

## 241. Über die Reduktion von $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen nach *Wolff-Kishner*

1. Mitteilung

von **G. Lardelli** und **O. Jeger**.

(20. VI. 49.)

Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von Hydrazinderivaten oder von Mischungen dieser Reduktionsmittel mit Alkalien ist als Reduktionsverfahren nach *Wolff-Kishner* bekannt<sup>1)</sup>. Bei aromatischen, gesättigten aliphatischen und alicyclischen Carbonylverbindungen führt diese in der Ausführung einfache und deshalb wertvolle Methode schematisch zum Ersatz des Carbonylsauerstoffes durch Wasserstoffatome, und die erwähnten Reduktionsmittel sind meistens ohne Einfluss auf die anderen funktionellen Gruppen. In ihrer Leistungsfähigkeit ist die Methode nur in seltenen Fällen durch eine besondere Reaktionsträgheit der zu reduzierenden Carbonyl-Gruppe begrenzt.

Viel seltener als auf die gesättigten wurde die *Wolff-Kishner*'sche Reduktion auf die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyde und Ketone angewandt. Während sich die ungesättigten Carbonylverbindungen, deren Doppelbindung durch zwei oder mehr Kohlenstoffatome von der Carbonyl-Gruppe getrennt ist, an Hand von zahlreichen Beispielen analog wie die gesättigten Carbonylverbindungen verhalten, ist bei den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen das Reduktionsbild komplizierter. Die ersten Versuche mit ungesättigten Carbonylverbindungen führte bereits *N. Kishner* aus, der durch Erhitzen der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Hydrazin die entsprechenden Pyrazoline gewann, diese über festem Kaliumhydroxyd und platinieren Tonscherben destillierte und auf diesem Wege Reduktionsprodukte mit einem Cyclopropanring erhielt. So bildeten sich z. B. aus dem Mesityloxyd (I) über das Pyrazolin II das 1,1,2-Trimethyl-cyclopropan (III)<sup>2)</sup> und aus dem Pyrazolin V des 5-Methyl-hepten-(4)-ons-(3) (IV) das 1-Methyl-1,2-diäthyl-cyclopropan (VI)<sup>2)</sup>.

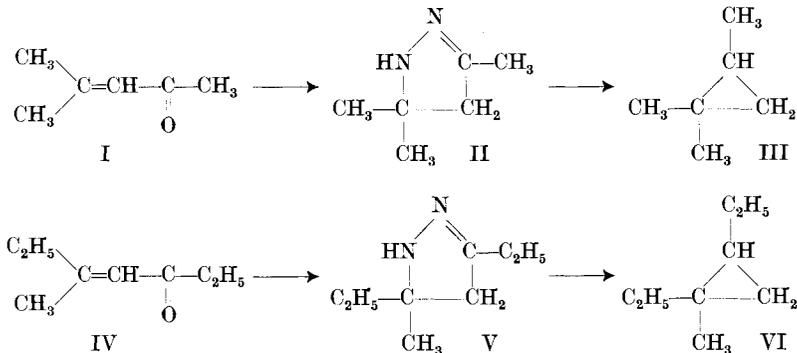
Nach *B. Mereshkowski*<sup>3)</sup> bleibt die Bildung des Cyclopropanringes bei der thermischen Zersetzung der bicyclischen Pyrazolinverbindungen des Carvenons, Carvons und des  $\Delta^1$ -Cyclopentenons-(3) aus. Darnach kann man annehmen, dass bei der Zersetzung der

<sup>1)</sup> Vgl. darüber das zusammenfassende Referat von *D. Todd* in *Organic Reactions* Vol. IV, 378; *John Wiley and Sons, Inc.*, New York 1948.

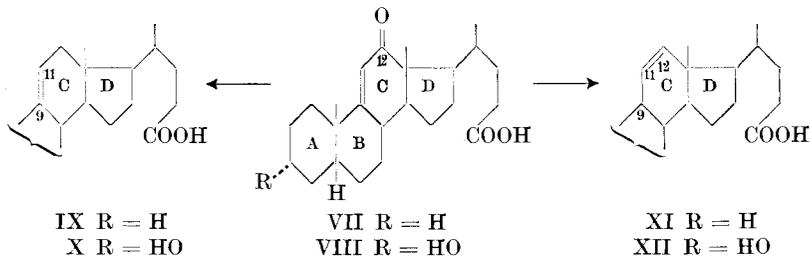
<sup>2)</sup> *ж.* **44**, 165 (1912); *C.* **1912**, I, 2025.

<sup>3)</sup> *Bl.* [4] **37**, 1174 (1925).

Pyrazoline nicht immer Verbindungen mit einem Dreiring entstehen, da der Reaktionsverlauf von der Konstitution des Ausgangsmaterials beeinflusst wird. Ferner ist in Betracht zu ziehen, dass in den *Kishner*'schen Reaktionsprodukten eventuelle Gemische von Cyclopropan- und Propylenverbindungen vorgelegen hatten, welche nach den von diesem Autor angewandten, einfachen Identifizierungsmethoden nicht erkannt wurden.



Über die Reduktion von kompliziert gebauten, polycyclischen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und Aldehyden waren in der Literatur bisher nur einzelne, bei den Stereoidkörpern und den Triterpenverbindungen eingehend untersuchte Beispiele bekannt. So beobachteten *H. B. Alther* und *T. Reichstein*<sup>1)</sup> beim Erhitzen der  $\Delta^9$ -12-Keto-cholensäure (VII) mit Hydrazin und Natriumäthylat die Bildung eines Gemisches von  $\Delta^9$ - und  $\Delta^{11}$ -Cholensäure (IX und XI). *E. Seebeck* und *T. Reichstein*<sup>2)</sup> isolierten bei gleicher Ausführung aus der  $\Delta^9$ -3 $\alpha$ -Oxy-12-keto-cholensäure (VIII) die  $\Delta^9$ -3 $\alpha$ -Oxy-cholensäure (X) und das in Stellung 11,12 ungesättigte Isomere XII.



Auf ein weiteres Beispiel der Wanderung der Doppelbindung sind wir unlängst bei den Arbeiten über die Konstitution der isomeren Triterpenkohlenwasserstoffe Hetero-lupen (XIII) und Taraxasten (XIV) gestossen<sup>3)4)</sup>. Bei der Übertragung der oben erwähnten Reduk-

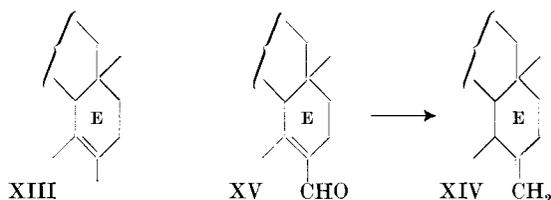
<sup>1)</sup> Helv. **26**, 492 (1943).

<sup>2)</sup> Helv. **26**, 536 (1943).

<sup>3)</sup> *G. Lardelli, Hs. K. Krüsi, O. Jeger und L. Ruzicka*, Helv. **31**, 1815 (1948).

<sup>4)</sup> Die Strukturformeln von XIII, XIV und XV sind provisorisch.

tionsvariante — Erhitzen mit Hydrazin und Natriumäthylat auf 200° — auf den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd Hetero-lupenal (XV)<sup>1)</sup> erhielten wir nicht das zu erwartende Hetero-lupen mit einer ringständigen Doppelbindung, sondern in ausgezeichneter Ausbeute das analysenreine Taraxasten, dessen Doppelbindung semicyclisch liegt und mit einer Methylengruppe endigt.



Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen in gewissen Fällen gleichzeitig mit der Reduktion der Carbonyl-Gruppe eine theoretisch und präparativ interessante Wanderung der Doppelbindung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Gruppe stattfindet. Um zu prüfen, ob diese Wanderung allgemein stattfindet, untersuchten wir eingehend die Reduktion von verschiedenen leicht zugänglichen aromatischen und alicyclischen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und Aldehyden und wählten dabei die folgenden Verbindungen: Zimtaldehyd, Benzal-aceton,  $\beta$ -Cyclocitral, Acetyl-cyclohexen,  $\Delta^2$ -2-Formyl-cholesten und  $\Delta^4$ -Cholestenon-(3). Es muss hier hervorgehoben werden, dass mit Ausnahme des Acetyl-cyclohexens und des  $\Delta^2$ -2-Formyl-cholestens Reduktionsversuche nach verschiedenen Varianten der Methode von Wolff-Kishner mit den übrigen Verbindungen bereits in der Literatur beschrieben waren.

Kishner hat das aus Zimtaldehyd (XVI) zugängliche 5-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (XVII) über Kaliumhydroxyd destilliert und auf diesem Wege das Phenyl-cyclopropan (XVIII) erhalten<sup>2)</sup>. Wir haben nun Zimtaldehyd zuerst mit Hydrazin und Natriumäthylat im Einschlossrohr auf 210° erhitzt und bei diesen Bedingungen reines  $\beta$ -Methylstyrol (XIX)<sup>3)</sup> isoliert. Die Konstitution des Reduktionsproduktes wurde durch Ozonisation, die quantitativ Benzoesäure lieferte, durch das UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 1)<sup>4)</sup><sup>5)</sup> und durch die Bromierung zu 1,2-Dibrom-1-phenyl-propan (XX)<sup>6)</sup> bewiesen. In

<sup>1)</sup> Die Strukturformeln von XIII, XIV und XV sind provisorisch.

<sup>2)</sup> ж. 45, 949 (1913); C. 1913, II, 2129.

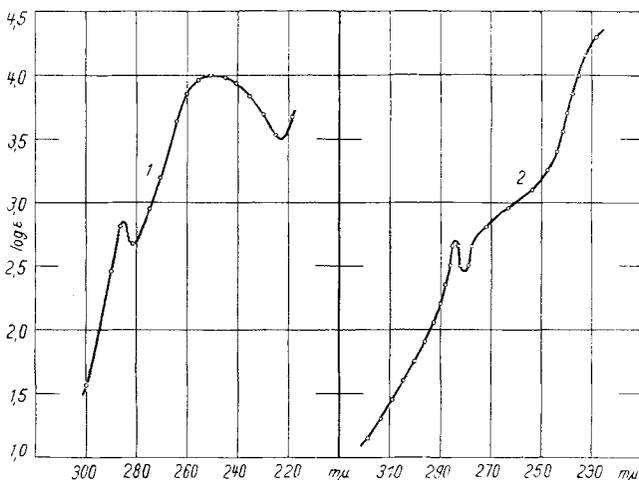
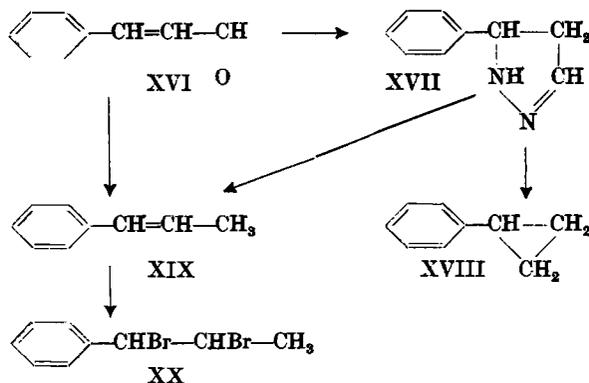
<sup>3)</sup> A. Klages, B. 36, 621 (1903); K. N. Campbell und M. J. O'Connor, Am. Soc. 61, 2897 (1939).

<sup>4)</sup> Vgl. K. Dimroth, Z. angew. Ch. 52, 545 (1939).

<sup>5)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>6)</sup> E. Späth und G. Koller, B. 58, 1269 (1925).

einem weiteren Versuch wurde das 5-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (XVII) durch Erhitzen auf  $210^\circ$  ohne Zusatz von Alkali thermisch zersetzt.



Die leichtflüchtigen Pyrolyseprodukte bestanden aus einem Gemisch von  $\beta$ -Methylstyrol und Phenylcyclopropan und zeigten im UV. ein in Fig. 1, Kurve 2 abgebildetes Absorptionsspektrum. Auf Grund des Ozonabbaues, welcher Benzoesäure und unverändertes Phenylcyclopropan (Absorption im UV. Fig. 2, Kurve 1) lieferte, enthielt dieses Gemisch ungefähr 20%  $\beta$ -Methylstyrol. Reduktionsprodukte annähernd gleicher Zusammensetzung bildeten sich ferner beim Erhitzen des Pyrazolins XVII mit Natriumäthylat im Einschlussrohr auf  $210^\circ$  (UV.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 2).

Das dem Zimtaldehyd entsprechende Keton Benzalacetone (XXI) lieferte beim Erhitzen mit Hydrazin und Natriumäthylat unter Druck auf  $210^\circ$  ein Gemisch von  $\beta$ -Äthylstyrol (XXII)<sup>1)</sup> und 1-Methyl-2-

<sup>1)</sup> K. v. Auwers, W. A. Roth und F. Eisenlohr, A. 373, 282 (1910).

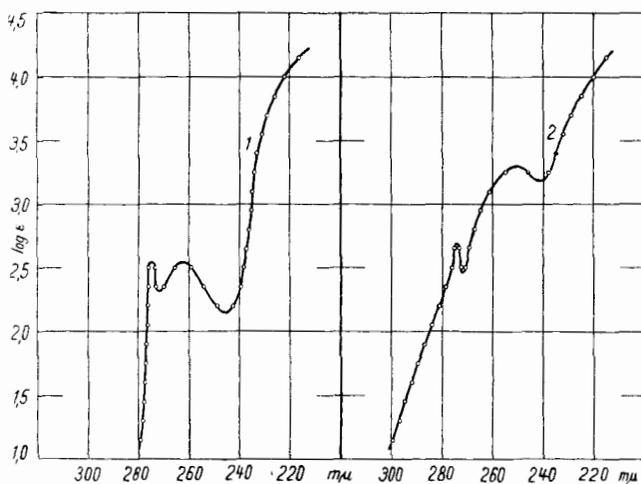


Fig. 2.

phenyl-cyclopropan (XXIV)<sup>1)</sup> (UV.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 1). Bei der Ozonisation dieses Gemisches isolierten wir daher Propionsäure, Benzoesäure und Neutralstoffe, in denen wohl die Verbindung XXIV vorliegt. Durch thermische Zersetzung des 3-Methyl-5-phenyl-1<sup>2</sup>-pyrazolins (XXIII)<sup>1)</sup>, ohne oder mit Zusatz von Natriumalkoholat, entstand dagegen ein Reaktionsprodukt, welches auf Grund des UV.-Absorptionsspektrums (Fig. 3, Kurve 2) als reines 1-Methyl-2-phenyl-cyclopropan (XXIV) erkannt wurde. Die Bildung dieser Verbindung bei der Destillation des Pyrazolins über festem Kaliumhydroxyd hatte bereits *Kishner* beschrieben<sup>1)</sup>.

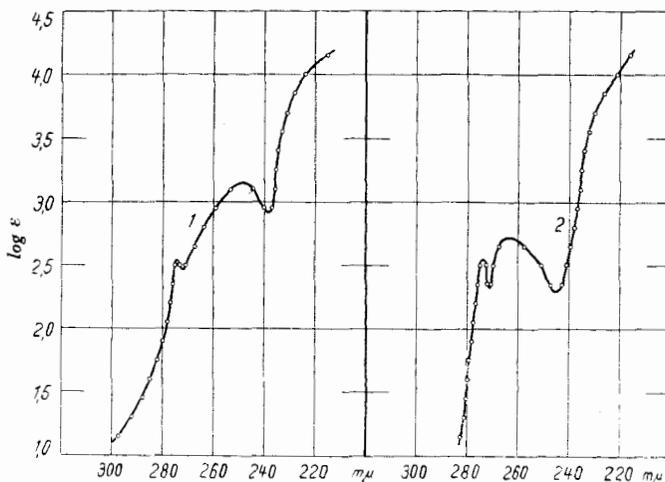
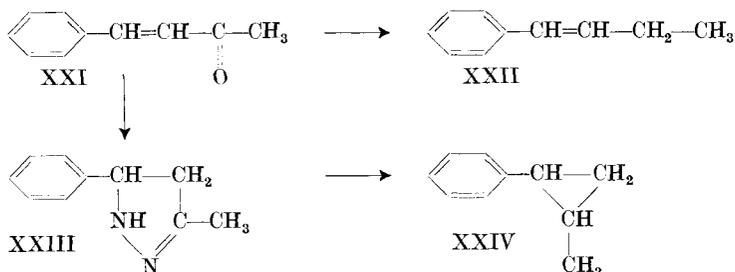


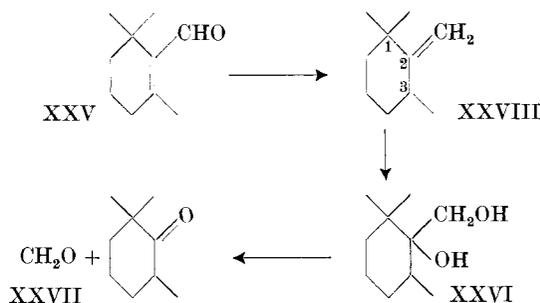
Fig. 3.

<sup>1)</sup> *N. Kishner*, ж. **44**, 849 (1912); C. **1912**, II, 1925.



Aus den obigen Versuchen lässt sich ableiten, dass ungesättigte Aldehyde und Ketone, welche einen Pyrazolinring leicht bilden, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sowohl Olefine, als auch Cyclopropan-Derivate liefern können. Diese Modellversuche geben jedoch keine Auskunft, ob die Doppelbindung bei der Reduktion wandert, da bekanntlich Allyl-benzol-Derivate durch Alkali zu  $\beta$ -substituierten Styrol-Derivaten isomerisiert werden<sup>1)</sup>.

Das  $\beta$ -Cyclocitral (XXV) lieferte beim Erhitzen mit Hydrazin und Natriumäthylat im Einschlussrohr auf 200° einen ungesättigten Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , dessen Konstitution auf folgendem Wege bewiesen wurde. Durch Oxydation mit Osmiumtetroxyd entstand daraus ein krystallines Diol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (XXVI), das bei der Spaltung mit Blei(IV)-acetat in guter Ausbeute 1,1,3-Trimethyl-cyclohexanon-(2) (XXVII)<sup>2)</sup> und Formaldehyd lieferte. Somit ist das Reduktionsprodukt das bisher unbekannte 1,1,3-Trimethyl-2-methylen-cyclohexan (XXVIII)<sup>3)</sup>. Die ringständige Doppelbindung ist somit in diesem Fall in semicyclische Lage gewandert. In Übereinstimmung mit Abbaurisultaten zeigte XXVIII im IR.-Absorptionsspektrum sehr intensive, für Methylengruppen charakteristische Frequenzen bei 890 und 1645  $\text{cm}^{-1}$  <sup>4)</sup>.



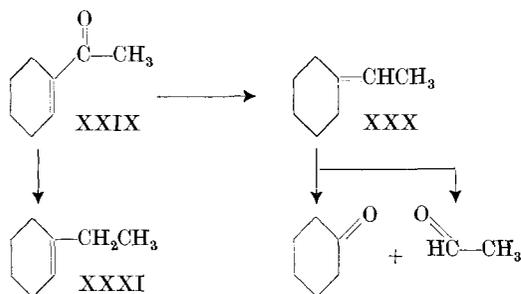
<sup>1)</sup> H. Emde, B. **44**, 3224 (1911).

<sup>2)</sup> A. Haller, C. r. **157**, 180 (1913).

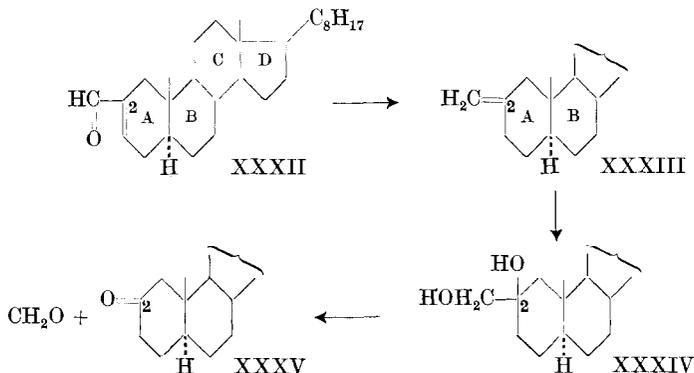
<sup>3)</sup> Vgl. auch Y. R. Naves und P. Bachmann, Helv. **26**, 1334 (1943).

<sup>4)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren verdanken wir Hrn. Dr. Hs. H. Günthard.

Unter gleichen Reduktionsbedingungen wie beim  $\beta$ -Cyclocitral beschrieben, lieferte das Acetyl-cyclohexen (XXIX) einen Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ , der aus viel Äthyliden-cyclohexan (XXX) und wenig Äthyl-cyclohexen (XXXI) bestand. Durch Oxydation von  $C_8H_{14}$  mit Osmiumtetroxyd und Spaltung des Diols mit Blei(IV)-acetat wurden die Spaltprodukte Cyclohexanon und Acetaldehyd gewonnen. Ferner wurde in ungefähr 30-proz. Ausbeute (auf das zur Oxydation verwendete, nicht gereinigte Diol berechnet) als Abbauprodukt von XXXI eine krystalline Säure erhalten. Bei der Reduktion des Acetyl-cyclohexens ist also die ringständige Doppelbindung nur teilweise in die semicyclische Lage gewandert.



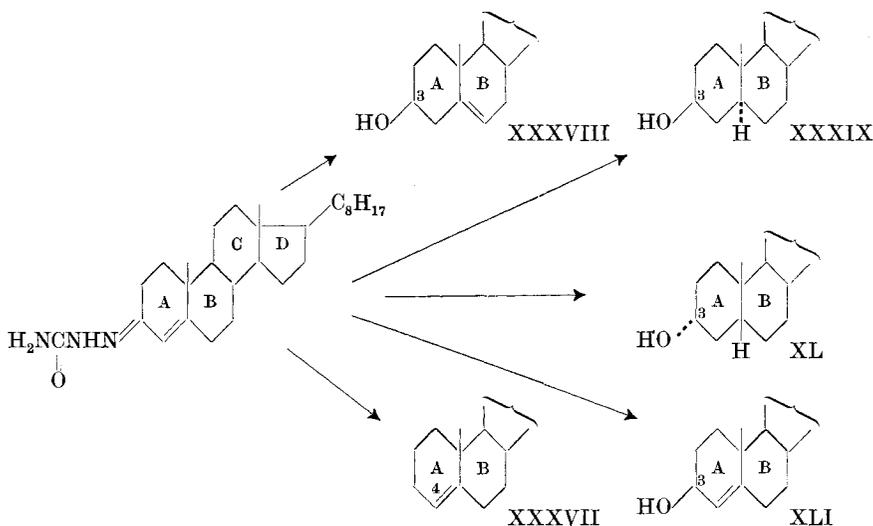
Während die vorangehenden Versuche nur flüssige und leicht flüchtige Reduktionsprodukte lieferten, bei welchen die Trennung und der Nachweis von Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung schwierig ist, führte die Umsetzung der nachfolgenden Verbindungen zu krystallinen Reduktionsprodukten. So entstand aus  $\Delta^2$ -2-Formyl-cholesten (XXXII)<sup>1)</sup> mit Hydrazin und Natriumäthylat bei 200° das bisher unbekannte 2-Methylen-cholestan (XXXIII), welches auf Grund des IR.-Absorptionsspektrums frei von Isomeren



<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner und L. M. Jampolsky, Helv. **24**, 1459 (1941). An dieser Stelle möchten wir Hrn. Prof. Dr. Plattner für die Überlassung des Materials nochmals bestens danken.

mit ringständiger Doppelbindung war. Die Konstitution von XXXIII wurde durch Oxydation mit Osmiumtetroxyd zum 2-Oxymethyl-2-oxy-cholestan (XXXIV) und Spaltung des Diols mit Blei(IV)-acetat zum bekannten 2-Keto-cholestan (XXXV)<sup>1)</sup> und Formaldehyd bewiesen.

Die präparative Bedeutung der Verschiebung der Doppelbindung bei der Reduktion mit Hydrazin und Alkaliäthylat zeigt das nächste Beispiel. Das  $\Delta^4$ -Cholestenon-(3) (XXXVI) wurde bereits mehrmals von verschiedenen Autoren reduziert, wobei komplizierte Reaktionsgemische entstanden. So isolierte *H. Lettré*<sup>2)</sup> nach der Umsetzung des Cholestenon-semicarbazons mit Natriumäthylat das  $\Delta^4$ -Cholesten (Pseudocholesten, XXXVII), Cholesterin (XXXVIII) und  $\beta$ -Cholestanol (XXXIX) und beobachtete die Anwesenheit eines weiter nicht identifizierten Kohlenwasserstoffes. Gleiche Ergebnisse erhielten später *J. D. Dutcher* und *O. Wintersteiner*<sup>3)</sup>, die aus den Reaktionsprodukten zusätzlich das  $\alpha$ -Koprostanol (XL) und das allo-Cholesterin (XLI) gewannen.



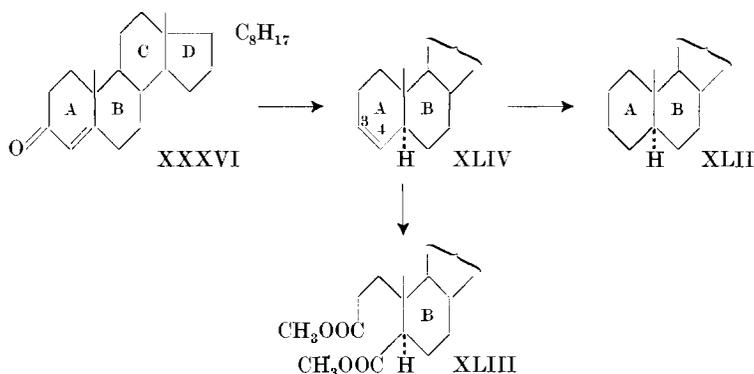
Wir haben nun eine grössere Menge des  $\Delta^4$ -Cholestenons-(3) mit Hydrazin und Natriumäthylat im Einschlussrohr auf  $210^\circ$  erhitzt und die Reaktionsprodukte sorgfältig chromatographiert. Dabei gewannen wir in ungefähr 85% Ausbeute Kohlenwasserstofffraktionen, aus welchen ein bei  $72-73^\circ$  scharf schmelzender, ungesättigter Kohlenwasserstoff  $C_{27}H_{46}$  ( $\alpha_D = +65^\circ$  in Chloroform) isoliert wurde, der im IR.-Absorptionsspektrum eine für  $-CH=CH-$ -Bindung typische Frequenz

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und M. Furrer, Helv. 27, 524 (1944).*

<sup>2)</sup> *Z. physiol. Ch. 221, 73 (1933).*

<sup>3)</sup> *Am. Soc. 61, 1992 (1939).*

zeigte. Dagegen fehlte im Spektrum die  $>C=CH$ -Frequenz, welche dem  $\Delta^4$ -Cholesten entsprechen würde. Durch katalytische Hydrierung von  $C_{27}H_{46}$  entstand reines Cholestan (XLII) und durch Abbau mit Ozon und Veresterung der Säure mit Diazomethan der Dimethylester der Dihydro-diels-säure (XLIII)<sup>1)</sup>, welcher durch Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung identifiziert wurde. Danach ist die Konstitution des Kohlenwasserstoffes als  $\Delta^3$ -Cholesten (XLIV), das bekanntlich bisher nicht synthetisiert werden konnte, sichergestellt. Hervorzuheben ist, dass hier bei der Verschiebung der Doppelbindung das energetisch bevorzugte Isomere mit Cholestan-Gerüst entstand<sup>2)</sup>.



Die hier angeführten Beispiele der Reduktion von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen nach *Wolff-Kishner* zeigen, dass diese Reaktion, neben der Reduktion der Carbonyl-Gruppe, zur vollständigen oder nur teilweisen Verschiebung der Doppelbindung führen kann. Dadurch ist es möglich, gewisse bisher unbekannte oder nur schwer zugängliche, ungesättigte Verbindungen präparativ zu gewinnen. Von besonderem Interesse ist die Anwendung des Verfahrens bei den alicyclischen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden, bei welchen nach bisherigen Erfahrungen einheitlich die sonst schwierig zugänglichen Verbindungen mit semicyclischer Methylene-Gruppe entstehen.

Bei der Anwendung der Reduktion nach *Wolff-Kishner* auf  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone für die Konstitutionsaufklärung ist zu beachten, dass man aus der Lage der Doppelbindung in den so gewonnenen Reduktionsprodukten keine Schlussfolgerung über die Lage im Ausgangsprodukt ziehen darf.

<sup>1)</sup> *A. Windaus*, B. **52**, 175 (1919).

<sup>2)</sup> Aus den Reduktionsprodukten konnten ferner in kleiner Ausbeute zwei weitere Kohlenwasserstoffe  $C_{27}H_{46}$  vom Smp.  $59^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +85^\circ$  (in Chloroform) und Smp.  $78-79^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +86^\circ$  isoliert werden, die jedoch noch nicht untersucht wurden.

Über die weitere Anwendung des in gewissen Fällen präparativ interessanten Verfahrens sowie über den Mechanismus der Reduktion werden wir in späteren Mitteilungen berichten.

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

## Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

### A. Zimtaldehyd (XVI)<sup>2)</sup>.

Reduktion des Zimtaldehyds zu  $\beta$ -Methyl-styrol (XIX).

10 g frisch destillierter Zimtaldehyd wurden mit 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und 5 cm<sup>3</sup> 100-proz. Hydrazinhydrat vermischt, wobei unter starker Wärmeentwicklung ein weisser, käsiger Niederschlag entstand. Die Mischung wurde 3 Stunden unter Feuchtigkeitsabschluss am Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag schnell in Lösung ging und der Kolbeninhalt sich gelb färbte. Anschliessend wurde dieser mit einer Natriumäthylatlösung, hergestellt aus 2,5 g Natrium und 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, über Nacht im Einschlussrohr auf 210° erhitzt. Darnach wurden die Reaktionsprodukte in Hexan aufgenommen, mit gesättigter, wässriger Kochsalzlösung neutral gewaschen, die vereinigten Hexan-extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert, die letzten Reste am Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur. Es verblieben 7,6 g einer gelblichen Flüssigkeit, die durch eine Säule aus 500 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurden.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—3	450 cm <sup>3</sup> Hexan	—
4—14	1650 cm <sup>3</sup> Hexan	3,8 g gelbliche Flüssigkeit
15	150 cm <sup>3</sup> Äther	1,4 g farblose Flüssigkeit
16—18	450 cm <sup>3</sup> Äther	2,7 g gelbes Öl

Die Fraktionen 4—14 wurden in einem *Hickman*-Kolben destilliert, wobei eine farblose, bei 52—57° (11 mm) siedende, mit Tetrannitromethan eine braune Farbreaktion aufweisende Flüssigkeit gewonnen wurde. Das Analysenpräparat wurde nochmals in einem Kragenkolben destilliert.

3,332 mg Subst. gaben 11,174 mg CO<sub>2</sub> und 2,563 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,52 H 8,61%

$d_4^{21} = 0,9104$ ;  $n_D^{21} = 1,5464$ ;  $M_D$  Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>  $\left[ \begin{array}{l} 4 \\ 4 \end{array} \right]$  39,69 Gef. 41,13

UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 1)  $\lambda_{\max}$  250 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,0$ ; Nebenmaximum bei 285 m $\mu$ , log  $\epsilon = 2,92$ .

Es liegt  $\beta$ -Methyl-styrol (XIX) vor.

Ozonisation. 1 g Substanz wurde in 40 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Lösung so lange ein mässiger Ozonstrom durchgeleitet, bis eine herausgenommene Probe eine Brom-Eisessiglösung nicht mehr entfärbte. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben, das Gemisch 2 Stunden am Rückfluss erhitzt und anschliessend zur Nachoxydation mit 0,5 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 950 mg Säuren, die nach der Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei 117—119° schmolzen. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt reine Benzoesäure vor.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Mitbearbeitet von A. Bossi, Diplomarbeit ETH., W.-S. 1948/49.

Bromierung. 500 mg Substanz wurden in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Brom in Eisessig unter gutem Schütteln versetzt. Anschliessend wurden Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig am Vakuum entfernt und der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; 890 mg weisse Nadeln vom Smp. 65–66°. Für das 1,2-Dibrom-1-phenyl-propan wird der Smp. 66° angegeben<sup>1)</sup>.

5-Phenyl-*A*<sup>2</sup>-pyrazolin (XVII)<sup>2)</sup>.

30 g Zimtaldehyd und 15 cm<sup>3</sup> 100-proz. Hydrazinhydrat, gelöst in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, wurden 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum eingedampft und die Reaktionsprodukte in einem *Hickman*-Kolben in Stickstoffatmosphäre destilliert. Bei 128–130° (14 mm) destillierte zuerst ein geringer Vorlauf von Zimtaldehyd, die Hauptfraktion ging dann bei 142–146° (14 mm) über. Destillationsrückstand 15,4 g. Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert, wonach 12,0 g einer farblosen, an der Luft jedoch schnell gelb werdenden Flüssigkeit gewonnen wurden. Sdp.<sub>12 mm</sub> 138–139°;  $n_D^{19,5^\circ} = 1,5695$ . Beim Aufbewahren in Trockeneis erstarrte das Destillat zu grossen Kristallen vom Smp. 41–42°.

3,674 mg Subst. gaben 9,964 mg CO<sub>2</sub> und 2,302 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 73,94 H 6,90% Gef. C 74,02 H 7,01%

5-Phenyl-*A*<sup>2</sup>-pyrazolin-pikrat.

Aus Alkohol Kristalle vom Smp. 107–107,5°, die zur Analyse 48 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurden.

3,655 mg Subst. gaben 6,428 mg CO<sub>2</sub> und 1,135 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 48,00 H 3,49% Gef. C 47,99 H 3,74%

Thermische Zersetzung des 5-Phenyl-*A*<sup>2</sup>-pyrazolins (XVII).

5,4 g Substanz wurden in einem kleinen langstieligen Kölbchen, das an ein Azotometer angeschlossen war, in Kohlendioxidatmosphäre 9 Stunden auf 210° erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich 660 cm<sup>3</sup> Stickstoff entwickelt; theoretisch ca. 780 cm<sup>3</sup>. Der halb erstarrte Kolbeninhalt wurde im *Soxhlet*-Apparat mit Hexan gelöst, durch eine Säule aus 100 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert und die Hexaneluate — 1,78 g — vereinigt. Zur Analyse gelangte eine bei 78–82° (11 mm) siedende Mittelfraktion, die mit Tetranitromethan eine stark gelbe Farbreaktion zeigte.

3,790 mg Subst. gaben 12,582 mg CO<sub>2</sub> und 2,880 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 90,60 H 8,50%  
 $n_D^{19} = 1,5314$

UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 2)  $\lambda_{\max}$  284 m $\mu$ , log  $\epsilon = 2,7$ ; Endabsorption bei 220 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,3$ .

Es liegt ein Gemisch von  $\beta$ -Äthylstyrol (XIX) und Phenyl-cyclopropan (XVIII) vor.

Ozonisation des Gemisches. 500 mg Substanz wurden in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Lösung unter Eiskühlung ein kräftiger Ozonstrom durchgeleitet, wobei eine weisse Ausscheidung entstand. Man dampfte nun das Lösungsmittel im Vakuum vorsichtig ab, gab das bei der Ozonisation vorgelegte Wasser zum Ozonid zu und kochte 1 Stunde am Rückfluss. Nach dem Erkalten wurden zur Nachoxydation 1,9 g Kaliumpermanganat zugegeben und das Gemisch 3 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Aufarbeitung konnten 90 mg Benzoesäure und 320 mg neutrale Reaktionsprodukte gewonnen werden. Die letzteren wurden in Hexan gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Hexan eluierte aus der Säule 200 mg Kohlenwasserstoff. Das Analysenpräparat wurde in einem Kragen-

<sup>1)</sup> *E. Späth* und *G. Koller*, B. **58**, 1269 (1925).

<sup>2)</sup> Vgl. *K. v. Auwers* und *P. Heimke*, A. **458**, 175 (1927).

kolben bei 78—83° Badtemperatur (11 mm) destilliert. Es zeigte mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion.

3,580 mg Subst. gaben 11,975 mg CO<sub>2</sub> und 2,816 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,28 H 8,81%

UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 2, Kurve 1)  $\lambda_{\max} = 275, 262 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,56$ ; Endabsorption bei 218 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,18$ .

Es liegt Phenyl-cyclopropan (XVIII) vor.

Thermische Zersetzung von 5-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (XVII) im Einschliessrohr in Anwesenheit von Natriumäthylat.

5,5 g Substanz, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Feinsprit, wurden mit einer Natriumäthylat-Lösung, hergestellt aus 1,25 g Natrium und 15 cm<sup>3</sup> Äthanol, im Einschliessrohr über Nacht auf 210° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurden 4,25 g einer dunklen Flüssigkeit gewonnen, die in Hexan gelöst und durch eine Säule aus 150 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurden. Hexan eluierte insgesamt 1,75 g Substanz, die zur Analyse in einem Kragenkolben destilliert wurden; Sdp. 78—83° (11 mm).

3,650 mg Subst. gaben 12,220 mg CO<sub>2</sub> und 2,837 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,37 H 8,70%

$d_4^{20} = 0,9161$ ;  $n_D^{20} = 1,5243$  Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>  $\bar{M}$  37,96 Gef. 39,49

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 2,  $\lambda_{\max} 274, 250 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,7$  bzw. 3,3. Es liegt ein Gemisch von viel Phenyl-cyclopropan (XVIII) und wenig  $\beta$ -Methylstyrol (XIX) vor.

## B. Benzal-aceton (XXI)<sup>1)</sup>.

Das Benzal-aceton wurde aus Benzaldehyd und Aceton nach der bekannten Methode<sup>2)</sup> hergestellt. Das bei 122—124° (11 mm) siedende Produkt wurde mit kaltem Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Smp. 41,5—42°; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon Smp. 223—224°.

Umsetzung des Benzal-acetons mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat im Einschliessrohr bei 210°.

10,95 g Benzal-aceton, 5,5 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat und 20 cm<sup>3</sup> Äthanol wurden vermischt und 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die klare Lösung wurde nach dem Erkalten mit einer Natriumäthylat-Lösung aus 2,5 g Natrium und 30 cm<sup>3</sup> Feinsprit vermischt und das Gemisch im Einschliessrohr über Nacht auf 210° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 9,8 g einer gelben Flüssigkeit, die in Hexan gelöst und durch eine Säule aus 500 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Hexan eluierte insgesamt 6,2 g Substanz, die in einem *Hickman*-Kolben bei 180—181° (733 mm) siedete und mit Tetranitromethan eine stark positive Farbreaktion zeigte.

3,734 mg Subst. gaben 12,400 mg CO<sub>2</sub> und 2,990 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> Ber. C 90,85 H 9,15% Gef. C 90,63 H 8,96%

$d_4^{20} = 0,9151$ ;  $n_D^{20} = 1,5218$ ;  $M_D$  Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>  $\bar{M}$  44,31 Gef. 44,04

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 1,  $\lambda_{\max} 274, 249 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,56$ , bzw. 3,18; Endabsorption bei 215 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,18$ .

Es liegt ein Gemisch von  $\beta$ -Äthylstyrol (XXII) und 1-Methyl-2-phenyl-cyclopropan (XXIV) vor.

Ozonisation. 1 g des Kohlenwasserstoffgemisches wurde in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Lösung bei 0° 45 Minuten ein kräftiger Ozonstrom durchgeleitet. Dabei hatte sich ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der mit dem vorgelegten Wasser und dem Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden am Rückfluss verköcht und nach dem Abkühlen mit 3,5 g Kaliumpermanganat 12 Stunden nachoxydiert

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von A. Brossi, Diplomarbeit ETH., W.S. 1948/49.

wurde. Das überschüssige Oxydationsmittel wurde dann mit Natriumhydrogensulfit zerstört und die Oxydationsprodukte in Äther aufgenommen. Ein Teil der getrockneten ätherischen Lösung wurde mit einer alkoholischen, salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf Ketone geprüft; es entstand jedoch, selbst bei längerem Stehen bei 0°, keine Fällung.

Die sauren, in Natriumcarbonat-Lösung löslichen Anteile der Ozonisation — 0,3 g — wurden mit Wasser versetzt, wobei eine Fällung entstand. Diese wurde abfiltriert — 0,2 g — und aus Alkohol umkristallisiert, wonach Krystalle vom Smp. 118—120° gewonnen wurden. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt Benzoesäure vor.

Das wässrige Filtrat — 0,08 g — wurde mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit einem Überschuss einer 15-proz. alkoholischen Lösung von Benzylthiuroniumchlorid in üblicher Weise versetzt. Man erhielt so ein bei 147° schmelzendes Salz, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Derivat der Propionsäure identisch ist.

Die neutralen Ozonisationsprodukte wurden nicht untersucht.

### 3-Methyl-5-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (XXIII)<sup>1)</sup>.

33 g Benzal-aceton wurden in 60 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst, mit 16 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat versetzt und die Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Hydrazinhydrat entfernte man im Vakuum und destillierte den Rückstand in Stickstoffatmosphäre in einem *Hickman*-Kolben. 23,2 g einer stark luftempfindlichen, schwach gelblichen Flüssigkeit vom Sdp. 162—164° (25 mm) bzw. Sdp. 146—147° (11 mm).

$C_{10}H_{12}N_2$	Ber. C 74,48	H 7,63	N 17,54%
	Gef. „ 74,96	„ 7,55	„ 17,49%

Hydrochlorid. Aus der alkoholischen Lösung des Pyrazolins mit ätherischer Salzsäure gewonnen. Aus absolutem Alkohol Krystalle vom Smp. 162—163°, die zur Analyse 30 Stunden im Hochvakuum getrocknet wurden.

$C_{10}H_{12}N_2, HCl$	Ber. C 61,06	H 6,66%	Gef. C 60,89	H 6,43%
------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Thermische Zersetzung des 3-Methyl-5-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolins (XXIII).

6,8 g Substanz wurden in Kohlendioxid-Atmosphäre bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf 260° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden in Hexan gelöst und durch eine Säule aus 400 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Hexan eluierte 1,85 g Substanz, die in einem Kragenkolben bei 80—85° (gemessen im Ölbad) (11 mm) destillierten und eine gelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan gaben.

3,558 mg Subst. gaben 11,833 mg CO<sub>2</sub> und 2,953 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{12}$	Ber. C 90,85	H 9,15%	Gef. C 90,76	H 9,28%
----------------	--------------	---------	--------------	---------

$d_4^{23} = 0,9133$ ;  $n_D^{23} = 1,5194$ ;  $M_D$  Ber. für  $C_{10}H_{12}$   $\left| \frac{3}{3} \right|$  42,58 Gef. 43,96

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 2,  $\lambda_{max.} = 274, 263 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,56$  bzw. 2,72; Endabsorption bei 215  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,17$ .

Es liegt 1-Methyl-2-phenyl-cyclopropan (XXIV) vor.

Thermische Zersetzung des 3-Methyl-5-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolins (XXIII) im Einschlussrohr in Gegenwart von Natriumäthylat.

6 g Pyrazolin (XXIII) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Feinsprit gelöst und mit Natriumäthylat, hergestellt aus 2 g Natrium und 30 cm<sup>3</sup> Alkohol über Nacht im Einschlussrohr auf 210° erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das Rohprodukt an 500 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Man erhielt reines 1-Methyl-2-phenyl-cyclopropan (XXIV), das zur Analyse aus einem Kragenkolben destilliert wurde; Sdp. 80—85° (11 mm).

3,390 mg Subst. gaben 11,287 mg CO<sub>2</sub> und 2,812 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{12}$	Ber. C 90,85	H 9,15%	Gef. C 90,86	H 9,28%
----------------	--------------	---------	--------------	---------

<sup>1)</sup> *N. Kishner*, *ж.* **44**, 849 (1912); *C.* **1912**, II, 1925.

Ozonisation. 600 mg Kohlenwasserstoff XXIV wurden in Tetrachlorkohlenstoff 30 Minuten mit einem kräftigen Ozonstrom behandelt. Nach der Aufarbeitung und dem Chromatographieren erhielt man einen Kohlenwasserstoff, welcher an Hand des UV.-Absorptionsspektrums als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert wurde.

### C. $\beta$ -Cyclocitral (XXV).

Reduktion des  $\beta$ -Cyclocitrals (XXV) zu 1,1,3-Trimethyl-2-methylen-cyclohexan (XXVIII).

3 g Substanz wurden in 12 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol mit 1,5 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen und hierauf noch 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Diese Lösung erhitze man anschliessend mit Natriumäthylat, hergestellt aus 600 mg Natrium und 12 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, über Nacht im Einschlussrohr auf 200—210°. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieben 2,38 g einer farblosen Flüssigkeit, die zur Reinigung in Hexanlösung über eine Säule aus 220 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurden. Hexan eluierte insgesamt 2,28 g Substanz, die zur Analyse im Kragenkolben destilliert wurden. Das bei 55—60° (11 mm) siedende Analysenpräparat zeigte mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung.

3,469 mg Subst. gaben 11,033 mg CO<sub>2</sub> und 4,087 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 86,87 H 13,12% Gef. C 86,79 H 13,18%

$d_4^{22} = 0,8160$ ;  $n_D^{22} = 1,4587$ ;  $M_D$  Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> |<sub>I</sub> 45,71 Gef. 46,28

Es liegt die Verbindung XXVIII vor.

Oxydation von 1,1,3-Trimethyl-2-methylen-cyclohexan (XXVIII) mit Osmiumtetroxyd zu XXVI.

870 mg Substanz wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit 1 g Osmiumtetroxyd versetzt. Nach 4 Tagen dampfte man die braungefärbte Lösung am Vakuum zur Trockene ein, löste den Rückstand in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol und 5 cm<sup>3</sup> Benzol und kochte mit einer Lösung von 3 g Mannit in 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge 16 Stunden am Rückfluss. Nach der Aufarbeitung wurden 850 mg Rohprodukt gewonnen, das gegen Tetranitromethan gesättigt war und zur Reinigung durch eine Säule aus 100 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Mit Äther konnten aus der Säule 500 mg Kristalle eluiert werden, welche, dreimal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, scharf bei 72,5—73,5° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 3 Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,785 mg Subst. gaben 9,645 mg CO<sub>2</sub> und 3,938 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,54 H 11,64%

Es liegt 1,1,3-Trimethyl-2-oxymethyl-2-oxy-cyclohexan (XXVI) vor.

Oxydation des Diols XXVI mit Blei(IV)-acetat.

200 mg Substanz vom Smp. 72—73° wurden in 6 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, in einem Destillierkolben mit einer Lösung von 520 mg Blei(IV)-acetat in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und das Gemisch 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darnach wurden 10 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser zugegeben und 3 Fraktionen zu 3 cm<sup>3</sup> abdestilliert. Der Rest der Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, die nicht flüchtigen Oxydationsprodukte in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung in bekannter Weise aufgearbeitet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung mit 300 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 1,2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 4,5 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Es fielen sogleich gelbe Nadeln aus, die nach 2maliger Krystallisation aus Alkohol scharf bei 121—122° schmolzen. Das Präparat ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem aus 1,1,3-Trimethyl-cyclohexan-2-on<sup>1)</sup> gewon-

<sup>1)</sup> A. Haller, C. r. **157**, 180 (1913).

nenen Vergleichspräparat vom Smp. 120—121° identisch. Zur Analyse wurde eine Probe 2 Tage bei 18° im Hochvakuum getrocknet.

3,200 mg Subst. gaben 6,600 mg CO<sub>2</sub> und 1,818 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,29 H 6,36%

Es liegt das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 1,1,3-Trimethyl-cyclohexan-2-ons (XXVII) vor.

Nachweis des Formaldehyds. Das Destillat von oben wurde mit einer 2-proz. wässrigen Dimedonlösung versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisierten Nadeln aus – 60 mg –, die zweimal aus Methanol-Wasser umgelöst wurden; Smp. 186—187°, Mischprobe mit Formaldehyd-dimedon gleich. Eine gleichzeitig durchgeführte Blindprobe, wobei an Stelle des Diols XXVI die berechnete Menge Formaldehyd zugegeben worden war, ergab 100 mg Formaldehyd-dimedon. Daraus berechnet sich die Ausbeute an Formaldehyd bei der Glykolspaltung zu 60% der Theorie.

#### D. $\Delta^1$ -1-Acetyl-cyclohexen (XXIX)<sup>1)</sup>.

Reduktion des  $\Delta^1$ -1-Acetyl-cyclohexens (XXIX) zu Äthyliden-cyclohexan (XXX) und Äthyl-cyclohexen (XXXI).

2 g Substanz wurden 3 Stunden mit 10 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und 15 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat am Rückfluss erhitzt und die Lösung anschliessend mit Natriumäthylat, aus 500 mg Natrium und 10 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, über Nacht im Einschlussrohr auf 210—220° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1,0 g Reduktionsprodukt, das in Pentan gelöst und durch eine Säule von 100 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. 400 cm<sup>3</sup> Pentan eluierten 600 mg Substanz, die mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung gab. Das Analysenpräparat wurde in einem Kragenkolben bei 40—50° (14 mm) destilliert.

3,653 mg Subst. gaben 11,662 mg CO<sub>2</sub> und 4,208 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> Ber. C 87,18 H 12,81% Gef. C 87,12 H 12,89%

$d_4^{21} = 0,7961$ ;  $n_D^{21} = 1,4460$ ;  $M_D$  Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> |<sub>1</sub> 36,48 Gef. 36,90

Es liegt ein Gemisch von XXX und XXXI vor.

Oxydation des Gemisches mit Osmiumtetroxyd und Blei(IV)-acetat.

500 mg Kohlenwasserstoff wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit 1 g Osmiumtetroxyd 10 Tage stehengelassen. Danach wurde in bekannter Weise aufgearbeitet und der Osmiumkomplex durch 10stündiges Kochen mit 3 g Mannit und 2 g Natriumhydroxyd in 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> Äthanol gespalten. Zur Reinigung wurde das Diol in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol-Äther-(1:1)-Gemisch konnte aus der Säule die Diol-Fraktion eluiert werden, die jedoch nicht krystallisierte und deshalb weiter verarbeitet wurde.

250 mg Substanz löste man in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig und versetzte in einem Destillierkolben mit einer Lösung von 1 g Blei(IV)-acetat in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig. Nach 5 Stunden bei 18° verdünnte man mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und destillierte anschliessend 3 Fraktionen zu 3 cm<sup>3</sup> ab. Die nicht flüchtigen Anteile der Glykolspaltung wurden in Äther aufgenommen und in üblicher Weise aufgearbeitet, wobei ca. 100 mg krystallisierte Säuren isoliert wurden, die man noch nicht weiter untersuchte. Die neutralen Anteile der Spaltung wurden direkt in ätherischer Lösung mit einer Lösung von 100 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 0,4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 1,5 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Nach 30 Minuten wurde der Äther am Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man erhielt so 70 mg eines gelbroten Niederschlages, der getrocknet, in Petroläther gelöst und über eine Säule aus 3 g Aluminiumoxyd (Akt. III) filtriert wurde. Petroläther eluierte 50 mg Kristalle, die nach 2maligem Umlösen aus Methylenchlorid-Methanol bei 156—157° schmol-

<sup>1)</sup> G. Darzens, C. r. **150**, 709 (1910).

zen und nach der Mischprobe mit Cyclohexanon-2,4-dinitro-phenylhydrazon identisch waren. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 10 Stunden bei 60° getrocknet.

3,855 mg Subst. gaben 7,325 mg CO<sub>2</sub> und 1,701 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 51,97 H 5,07% Gef. C 51,85 H 4,94%

Nachweis des Acetaldehyds. Das Destillat von oben wurde mit einer 2-proz. wässrigen Dimedonlösung versetzt. Über Nacht fielen 30 mg Nadeln vom Smp. 136—138° aus, die mit dem Dimedonderivat des Acetaldehyds vom Smp. 139° nach Mischprobe identisch sind.

### E. Δ<sup>2</sup>-2-Formyl-cholesten (XXXII)<sup>1)</sup>.

Reduktion von Δ<sup>2</sup>-2-Formyl-cholesten (XXXII) zu 2-Methylen-cholestan (XXXIII).

150 mg Substanz vom Smp. 124—126° wurden mit 0,9 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat und 8 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 30 Minuten am Rückfluss gekocht und anschliessend mit Natriumäthylat, hergestellt aus 400 mg Natrium und 10 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, im Einschlussrohr über Nacht auf 200° erhitzt. Nach der Aufarbeitung verblieben 150 mg Krystalle, die in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurden. 100 cm<sup>3</sup> Petroläther eluierten die gesamte Substanz, die aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 65—67° lieferte. Das gegen Tetranitromethan ungesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 2 Tage bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,759 mg Subst. gaben 12,038 mg CO<sub>2</sub> und 4,263 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>28</sub>H<sub>48</sub> Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,39 H 12,69%  
 [α]<sub>D</sub> = -1° (c = 0,89)

Oxydation von 2-Methylen-cholestan (XXXIII) mit Osmiumtetroxyd zu 2-Oxymethyl-2-oxy-cholestan (XXXIV).

400 mg Substanz wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin und 10 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit 300 mg Osmiumtetroxyd 14 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Danach wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 10 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, mit einer Lösung von 2 g Mannit in 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge und 15 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt und die Mischung 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das Oxydationsprodukt in Benzol gelöst und durch eine Säule aus 15 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Benzol-Äther-(3:1)-Gemisch liess sich das Diol aus der Säule eluieren. Aus Chloroform-Methanol Krystalle vom scharfen Smp. 166—167°, die zur Analyse im Hochvakuum 2 Tage bei 80° getrocknet wurden.

3,652 mg Subst. gaben 10,742 mg CO<sub>2</sub> und 3,896 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80,32 H 12,04% Gef. C 80,27 H 11,94%  
 [α]<sub>D</sub> = +26° (c = 0,77)

Es liegt Verbindung XXXIV vor.

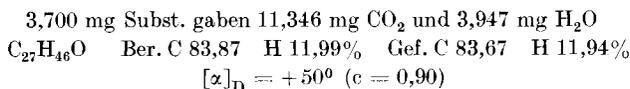
Oxydation von 2-Oxymethyl-2-oxy-cholestan mit Blei(IV)-acetat zu 2-Keto-cholestan (XXXV)<sup>2)</sup>.

200 mg rohe Diolfraction aus der Oxydation von 2-Methylen-cholestan mit Osmiumtetroxyd löste man in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und versetzte mit einer Lösung von 220 mg Blei(IV)-acetat in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig. Das Gemisch liess man in einem Destillierkolben 5 Stunden bei 20° stehen, fügte dann 10 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und destillierte 3 Fraktionen zu 3 cm<sup>3</sup> Essigsäure ab. Die in der Lösung vorliegenden, nicht flüchtigen Oxydationsprodukte wurden nun in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt so 160 mg neutrale Substanz, die in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromato-

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner und L. M. Jampolsky, Helv. **24**, 1459 (1941).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und M. Furrer, Helv. **27**, 524 (1944).

graphiert wurden. 200 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol-(3:1)-Gemisch eluierten 150 mg Substanz vom Smp. 126°, der durch Umlösen aus Chloroform-Methanol auf den konstanten Wert von 129—129,5° erhöht wurde. Das Analysenpräparat trocknete man im Hochvakuum 2 Tage bei 60°.



Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung liegt 2-Keto-cholestan (XXXV)<sup>1)</sup> vor.

Nachweis von Formaldehyd. Das Destillat von oben wurde mit einer 2-proz. wässrigen Dimedon-Lösung versetzt, wonach 30 mg Nadeln vom Smp. 186—187° auskrystallisierten, die nach der Mischprobe mit Formaldehyd-dimedon identisch sind. Eine gleichartig durchgeführte Blindprobe mit der theoretisch berechneten Menge Formaldehyd ergab 35 mg Dimedonverbindung. Darnach beträgt die Ausbeute an Formaldehyd bei der Glykolspaltung 90 Prozent der Theorie.

### F. $\Delta^4$ -Cholestenon-(3) (XXXVI).

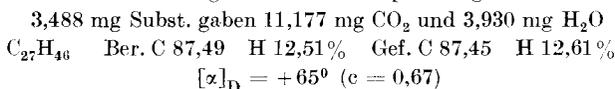
Reduktion von  $\Delta^4$ -Cholestenon-(3) (XXXVI) nach *Wolff-Kishner*.

1 g Substanz wurde kurz mit 1 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat und 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol erhitzt und die Lösung anschließend mit Natriumäthylat, hergestellt aus 1 g Natrium und 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, im Einschlussrohr 14 Stunden auf 210—220° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 990 mg zähes, farbloses Öl, das nicht krystallisierte.

Zur weiteren Reinigung wurden nun 10,15 g dieses Reduktionsproduktes, welche in mehreren Ansätzen gewonnen wurden, in Hexan gelöst und durch eine Säule aus 500 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	250 cm <sup>3</sup> Hexan	--
2	250 cm <sup>3</sup> Hexan	0,37 g Öl
3	50 cm <sup>3</sup> Hexan	2,18 g Krystalle, Smp. 53—55°
4	50 cm <sup>3</sup> Hexan	1,65 g Krystalle, Smp. 53—56°
5	50 cm <sup>3</sup> Hexan	1,94 g Krystalle, Smp. 55—57°
6—9	200 cm <sup>3</sup> Hexan	1,80 g Krystalle, Smp. 61—64°
10—13	750 cm <sup>3</sup> Hexan	0,99 g Krystalle, Smp. 58—59°
14	100 cm <sup>3</sup> Hexan + Spur Äther	0,04 g Öl
15	100 cm <sup>3</sup> Äther	0,09 g Öl
16	250 cm <sup>3</sup> Äther	0,07 g Öl

Die Fraktionen 6—13 wurden vereinigt und aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Nach 6maligem Umlösen erhielt man ein konstant und scharf bei 72—73° schmelzendes Präparat, das mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung zeigte. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum 3 Tage bei Zimmertemperatur getrocknete Probe.



Es liegt  $\Delta^3$ -Cholesten (XLIV) vor. Mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden  $\Delta^2$ -Cholesten<sup>2)</sup> gab dieses Präparat eine Schmelzpunktserniedrigung von 10°.

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und M. Furrer, Helv. 27, 524 (1944).*

<sup>2)</sup> *Vgl. A. Fürst und Pl. A. Plattner, Helv. 32, 375 (1949).*

Katalytische Hydrierung. 30 mg analysenreines  $\Delta^3$ -Cholesten wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und 30 cm<sup>3</sup> Essigester gelöst und mit 30 mg vorhydriertem Platinkatalysator über Nacht in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Hydrierungsprodukt einmal aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, wonach die gegen Tetranitromethan gesättigten Krystalle scharf bei 77—79° schmolzen. Die Mischprobe mit einem bei 78,5—80° schmelzenden Präparat des Cholestans (XLII) schmolz bei 77—79°.

$$[\alpha]_D = +25^{\circ} \quad (c = 0,97)$$

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung liegt Cholestan (XLII)<sup>1)</sup> vor.

Ozonisation von  $\Delta^3$ -Cholesten (XLIV). 520 mg Substanz wurden in 30 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch diese Lösung bei Zimmertemperatur während einer Stunde ein kräftiger Ozonstrom durchgeleitet, bis zur negativen Farb-reaktion mit Tetranitromethan. Man dampfte dann das Lösungsmittel bis auf 5 cm<sup>3</sup> im Vakuum vorsichtig ab, fügte zur Lösung Wasser zu, zersetzte das Ozonid durch 4-stündiges Kochen am Rückfluss und oxydierte mit einer Lösung von 450 mg Kaliumpermanganat in 25 cm<sup>3</sup> Wasser nach. Nach der Aufarbeitung erhielt man 310 mg saure Anteile, die mit Diazomethan verestert wurden. Zur Reinigung filtrierte man den Ester durch eine Säule aus 15 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II). Aus Methanol-Wasser erhielt man Krystalle vom Smp. 123—124°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 3 Tage bei 60° getrocknetes Präparat.

3,802 mg Subst. gaben 10,480 mg CO<sub>2</sub> und 3,699 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 75,28 H 10,89% Gef. C 75,22 H 10,89%

$$[\alpha]_D = -9^{\circ} \quad (c = 1,03)$$

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung liegt der Dimethylester der Dihydro-diels-säure (XLIII)<sup>2)</sup> vor.

Die Fraktionen 3—5 und die Mutterlaugen aus den ersten Umkrystallisationen der Fraktionen 6—13 wurden zusammen zur weiteren Reinigung wieder in Hexan gelöst und durch eine Säule aus 500 g Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1'—3'	625 cm <sup>3</sup> Hexan	3,23 g Öl
4'—6'	150 cm <sup>3</sup> Hexan	1,66 g Krystalle
7'—13'	650 cm <sup>3</sup> Hexan	1,02 g Krystalle, Smp. 65—67°
14'	100 cm <sup>3</sup> Hexan + Äther	0,25 g Öl
15'	100 cm <sup>3</sup> Äther	0,24 g Öl

Die Fraktionen 7'—13' wurden vereinigt und dreimal aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, wobei wieder  $\Delta^3$ -Cholesten erhalten wurde.

Die Fraktionen 4'—6' und die Mutterlauge der ersten Umkrystallisation der Fraktionen 7'—13' wurden zusammengenommen und ein drittes Mal über eine Säule von 300 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1''—3''	350 cm <sup>3</sup> Hexan	0,57 g Öl
4''—5''	100 cm <sup>3</sup> Hexan	1,26 g Krystalle
6''—12''	450 cm <sup>3</sup> Hexan	0,86 g Krystalle, Smp. 50—55°
13''	150 cm <sup>3</sup> Äther	0,13 g Öl

<sup>1)</sup> J. Mauthner, M. 30, 635 (1909).

<sup>2)</sup> A. Windaus, B. 52, 175 (1919).

Die Fraktionen 6''–12'' wurden vereinigt und achtmal aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Das Analysenpräparat, das mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung zeigte, schmolz vom sechsten Mal an konstant und scharf bei 59–60°. Die Mischprobe mit einem Präparat von  $\Delta^3$ -Cholesten schmolz bei 58–59°. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum 4 Tage bei Zimmertemperatur getrocknete Probe.

3,533 mg Subst. gaben 11,342 mg CO<sub>2</sub> und 3,979 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>46</sub> Ber. C 87,49 H 12,51% Gef. C 87,61 H 12,60%  
 $[\alpha]_D = +85^\circ$  (c = 1,03)

Katalytische Hydrierung. 30 mg reine Substanz wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und 30 cm<sup>3</sup> Essigester gelöst und mit 30 mg vorhydriertem Platinkatalysator über Nacht in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Hydrierungsprodukt einmal aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, wonach die gegen Tetranitromethan gesättigten Krystalle bei 79–80° schmolzen. Die Mischprobe mit dem bei derselben Temperatur schmelzenden Cholesten schmolz auch bei 79–80°. Zur Analyse gelangte ein 4 Tage im Hochvakuum getrocknetes Präparat.

3,676 mg Subst. gaben 11,690 mg CO<sub>2</sub> und 4,250 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>48</sub> Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 86,78 H 12,94%  
 $[\alpha]_D = +27^\circ$  (c = 0,96)

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung liegt Cholestan (XLII) vor.

Die Fraktionen 4''–5'' gelangten in ein neues Chromatogramm. 200 cm<sup>3</sup> Hexan eluierten eine Substanz vom Schmelzpunkt 70–72°, der nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 78–79° konstant blieb. Die Krystalle zeigten mit Tetranitromethan ebenfalls eine deutliche Gelbfärbung und gaben mit  $\Delta^3$ -Cholesten gemischt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 10°. Das Analysenpräparat wurde 4 Tage bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,683 mg Subst. gaben 11,788 mg CO<sub>2</sub> und 4,087 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>46</sub> Ber. C 87,49 H 12,51% Gef. C 87,35 H 12,42%  
 $[\alpha]_D = +86^\circ$  (c = 1,05)

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

### Zusammenfassung.

Es wurde die Reduktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen nach der Methode von *Wolff-Kishner* untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass dabei sowohl Olefine als auch Cyclopropan-Derivate entstehen. Bei der Reduktion von gewissen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen findet, neben der Reduktion der Carbonyl-Gruppe, eine vollständige oder nur teilweise Verschiebung der Doppelbindung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Gruppe statt. Diese bisher nicht besonders beachtete Verschiebung ist von theoretischem Interesse und ermöglicht verschiedene, unbekannte oder nur schwer zugängliche, ungesättigte Verbindungen, z. B. solche mit semicyclischer Methylen-Gruppe, präparativ zu gewinnen.

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