechend — mit der von Windaus²⁾ sowie von Dorée und Gardener³⁾ durch Oxydation bzw. Ozonisierung des Cholestenons erhaltenen Abbausäure $C_{26}H_{44}O_3$ (IV) identisch ist.



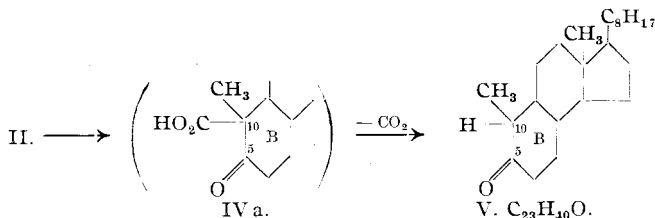
Auch die Oxim-Säure, die wir zur weiteren Charakterisierung bereitet haben, ist mit dem entsprechenden Derivat der Cholestenon-Abbausäure identisch.

Ferner konnte aus dem neutralen Anteil der Ozonisierungsprodukte von II durch Behandeln mit Semicarbazid eine Substanz erhalten werden, deren Analyse auf das Semicarbazon eines Monoketons der Formel $C_{23}H_{40}O$ (V) stimmt.

¹⁾ V. Mittel.: B. **71**, 1720 [1938]. ²⁾ B. **39**, 2008 [1906].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 1330 [1908].

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß dieser Neutralkörper durch Ozonisierung beider Doppelbindungen des Dienons II und Abspaltung von CO_2 aus einer intermediär gebildeten β -Ketosäure (IVa) entstanden ist.



Die Lage der Doppelbindungen in II ist hiermit sichergestellt.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung der Säure III zur Dihydrosäure IV.

Eine Lösung von 90 mg III¹⁾ in 50 ccm Äther wurde mit 0.5 g Palladiummohr und Wasserstoff bis zum Aufhören der Gasaufnahme geschüttelt. Die filtrierte Ätherlösung wurde bis zu einem kleinen Volumen eingengt und darauf mit Petroläther durchgerührt. Die abgeschiedenen Krystalle (IV) wurden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus verd. Aceton umkrystallisiert; sie schmolzen bei 153—154⁰ und gaben mit der Säure $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$ aus Cholestenon vom gleichen Schmp. keine Depression.

3.588 mg Sbst.: 10.170 mg CO_2 , 3.490 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$. Ber. C 77.16, H 10.97. Gef. C 77.33, H 10.88.

Oxim von IV: 50 mg IV wurden nach Windaus²⁾ in die Oxim-säure übergeführt. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 189—190⁰ und gaben mit der aus Cholestenon dargestellten Oximsäure vom gleichen Schmp. keine Depression.

4.620 mg Sbst.: 12.620 mg CO_2 , 4.460 mg H_2O . — 3.045 mg Sbst.: 0.092 ccm N (23⁰, 767 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 74.39, H 10.82, N 3.34. Gef. C 74.55, H 10.81, N 3.51.

Semicarbazon des Ketons $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}$ (V).

0.3 g des beim Ozonabbau von II erhaltenen öligen Neutralteils¹⁾ wurden in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 0.3 g Semicarbazidhydrochlorid in 5 ccm 5-proz. Kalilauge versetzt und die Mischung 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Ansäuern mit 30-proz. Essigsäure schied sich das Semicarbazon in amorpher Form aus und schmolz nach dem Umlösen aus Chloroform-Alkohol bei 224—225⁰ (Zers.).

4.463 mg Sbst.: 12.105 mg CO_2 , 4.430 mg H_2O . — 3.170 mg Sbst.: 0.286 ccm N (18.5⁰, 753 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{ON}_3$. Ber. C 73.98, H 11.12, N 10.78. Gef. C 74.00, H 11.14, N 10.48.

Der Mischschmp. dieses Semicarbazons mit dem $\Delta^{1,2,4,5}$ -Cholesta-dienon-semicarbazon¹⁾ ergab eine starke Depression.