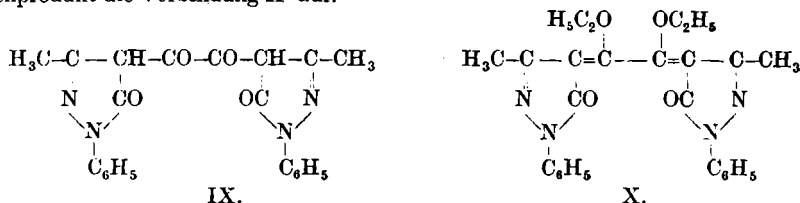


Es wäre allerdings auch möglich, daß an Stelle des Natriums die Äthylgruppe anzunehmen ist, ähnlich wie dies G. Perroncito⁸⁾ bei der Darstellung des Bis-[3-methyl-5-oxo-1-phenyl-pyrazolyl-(4)]-diketons (IX) nachweisen konnte. Hierbei tritt als Zwischenprodukt die Verbindung X auf.



Da diese Reaktion ohne Natrium- oder Kaliumäthylat durchgeführt wurde, und außerdem der Übergang der Verbindung X in die Verbindung IX nur durch eine anschließende Verseifung möglich ist, so dürfte dieser Reaktionsablauf bei der Darstellung von Resorcil kaum in Frage kommen.

Beschreibung der Versuche.

Von mehreren Versuchen war die folgende Vorschrift die beste: 22 g Resorcil und 14.6 g Oxalsäurediäthylester werden in 100 ccm Petroläther gelöst und dann 4.6 g Natriumdraht zugefügt. Man läßt nun innerhalb 2 Stdn. 50 ccm absol. Alkohol zutropfen. Nach 4-tägig. Stehenlassen wird Wasser zugefügt und vom Petroläther abgetrennt. Die wäßr. Schicht wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Dieser gibt, mehrmals aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, blaßgelbstichige Nadeln vom Schmp. 262° (Zers.); Ausb. 4.5 g (= 18% d.Th.). Die Ausbeute schwankt allerdings sehr und ist weitgehend von der Wasserfreiheit aller Reagenzien abhängig.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (274.2) Ber. C 61.31 H 3.68 Gef. C 61.58 H 3.84.

Die Verbindung erwies sich in ihrem Lösungsvermögen, ihrer tiefgelben Lösungsfarbe in verd. Lauge, ihrem polarographischen Verhalten und der Bildung des Tetramethyläthers vollkommen identisch mit dem nach der Dicyansynthese gewonnenen Resorcil.

38. Karl Dimroth und Otto Lüderitz: Über die Ultraviolettabsorption α,β -ungesättigter Ketone und ihrer Semicarbazone.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium, Göttingen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1947.)

Es wurde festgestellt, daß die manchmal aufgefundenen Ausnahmen von der sonst allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit, wonach beim Übergang einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung in deren Semicarbazone eine Absorptionsverschiebung von etwa 25–35 μ zum Langwelligen eintritt, darauf zurückzuführen sind, daß in diesen Fällen nicht die normalen Semicarbazone sondern Pyrazolin-Derivate entstehen. Die Abhängigkeit der Pyrazolinbildung vom Bau des Moleküls wurde bei einigen ungesättigten Ketonen der Cyclohexanreihe untersucht.

α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen können in ausgezeichneter Weise durch ihre Ultraviolettabsorptionsspektren charakterisiert¹⁾ und in ihrer Konstitution festge-

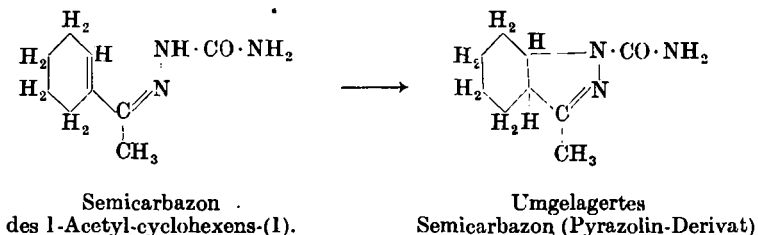
⁸⁾ Gazz. chim. Ital. **67**, 158 [1937].

¹⁾ W. Menschick, J. Page u. K. Bossert, A. **495**, 225 [1932].

legt²⁾ werden. Zur näheren Kennzeichnung, insbesondere auch zur Unterscheidung³⁾ des C=C=O-Chromophors von dem sehr ähnlich absorbierenden C=C=C-Chromophor, macht man sehr häufig von der Tatsache Gebrauch, daß die Semicarbazone der α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen etwa 25 bis 35 mμ langwelliger und erheblich intensiver als die freien Carbonylverbindungen absorbieren¹⁾.

Von dieser „Semicarbazonregel“ sind bisher nur zwei Ausnahmen bekannt geworden, ohne daß man einen Grund für dieses Abweichen gefunden hat; die erste, bereits von W. Menschick und Mitarb.¹⁾ aufgefundene, betrifft das Pulegonsemicarbazon, das fast an derselben Stelle (252 mμ) wie das Pulegon selbst (253 mμ) absorbiert, die zweite das Semicarbazon des 2-Äthyl-hexen-(2)-aldehyds, dessen Absorptionsmaximum nach L. K. Evans und A. E. Gillam²⁾ nur 3.5 mμ langwelliger als das des Aldehyds (228 mμ) ist. In beiden Fällen sind die Extinktionswerte der Absorptionen der Semicarbazone auffallend niedrig.

Auch uns sind in der Cyclohexanreihe einige α,β-ungesättigte Ketone begegnet, deren Semicarbazone nicht die erwartete Rotverschiebung aufwiesen. Im Hinblick auf die sehr häufig zur Charakterisierung dieser Verbindungen benutzte Semicarbazonregel schien es uns von allgemeinerem Interesse, den Grund für dieses abweichende Verhalten aufzufinden. Wir vermuteten, daß die optisch sich anomal verhaltenden Semicarbazone gar keine echten Semicarbazone seien, sondern Umlagerungsprodukte, bei denen ein Ring-schluß zu einem Pyrazolinringsystem etwa in dem folgenden Sinne erfolgt ist:



Gestützt wurde diese Annahme vor allem dadurch, daß es uns gelang, in 2 Fällen, beim 1-Acetyl-cyclohexen-(1) und beim 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(2), sowohl das normale, die übliche Rotverschiebung aufweisende Semicarbazon als auch das Umlagerungsprodukt, das keine Rotverschiebung zeigt und ähnlich wie das Keton selbst absorbiert, zu isolieren.

Außerdem fanden wir bei der Durchsicht der Literatur, daß beim Semicarbazon des Mesityloxyds schon seit langer Zeit eine derartige Umlagerung bekannt ist. Nach M. Scholz⁴⁾ und C. Harries und F. Kaiser⁵⁾ entsteht nämlich beim Erhitzen des Mesityloxyd-semicarbazons vom Schmp. 162–164° ein Isomeres vom Schmp. 129°, das sich auch unmittelbar aus Mesityloxyd bei der Behandlung mit salzsaurem Semicarbazid

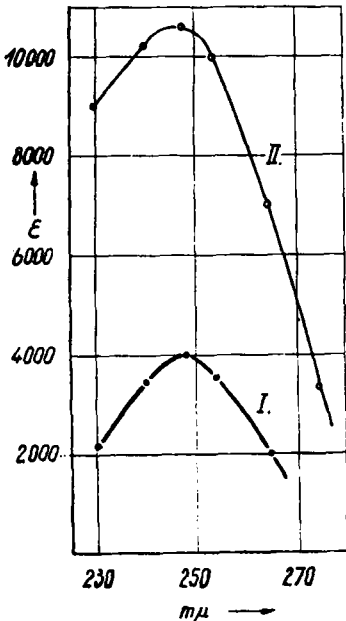
²⁾ K. Dimroth, *Ztschr. Angew. Chem.* **52**, 545 [1939]; R. B. Woodward, *Journ. Amer. chem. Soc.* **63**, 1123 [1941]; **63**, 2727 [1941]; **64**, 76 [1942]; L. K. Evans u. A. E. Gillam, *Journ. chem. Soc. London* 1940, 1453; 1941, 815; 1943, 565; A. Burawoy, *Journ. chem. Soc. London* 1941, 81.

³⁾ A. Butenandt u. D. Peters, *B.* **71**, 2688 [1938]; H. Dannenberg, *Abh. Preuß. Akad. Wiss.* 1939, Heft 21. ⁴⁾ *B.* **29**, 610 [1896]. ⁵⁾ *B.* **32**, 1338 [1899].

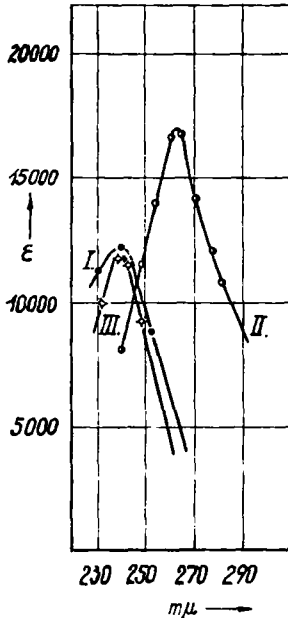
bildet. R. Loquin und R. Heilmann⁶⁾ haben viele Jahre später durch Synthese beweisen können, daß hierbei in der Tat ein Pyrazolin-Ringschluß erfolgt⁷⁾.

Wir haben deshalb die beiden Isomeren des Mesityloxyd-semicarbazons nach den Angaben der Literatur dargestellt; die Messung der Ultraviolettabsorptionsspektren und deren Vergleich mit den Spektren der Semicarbazone der Cyclohexenreihe ergab, wie die Abbildungen und die Tafel zeigen, eine völlige Analogie.

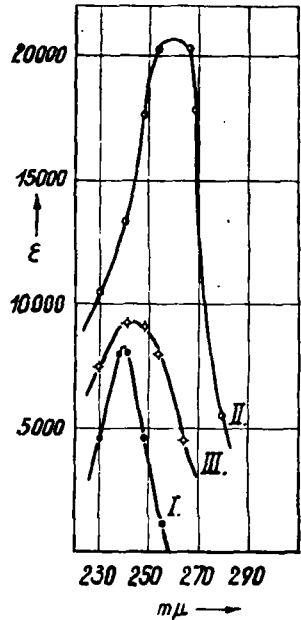
Abbildungen.



Absorptionsspektren des 1,3-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexens-(1) (I) und seines Pyrazolin-Derivats (II) (in Alkohol).



Absorptionsspektren des Mesityloxyds (I), seines Semicarbazons (II) und seines Pyrazolin-Derivats (III) (in Alkohol).



Absorptionsspektren des 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexens-(2) (I), seines Semicarbazons (II) und seines Pyrazolin-Derivats (III) (in Alkohol).

Damit dürfte bewiesen sein, daß die in einigen Fällen beobachteten Abweichungen von der optischen Verschiebung beim Übergang von einem α,β -ungesättigten Keton (oder Aldehyd) zu dessen Semicarbazone darauf zurückzuführen sind, daß hierbei nicht die echten Semicarbazone, sondern deren Umwandlungsprodukte, also Pyrazolin-Derivate, dargestellt und gemessen worden sind.

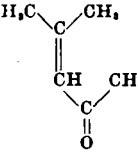
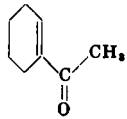
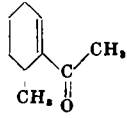
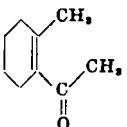
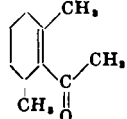
Nicht immer gelingt es, die echten Semicarbazone zu isolieren. Beim 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) und beim 1,3-Dimethyl-2-acetyl-

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 45, 553 [1929].

⁷⁾ Auch beim 2,3-Dimethyl-hexen-(2)-on-(4) ist die Existenz zweier Semicarbazone festgestellt worden (J. Colonge u. K. Mostafavi, Bull. Soc. chim. France [5] 6, 342 [1939]).

cyclohexen-(1) erfolgt der Ringschluß zu einem Pyrazolin-Derivat so leicht, daß nur die Umlagerungsprodukte gefaßt werden konnten. Die an der Doppelbindung stehende Methylgruppe erleichtert den Ringschluß ganz außerordentlich. Auch das Pulegon ist als α,β,β -trisubstituierte α,β -ungesättigte Carbonylverbindung offenbar sehr leicht diesen Ringschluß einzugehen,

Tafel. Ultraviolett-Absorptionsspektren.

Stoff	Keton		Semicarbazon		Pyrazolin-Derivat	
	λ_{\max} ($m\mu$)	ϵ	λ_{\max} ($m\mu$)	ϵ	λ_{\max} ($m\mu$)	ϵ
Mesityloxyd 	235	12500	262	16500	240	12000
1-Acetyl-cyclohexen-(1) 	233	12500	260	24000	240	9600
1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(2) 	238	(8300)	260	21000	242	9300
1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) 	252	(5100)	—	—	242	12300
1.3-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) 	249	(4100)	—	—	244	10700

während der oben erwähnte 2-Äthyl-hexen-(2)-aldehyd nach seiner Konstitution zu der ersten Gruppe gehört. Es ist nicht geprüft worden, ob unter milden Bedingungen hier auch ein normales Semicarbazon entsteht.

Bei den von uns untersuchten Ketonen lassen sich nur die Pyrazolin-Derivate mit verdünnten Säuren wieder glatt in die Ausgangsketone überführen, bei denen sich der Pyrazolinring besonders leicht bildet. Bei den anderen Pyrazolin-Derivaten, bei denen der Ringschluß durch Erhitzen der Semicarbazone erfolgt, erweist sich auch der Pyrazolinring verdünnten Säuren gegenüber erheblich stabiler.

Wie sich aus einer Zusammenstellung von A. Burawoy²⁾ ergibt, treten auch in der Reihe der zweifach ungesättigten Carbonylverbindungen mit konjugierten Doppelbindun-

gen Unregelmäßigkeiten in den Absorptionsverschiebungen beim Übergang von den Ketonen zu den Semicarbazonen auf. So absorbiert das Semicarbazon des β -Jonons 17 μ kurzwelliger und bedeutend niedriger als das freie Keton (276 μ , $\epsilon = 23000$ gegenüber 293 μ , $\epsilon = 28700$), während nach den dort geltenden Gesetzmäßigkeiten eine hohe Absorption im Bereich von mindestens 300 μ zu erwarten wäre. Es ist auf Grund der vorliegenden Untersuchungen wahrscheinlich, daß auch hier ein „anomales Semicarbazon“ durch Ringschluß entstanden und zur Untersuchung gelangt ist.

In der Reihe der Thiosemicarbazone, die sich nach Evans und Gillam⁸⁾ wegen ihrer noch größeren Extinktions- und Rotverschiebung besonders gut für die Charakterisierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen eignen, sind Unregelmäßigkeiten in den Absorptionen bzw. Umlagerungen zu Pyrazolin-Derivaten unseres Wissens noch nicht beobachtet worden.

Beschreibung der Versuche.

1-Acetyl-cyclohexen-(1)⁶⁾ liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 210⁰, das, wie beim Mesityloxyd beschrieben⁵⁾, sich durch Erhitzen auf etwa 200⁰ in ein Isomeres (Sdp.₁₄ 160⁰) umlagert.

1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) entsteht neben seinem Isomeren, dem 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(2) aus 1-Methyl-2-äthynyl-cyclohexanol-(2) beim Erwärmen mit 85-proz. Ameisensäure. Nach dem Abklingen der anfangs ziemlich heftigen Reaktion erhitzt man noch 2 Stdn. unter Rückfluß, dampft die überschüss. Ameisensäure i. Vak. ab, neutralisiert und äthert aus; helles Öl vom Sdp.₁₂ 82–83⁰. Auf Grund der Ramanspektren⁹⁾ und der Ultraviolett-Absorptionsmessungen liegt ein Gemisch der beiden Isomeren vor, deren prozentuale Anteile bei verschiedenen Versuchen starken Schwankungen unterworfen sind. Bei der Destillation mit einer gut wirksamen Kolonne kann 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(2) weitgehend angereichert werden, während sich das Isomere größtenteils zersetzt. Die Trennung erfolgt über das Semicarbazon bzw. Pyrazolin-Derivat, die mit verd. Säure die Ketone zurückliefern.

Semicarbazon des 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexens-(1) vom Schmp. 206⁰ (unter Zersetzung und Bildung des zugehörenden Pyrazolin-Derivats; Sdp.₂₀ um 200⁰).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 Gef. C 61.68 H 8.83 N 21.22.

Pyrazolin-Derivat des 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexens-(2): Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie das obige Semicarbazon durch Behandeln mit Semicarbazidacetat bei gelindem Erwärmen dargestellt; Schmp. 208⁰.

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 Gef. 61.8 H 8.81.

Wenn man versucht, das 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) ähnlich wie das Acetyl-cyclohexen-(1) nach der von Ruzicka⁸⁾ angegebenen Arbeitsweise aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) durch Umsetzen mit Acetylchlorid und Zinntetrachlorid und nachherige Behandlung mit Dimethylanilin darzustellen, dann erhält man neben dem gewünschten Keton, dessen „Semicarbazon“ mit dem oben beschriebenen Pyrazolin-Derivat vom Schmp. 208⁰ identisch ist, ein zweites, das nicht mehr um 230 μ absorbiert, also auch nicht α,β -ungesättigt ist, und dessen Semicarbazon bei 158–160⁰ schmilzt. Bei der beschriebenen Umsetzung darf man nicht wie in der zitierten Arbeit⁸⁾ von 1-Methyl-cyclohexanol-(2), sondern nur von 1-Methyl-cyclohexanol-(1) ausgehen, um den Kohlenwasserstoff zu erhalten, da man sonst ein Gemisch von 1-Methyl-cyclohexen-(1) und 1-Methyl-cyclohexen-(2) bekommt, wie wir mit Hilfe der Ramanspektren haben nachweisen können.

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 Gef. C 61.9 H 8.97 N 21.46.

Bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Semicarbazon des 2-Methyl-1-acetyl-cyclohexens-(2). Auch das Semicarbazon zeigt keine selektive Absorption in dem Bereich über 240 μ .

⁸⁾ L. Ruzicka, D. Koolhaas u. A. Wind, Helv. chim. Acta, 14, 1151 [1931].

⁹⁾ Für die Aufnahme und quantitative Ausmessung danken wir Hrn. Prof. Goubeau.

1.3-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(1): 15 g 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2), aus 2-Methyl-cyclohexanon, Oxalester und Methylbromid dargestellt⁶), wird in Ggw. von Kaliumisobutyrat mit Acetylen in das 1.3-Dimethyl-2-äthynyl-cyclohexanol-(2) übergeführt und wie oben beschrieben zum ungesättigten Keton umgelagert; Sdp.₁₃ 82–83°. Mit Semicarbazidacetat entsteht ein einheitliches, bei 195° schmelzendes Pyrazolin-Derivat; es ist das gleiche, das man auch gewinnen kann, wenn man Acetylchlorid nach Ruzicka an 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1) anlagert, das Rohprodukt mit Dimethylanilin behandelt und das so gewonnene Keton mit Semicarbazidacetat umsetzt.

Die Messung der Ultraviolettpektren erfolgte in alkohol. Lösung nach dem Verfahren von R. Pohl¹⁰). Die Absolutwerte für die Extinktionen der in der Tafel aufgeführten letzten 3 Ketone sind sicherlich zu niedrig, da diese Ketone nicht ganz einheitlich vorlagen.

39. Emil Buchta und Sofie Dauner: Versuche zur Synthese von Steroiden*), I. Mitteil.: 2-Cyclopentyl-, 2- Δ^2 -Cyclopentenyl- und 2-[2'-Methylcyclopentyl]-tetralon-(1).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1947.)

Mit Hilfe der Malonester-Synthese werden 2-Cyclopentyl-, 2- Δ^2 -Cyclopentenyl- und 2-[2'-Methylcyclopentyl]-tetralon-(1) dargestellt.

Das erste Ziel unserer Untersuchungen war die Synthese von Tetralon-(1)-Derivaten, die in 2-Stellung durch einen carbocyclischen Fünfring substituiert sind, und über die wir versuchen, zu Steroiden zu gelangen. Die Darstellung solcher Tetralone gelang uns mit Hilfe der Malonester-Synthese. Die einzelnen Stufen der Synthese werden am Beispiel der Darstellung des 2-Cyclopentyl-tetralons-(1) (V) durch die Formelbilder I—V wiedergegeben.

Den β -Phenäthyl-malonester (I) haben wir nach der Vorschrift von E. Fischer und W. Schmitz¹⁾ dargestellt. Läßt man die Natriumverbindung dieses Esters in alkoholischer Lösung, oder die Kaliumverbindung in Toluol auf Cyclopentylbromid einwirken, dann entsteht der Cyclopentyl- β -phenäthylmalonester (II), dessen Ausbeute auf das Doppelte erhöht werden kann, wenn vor Zugabe des Cyclopentylbromids der größte Teil des überschüssigen Alkohols abdestilliert wird.

Bei der Verseifung von II haben wir 24 Stdn. mit einem großen Überschuß an Alkali unter Rückfluß gekocht, um die Bildung der zugehörigen Malonestersäure zu verhindern, die nach Beispielen aus der Literatur bei der Verseifung disubstituierter Malonsäureester auftreten kann. So berichten Th. Wagner-Jauregg und H. Arnold²⁾, daß bei der Verseifung von Dialkylmalonestern von der Zusammensetzung $R^2 \cdot (R^1)C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ($R^1 = \text{Cyclopentyl-}, \text{Cyclopentenyl- oder Cyclohexyl-Rest}$, $R^2 = \text{Geranyl- oder Citronellyl-Rest}$)

¹⁰) R. Pohl, Naturwiss. 16, 433 [1927].

*) Die Anfänge unserer Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf das Jahr 1943 zurück und sind teils durch den Krieg, teils durch andere äußere Umstände der Nachkriegszeit verschiedentlich unterbrochen worden. ¹⁾ B. 39, 2211 [1906]. ²⁾ A. 529, 274 [1937].