

Neben dieser langwelligsten treten kürzerwellige Schwingungen auf. Ihre Frequenz ist

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

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

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

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

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

237. Untersuchungen über Organextrakte.

13. Mitteilung¹⁾.

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

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

(3. IX. 48.)

Neben dem (—)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3) C₁₃H₂₀O (I), dessen Isolierung und Konstitutionsaufklärung in zwei früheren Abhandlungen²⁾ behandelt wurde, enthalten die neutralen Nebenprodukte der Oestron-Fabrikation³⁾ aus dem Harn trächtiger Stuten weitere Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen, über die wir in der vorliegenden Mitteilung berichten wollen.

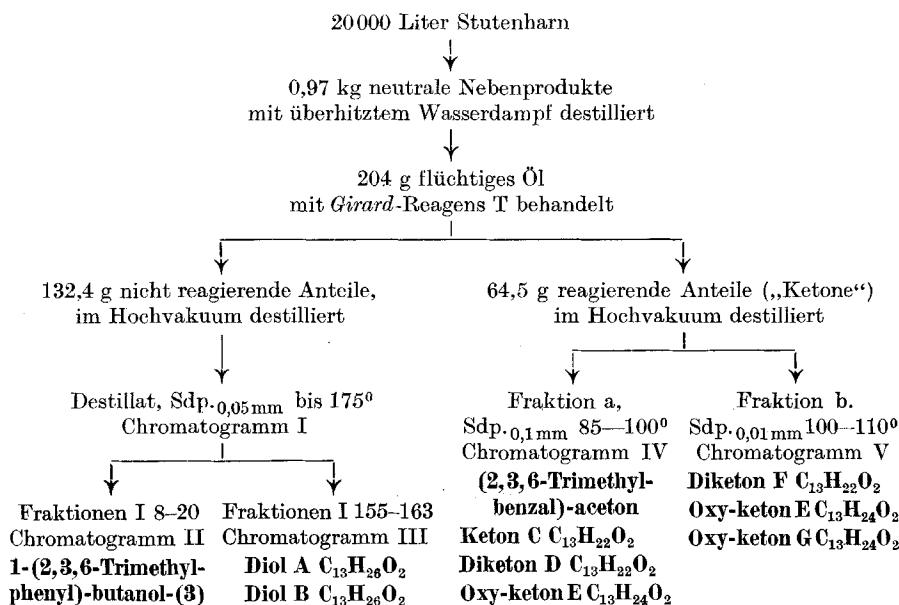
Ein bequemes Verfahren zur groben Abtrennung der Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen aus dem teerigen Ausgangsmaterial besteht in der Destillation mit schwach überhitztem Wasserdampf. Über die weitere Aufarbeitung des mit Wasserdampf über-

¹⁾ 12. Mitt. Helv. **30**, 1080 (1947).

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

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

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



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

1. das früher beschriebene (—)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3), C₁₃H₂₀O (I),
2. ein Keton C₁₃H₁₆O [(2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton] (II),
3. und 4. zwei isomere Diole A und B, C₁₃H₂₆O₂,
5. ein Keton C, C₁₃H₂₂O₂,
6. und 7. zwei isomere Diketone D und F, C₁₃H₂₂O₂,
8. und 9. zwei isomere Oxy-ketone E und G, C₁₃H₂₄O₂.

Wenn man das früher beschriebene¹⁾ ungesättigte Keton C₁₃H₁₈O berücksichtigt, welches im Laufe der vorliegenden Untersuchung nicht erhalten werden konnte, so beläuft sich die Zahl der aus Stutenharn isolierten Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen auf 10. Diese Verbindungen, welche entweder in kristallinem Zustand oder in Form kristalliner Derivate bisher isoliert wurden, bilden nur den kleineren Teil des öligen Gemisches. Der grössere Teil, welcher sehr wahrscheinlich noch weitere Verbindungen dieser Reihe enthält, muss noch eingehender untersucht werden.

Das Keton C₁₃H₁₆O besitzt die Konstitution eines (2,3,6-Trimethyl-benzal)-acetons (II), wie sich durch den Vergleich

¹⁾ Helv. **28**, 589 (1945).

seines Phenyl-semicarbazons mit einem aus dem früher synthetisch hergestellten Keton¹⁾ erhaltenen Phenyl-semicarbazon leicht feststellen liess. Die aus dem Harn isolierte und die synthetische Substanz zeigen den gleichen Schmelzpunkt, geben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung und besitzen praktisch gleiche, charakteristische Absorptionsspektren im U.V. (vgl. Fig. 1, Kurve 3).

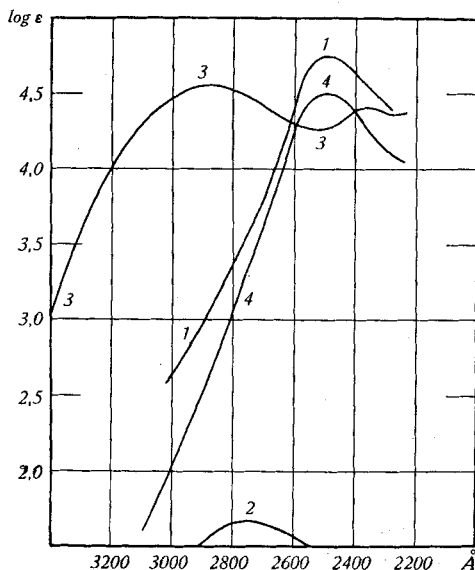


Fig. 1.

Die beiden Diöle A und B, $C_{13}H_{26}O_2$ und die beiden Oxyketone E und G, $C_{13}H_{24}O_2$ konnten durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in das Diketon D, $C_{13}H_{22}O_2$ übergeführt werden. Es handelt sich also um Verbindungen mit gleichem Kohlenstoffgerüst und gleicher Lage der Sauerstoffatome. Alle diese Verbindungen waren gesättigt und demnach monocyclisch. Über das Kohlenstoff-Gerüst gab die Reduktion des Diketons D nach Wolff-Kishner Auskunft. Es wurde dabei ein flüssiger, gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{26}$ erhalten. Dieser liess sich auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und besonders auf Grund des Infrarot-Spektrums eindeutig als cis-Tetrahydro-jonan (III) identifizieren. Die Infrarot-Spektren der beiden stereoisomeren Tetrahydro-jonane, deren Herstellung in einer vor kurzem erschienenen Mitteilung aus unserem Laboratorium beschrieben ist²⁾, sind zusammen mit dem Infrarot-Spektrum des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{26}$ aus dem Diketon D in Fig. 2 abgebildet.

¹⁾ Helv. **30**, 122 (1947).

²⁾ V. Prelog und H. Frick, Helv. **31**, 417 (1948).

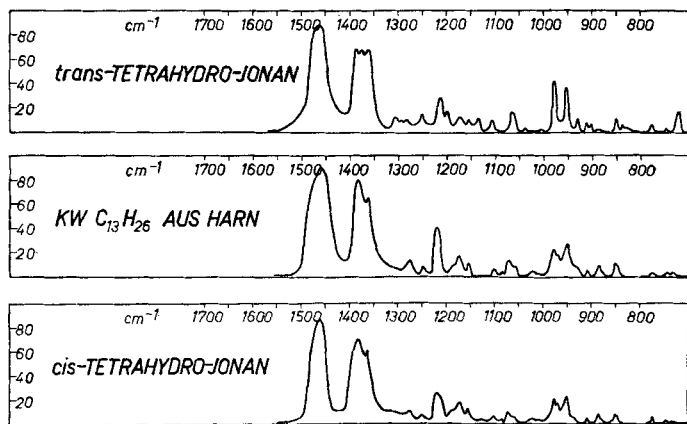


Fig. 2.

Das Diketon D gibt die Jodoform-Reaktion und eine positive Farbenreaktion auf die CH_3CO -Gruppierung nach *Feigl*¹⁾. Es folgt daraus, dass eines der beiden Sauerstoffatome in den Verbindungen A, B, D, E und G dieselbe Lage einnimmt wie in den Jononen. Das Diketon D ist demnach ein Keto-cis-tetrahydro-jonon. Die beiden Dirole stellen zwei von den entsprechenden vier möglichen stereoisomeren Oxy-cis-tetrahydro-jonolen dar. Die beiden Oxy-ketone E und G geben eine sehr schwache *Feigl*-Reaktion und enthalten wahrscheinlich keine CH_3CO -Gruppierung; es würde sich in diesem Falle um die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Keto-cis-tetrahydro-jonole handeln.

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

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

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

2) Unveröffentlichte Versuche.

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

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

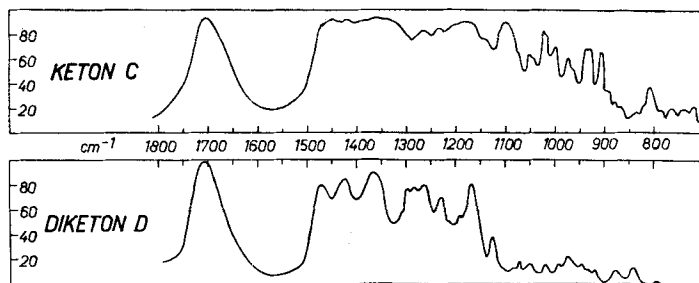


Fig. 3.

welche bei anderen Ketonen und Diketonen dieser Reihe nicht vorhanden ist, weist auf eine C—O—C-Gruppierung hin¹⁾. Es wäre also möglich, dass es sich um ein Epoxyd-keton handelt, welches durch das Kochen mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in das Derivat des Diketons D übergeht. Es ist noch zu bemerken, dass die Farbreaktionen des aus dem Phenyl-semicarbazon regenerierten Ketons C mit Tetranitro-methan und Eisen(III)-chlorid darauf hinweisen, dass bei der Behandlung mit Oxalsäure Nebenreaktionen stattgefunden haben und dass das freie Keton C nicht rein war.

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

¹⁾ Vgl. H. W. Thompson, Soc. 1948, 328.

Schliesslich möchten wir noch einige Überlegungen über die Herkunft der im Harn von trächtigen Stuten aufgefundenen Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen beifügen. Die Jonone wurden sowohl im Pflanzenreich als auch im Tierreich nur selten und in kleinen Mengen gefunden¹⁾²⁾. Es ist deshalb wenig wahrscheinlich, dass es sich bei den von uns isolierten Verbindungen um Stoffwechselprodukte der Jonone handelt.

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

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

*K. Bloch*⁴⁾ hat vor einigen Jahren mit Hilfe der Isotopentechnik gezeigt, dass sich ein grosser Teil des im Harn von schwangeren Frauen ausgeschiedenen Pregnandiols durch Abbau von Cholesterin bildet. Dadurch konnte er die alte Hypothese stützen, dass die Harn-Steroide Abbauprodukte der Sterine sind⁵⁾. Wenn man nun die Konstitution der Jonon-Derivate und der Steroide vergleicht, welche aus dem Harn von trächtigen Stuten isoliert wurden, so sieht man, dass dieselben Reaktionen, welche von den Sterinen zu den Harn-Steroiden führen, auch für den Übergang von Carotinoiden in die in dieser Abhandlung beschriebenen Jonon-Derivate in Frage kommen. In beiden Fällen wurde Abbau von Seitenketten, Hydrierung von Doppelbindungen und Carbonyl-Gruppen, Einführung neuer Hydroxyl-Gruppen und deren Oxydation, sowie Aromatisierung von Cyclohexan-Ringen beobachtet. Dem wichtigen Übergang von Cholesterin in die Pregnandiole würde z. B. der Übergang von Xanthophyll in die 5-Oxy-cis-tetrahydro-jonole entsprechen.

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

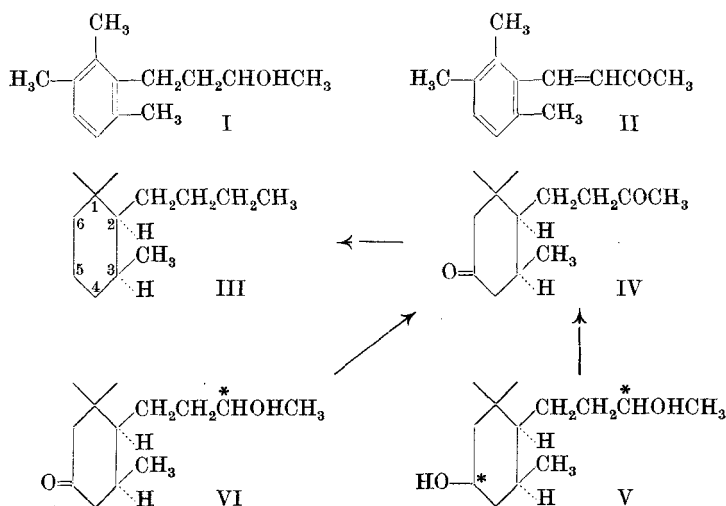
²⁾ *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel* und *M. Pfeiffer*, *Helv.* **31**, 827 (1948) haben das Dihydro- γ -jonon aus dem grauen Ambra, also einem tierischen Stoffwechselprodukt, isoliert.

³⁾ *Z. physiol. Ch.* **266**, 99 (1940).

⁴⁾ *J. Biol. Ch.* **157**, 661 (1945).

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

Besondere Erwähnung verdienen die aus dem Stutenharn isolierten aromatischen Verbindungen I und II, deren Bildung aus Verbindungen mit Jonon-Gerüst eine Aromatisierung des Cyclohexan-Ringes unter Retropinakolin-Umlagerung einer der geminalen Methyl-Gruppen in Stellung 1 voraussetzt. Wie in unserem Laboratorium beobachtet wurde¹⁾, findet eine solche Reaktion unter gewissen Umständen in vitro leicht statt, so dass die Annahme, dass die aromatischen Derivate I und II Abbauprodukte von Verbindungen mit Jonon-Gerüst sind, berechtigt ist.



Wenn man die hier beschriebenen Jonon-Derivate und Umwandlungsprodukte als Abbauprodukte der Carotinoide betrachtet und eine Parallele zwischen ihnen und den Steroiden aus Harn zieht, so sei noch daran erinnert, dass auch die hormonale Wirksamkeit einiger Abbauprodukte der Sterine eine entfernte Analogie in der geschlechtsbestimmenden Wirkung gewisser Abbauprodukte der Carotinoide auf die Grünalge *Chlamydomonas eugametos* besitzt²⁾.

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

Experimenteller Teil³⁾.

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

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

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

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 204 g eines dunkel gefärbten Öls, welches 1 Stunde mit 110 g *Girard*-Reagens T und 60 cm³ Eisessig in 1 Liter Alkohol unter Rückfluss gekocht wurde. Durch übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt man 132,4 g nicht reagierende Anteile und 64,5 g reagierende Anteile („Ketone“).

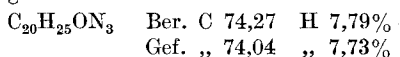
Die Aufarbeitung der mit *Girard*-Reagens T nicht reagierenden Anteile.

Das ölige Gemisch wurde zuerst in einem *Hickman*-Kolben destilliert. Die bis 175° bei 0,05 mm übergelenden Destillate (109,7 g) chromatographierte man in Benzol-Lösung an 3,3 kg Aluminiumoxyd (Aktivität III). Die Eluate wurden dabei in Fraktionen von je 500 cm³ getrennt (Chromatogramm I).

Chromatogramm I.

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

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



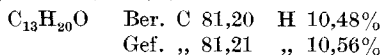
Die öligen Fraktionen 8—20 des Chromatogramms I (15,9 g) wurden darauf vereinigt und nochmals an 490 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographiert, wobei man Fraktionen von je 250 cm³ auffing (Chromatogramm II).

Chromatogramm II.

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

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

$$[\alpha]_{\text{D}} = -4^{\circ} (\pm 1^{\circ}) \quad (c = 1,865 \text{ in Chloroform})$$



¹⁾ Helv. **30**, 123 (1947).

²⁾ Helv. **30**, 118 (1947).

Die Fraktionen 155—163 des Chromatogramms I wurden nochmals an 1,4 kg Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert und die Eluate in Fraktionen von je 500 cm³ aufgetrennt (Chromatogramm III).

Chromatogramm III.

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

Die Fraktionen III, 107—165 krystallisierten nach einigem Stehen. Durch fraktionierte Krystallisation liessen sich daraus die beiden stereoisomeren Diole A und B C₁₃H₂₆O₂ isolieren (s. S. 1808).

Die Aufarbeitung der Ketone.

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

Die Fraktion a (31,1 g) besass folgende physikalische Eigenschaften: Sdp._{0,1 mm} 85—110°; $d_4^{17,5} = 1,002$; $n_D^{20} = 1,5104$; $[\alpha]_D^{20} = +1,6^\circ (\pm 0,1^\circ)$ (in Substanz, 0,5 dm Rohr).

Eine Lösung der Fraktion a in Petroläther wurde an 0,9 kg Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) chromatographiert. Die Menge des Eluierungsmittels betrug 250 cm³ pro Fraktion (Chromatogramm IV).

Chromatogramm IV.

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

Aus allen Fraktionen des Chromatogramms IV wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift die Phenyl-semicarbazone hergestellt: je 30 mg der Carbonyl-Verbindung wurden mit 50 mg Phenyl-semicarbazid in 0,75 cm³ Methanol unter Zugabe von zwei Tropfen Eisessig gelöst, kurz erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stengelassen.

Die Fraktionen IV, 8—29 gaben ein Gemisch von Phenyl-semicarbazonen, aus welchem sich durch Auskochen mit Methanol und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel das Phenyl-semicarbazon eines Ketons C₁₃H₁₆O erhalten liess. Dieses wurde als (2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton identifiziert (s. S. 1811). Weitere Mengen desselben Phenyl-semicarbazons wurden durch Chromatographieren der Mutterlaugen an Aluminiumoxyd gewonnen. Es konnten insgesamt etwa 100 mg der reinen Verbindung isoliert werden.

Die Phenyl-semicarbazone der Fraktionen IV, 44—69 wurden durch Auskochen mit Methanol in einen schwer löslichen und einen leicht löslichen Anteil getrennt. Die in Methanol leichter löslichen Anteile gaben nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 1,65 g des Phenyl-semicarbazons eines Ketons C₁₃H₂₂O₂. Dieses wird weiterhin als Verbindung C bezeichnet (s. S. 1811).

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

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

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

Die bei der Destillation der „Ketone“ erhaltene Fraktion b wog 19,5 g und zeigte folgende physikalische Eigenschaften: Sdp._{0,01 mm} 100–110°; $d_4^{18} = 1,002$; $n_D^{20} = 1,5014$; $[\alpha]_D^{20} = -5,2^\circ (\pm 0,1^\circ)$ (in Substanz, 0,5 dm Rohr). Sie wurde in Benzol-Lösung an 600 g Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert. Für die Eluierung verwendete man 250 cm³ Lösungsmittel pro Fraktion (Chromatogramm V).

Chromatogramm V

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

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

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

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

Einzelne Verbindungen.

Trennung der stereoisomeren Diole A und B.

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

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

Das durch Umkrystallisieren erhaltene Präparat wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 65° sublimiert. Smp. 110–112°. Es zeigte keine Gelbfärbung mit Tetranitro-methan.

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

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

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

Gef. „ 72,77 „ 12,28%

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

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

2,754 mg Subst. gaben 0,154 cm³ N_2 (12°, 721 mm)

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

Gef. „ 71,54 „ 7,98 „ 6,35%

Oxydation des Diols A mit Chrom(VI)-oxyd zum Diketon $C_{13}H_{22}O_2$. Zu 100 mg Diol A in 2,5 cm³ Eisessig tropfte man innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 94 mg Chrom(VI)-oxyd in 0,5 cm³ Wasser und 7 cm³ Eisessig und liess dann das Gemisch über Nacht stehen. Die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen, öligen neutralen Reaktionsprodukte wurden mit 145 mg Phenyl-semicarbazid in 4 cm³ Methanol versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten fielen 200 mg eines Bis-(phenyl-semicarbazons) aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 209–210° schmolz. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 75° getrocknet.

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

2,900 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N_2 (17°, 732 mm)

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

Gef. „ 68,21 „ 7,54 „ 17,99%

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

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

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

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

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

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

Gef. „ 74,17 „ 10,48%

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

Das Dioxim des Diketons $C_{13}H_{22}O_2$ wurde 4mal aus wässrigem Methanol umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum sublimiert; Smp. 158–158,5°.

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

3,718 mg Subst. gaben 0,384 cm³ N_2 (19°, 730 mm)

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

Gef. „ 64,92 „ 9,99 „ 11,60%

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

Lösung aus 460 mg Natrium in 10 cm³ Methanol 6 Stunden auf 180–195° erhitzt. Das Reaktionsgemisch verdünnte man mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge wurden mit Calciumchlorid-Lösung, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand (454 mg) destillierte man über Natrium in einer Mikro-Kolonnen nach *Craig*.

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

Mol.-Refraktion C₁₃H₂₆ Ber. 60,03 Gef. 59,7

3,564 mg Subst. gaben 11,174 mg CO₂ und 4,581 mg H₂O

C₁₃H₂₆ Ber. C 85,63 H 14,37%

Gef. „ 85,56 „ 14,38%

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

Diol B C₁₃H₂₆O₂.

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

3,640 mg Subst. gaben 9,712 mg CO₂ und 3,986 mg H₂O

$$[\alpha]_D^{26} = -0,1 (\pm 0,4) \quad (c = 5,72 \text{ in Chloroform})$$

C₁₃H₂₆O₂ Ber. C 72,84 H 12,33%

Gef. „ 72,81 „ 12,25%

Oxydation des Diols B mit Chrom(VI)-oxyd zum Diketon C₁₃H₂₂O₂. Aus 100 mg Diol B wurden auf analoge Weise wie bei Diol A beschrieben 169 mg eines Bis-(phenyl-semicarbazons) erhalten, welches ebenfalls bei 209,5–210° schmolz und mit dem aus Diol A erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

3,672 mg Subst. gaben 9,154 mg CO₂ und 2,510 mg H₂O

2,632 mg Subst. gaben 0,421 cm³ N₂ (19°, 714 mm)

C₂₇H₃₆O₂N₆ Ber. C 68,04 H 7,61 N 17,63%

Gef. „ 68,03 „ 7,65 „ 17,56%

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

Das aus 1 g Diol B hergestellte freie Diketon C₁₃H₂₂O₂, Sdp. 0,02 mm 95–100° zeigte folgende Eigenschaften:

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

Mol.-Refraktion C₁₃H₂₂O₂ Ber. 60,05 Gef. 59,8

3,128 mg Subst. gaben 8,509 mg CO₂ und 2,935 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55%

Gef. „ 74,24 „ 10,50%

Das Infrarot-Spektrum des Diketons C₁₃H₂₂O₂ ist in Fig. 3 dargestellt.

Das Dioxim schmolz bei 158–158,5° und gab mit dem Dioxim des Diketons C₁₃H₂₂O₂ aus Diol A keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,618 mg Subst. gaben 8,608 mg CO₂ und 3,245 mg H₂O

3,968 mg Subst. gaben 0,408 cm³ N₂ (19°, 730 mm)

C₁₃H₂₄O₂N₂ Ber. C 64,96 H 10,07 N 11,66%

Gef. „ 64,93 „ 10,04 „ 11,55%

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

3,767 mg Subst. gaben 7,290 mg CO₂ und 1,748 mg H₂O
 2,482 mg Subst. gaben 0,438 cm³ N₂ (21°, 719 mm)
 C₂₅H₃₀O₈N₈ Ber. C 52,62 H 5,30 N 19,64%
 Gef. „ 52,81 „ 5,19 „ 19,45%

Die Reduktion des Diketons C₁₃H₂₂O₂ aus dem Diol B nach *Wolff-Kishner* ergab einen Kohlenwasserstoff, der ebenso wie der analoge Kohlenwasserstoff C₁₃H₂₆ aus dem Diol A mit cis-Tetrahydro-jonan identisch war, wie u. a. auch durch die Identität der Infrarot-Spektren bewiesen werden konnte.

$d_4^{23} = 0,8287$ $n_D^{23} = 1,4535$
 Mol.-Refraktion C₁₃H₂₆ Ber. 60,03 Gef. 59,5
 C₁₃H₂₆ Ber. C 85,63 H 14,37%
 Gef. „ 85,70 „ 14,32%

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

Das aus den Fraktionen 8–29 des Chromatogramms IV isolierte Phenyl-semicarbazon bildete aus Methanol farblose Nadelchen vom Smp. 202–204°, die sich beim Aufbewahren gelb färbten. Die Verbindung gab mit einem synthetisch hergestellten Vergleichspräparat¹⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung, und besaß ein damit praktisch identisches Absorptionsspektrum im U.V. (vgl. Fig. 1, Kurve 3). Die Spektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

3,712 mg Subst. gaben 10,131 mg CO₂ und 2,407 mg H₂O
 C₂₀H₂₃ON₃ Ber. C 74,73 H 7,21%
 Gef. „ 74,48 „ 7,26%

Keton C C₁₃H₂₂O₂.

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

3,814 mg Subst. gaben 9,769 mg CO₂ und 2,908 mg H₂O
 3,241 mg Subst. gaben 0,366 mg N₂ (23°, 721 mm)
 C₂₀H₂₉O₂N₃ Ber. C 69,94 H 8,51 N 12,23%
 Gef. „ 69,90 „ 8,53 „ 12,35%

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

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

$d_4^{26} = 1,0057$; $n_D^{26} = 1,4852$
 Mol.-Refraktion Gef. 59,95
 $[\alpha]_D^{22} = 0,00^\circ (\pm 0,05^\circ)$ (in Substanz, 0,5 dm Rohr)
 3,888 mg Subst. gaben 10,566 mg CO₂ und 3,674 mg H₂O
 C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,55%
 Gef. „ 74,16 „ 10,57%

Das freie Keton gab eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und eine positive Reaktion nach *Feigl* auf die CH₃CO-Gruppierung. Es nahm bei einem Hydrierungsversuch mit Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator in Feinsprit keinen Wasserstoff auf. Das Infrarot-Spektrum des Ketons ist in Fig. 3 dargestellt.

Durch Kochen von 58 mg Keton C mit 165 mg 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 5 cm³ Alkohol und Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure erhielt man ein Bis-

¹⁾ Helv. 30, 122 (1947).

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

3,788 mg Subst. gaben 7,283 mg CO₂ und 1,732 mg H₂O

2,227 mg Subst. gaben 0,385 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₂₅H₃₀O₈N₈ Ber. C 52,62 H 5,30 N 19,64%

Gef. „ 52,47 „ 5,12 „ 19,21%

Diketon D C₁₃H₂₂O₂.

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

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

3,845; 3,650 mg Subst. gaben 9,537; 9,101 mg CO₂ und 2,604; 2,505 mg H₂O

2,623; 2,160 mg Subst. gaben 0,422; 0,333 cm³ N₂ (24°, 720 mm; 18°, 727 mm)

C₂₇H₃₆O₂N₆ Ber. C 68,04 H 7,61 N 17,63%

Gef. „ 67,69; 68,05 „ 7,57; 7,68 „ 17,52; 17,29%

Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum im U.V. war mit demjenigen der Bis-(phenyl-semicarbazone) der Diketone C₁₃H₂₂O₂ aus den Diolen A und B identisch (vgl. Fig. 1, Kurve 1). Die drei Präparate gaben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxy-keton E C₁₃H₂₄O₂.

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

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

3,764 mg Subst. gaben 9,590 mg CO₂ und 3,029 mg H₂O

2,596 mg Subst. gaben 0,284 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₂₀H₃₁O₂N₃ Ber. C 69,53 H 9,05 N 12,16%

Gef. „ 69,53 „ 9,00 „ 12,18%

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

Durch Spaltung mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom wurde aus 30 mg des Phenyl-semicarbazons das freie Oxy-keton regeneriert. Es gibt eine nur ausserordentlich schwache Reaktion auf die CH₃CO-Gruppierung nach Feigl. Der Rest des öligen Oxyketons wurde in Eisessig auf übliche Weise mit Chrom(VI)-oxyd oxydiert. Das Oxydationsprodukt lieferte etwa 10 mg eines Bis-(phenyl-semicarbazons), welches zur Analyse 3mal aus Chloroform-Methanol umgelöst und im Hochvakuum bei 90° getrocknet wurde; Smp. 208–209°.

2,884 mg Subst. gaben 7,129 mg CO₂ und 1,945 mg H₂O

C₂₇H₃₆O₂N₆ Ber. C 68,04 H 7,61%

Gef. „ 67,46 „ 7,56%

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

Diketon F C₁₃H₂₂O₂.

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

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

3,780; 3,704 mg Subst. gaben 9,350; 9,160 mg CO₂ und 2,546; 2,464 mg H₂O
 2,560; 2,494 mg Subst. gaben 0,415; 0,405 cm³ N₂ (18°, 725 mm; 19°, 726 mm)
 $C_{26}H_{34}O_2N_6$ Ber. C 67,50 H 7,41 N 18,17%
 $C_{27}H_{36}O_2N_6$ „ „ 68,04 „ 7,61 „ 17,63%
 Gef. „ 67,50; 67,49 „ 7,54; 7,44 „ 18,14; 18,14%

Das Bis-(phenyl-semicarbazone) wurde auf übliche Weise mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom gespalten. Das erhaltene, ölige Diketon zeigte eine schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan und eine positive *Feigl*-Reaktion auf die CH₃CO-Gruppierung.

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

3,802; 3,726 mg Subst. gaben 7,274; 7,124 mg CO₂ und 1,789; 1,760 mg H₂O
 $C_{24}H_{28}O_8N_8$ Ber. C 51,79 H 5,07%
 $C_{25}H_{30}O_8N_8$ „ „ 52,62 „ 5,30%
 Gef. „ 52,21; 52,32 „ 5,27; 5,28%

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

3,779 mg Subst. gaben 9,382 mg CO₂ und 2,493 mg H₂O
 2,784 mg Subst. gaben 0,436 cm³ N₂ (22°, 724 mm)
 $C_{26}H_{34}O_2N_6$ Ber. C 67,50 H 7,41 N 18,17%
 $C_{27}H_{36}O_2N_6$ „ „ 68,04 „ 7,61 „ 17,63%
 Gef. „ 67,75 „ 7,38 „ 17,26%

47 mg des Diketons wurden mit 29 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator in Feinsprit hydriert. Nachdem etwa 2 Mol Wasserstoff aufgenommen worden waren (13,9 cm³ bei 17°, 713 mm), war die Hydrierung beendet. Das Hydrierungsprodukt wurde in 1,5 cm³ Eisessig gelöst und mit 52 mg Chrom(VI)-oxyd in 2,5 cm³ Eisessig über Nacht stehen gelassen. Das Oxydationsprodukt gab ein Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon), welches nach 6maligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 215—218° schmolz. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,722 mg Subst. gaben 7,194 mg CO₂ und 1,800 mg H₂O
 $C_{25}H_{30}O_8N_8$ Ber. C 52,62 H 5,30%
 Gef. „ 52,75 „ 5,41%

Oxy-keton G C₁₃H₂₄O₂.

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

3,864¹⁾; 3,760²⁾ mg Subst. gaben 9,863; 9,578 mg CO₂ und 3,088; 3,068 mg H₂O
 2,154¹⁾ Subst. gaben 0,236 cm³ N₂ (18°, 725 mm)
 $C_{20}H_{31}O_2N_3$ Ber. C 69,52 H 9,05 N 12,16%
 Gef. „ 69,66; 69,53 „ 8,94; 9,13 „ 12,26%

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

Aus 180 mg Phenyl-semicarbazone wurde das freie Oxy-keton zurückgewonnen. Es zeigte eine sehr schwache *Feigl*-Reaktion, was eher auf die Abwesenheit einer CH₃CO-Gruppierung hinweist. Mit Eisen(III)-chlorid gab es keine Farbenreaktion.

¹⁾ Nadeln.

²⁾ Prismen.

80 mg Oxy-keton wurden in 2,5 cm³ Eisessig mit 90 mg Chrom(VI)-oxyd in 4 cm³ Eisessig oxydiert. Das Oxydationsprodukt zeigte eine deutliche *Feigl*-Reaktion auf die CH₃CO-Gruppierung. Sein Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon) schmolz nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 200–201,5° und wurde zur Analyse bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,927 mg Subst. gaben 7,558 mg CO₂ und 1,754 mg H₂O

2,874 mg Subst. gaben 0,502 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

C₂₅H₃₀O₈N₈ Ber. C 52,62 H 5,30 N 19,64%

Gef. „ 52,52 „ 5,00 „ 19,35%

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

3,299 mg Subst. gaben 8,230 mg CO₂ und 2,270 mg H₂O

C₂₇H₃₆O₂N₆ Ber. C 68,04 H 7,61%

Gef. „ 68,08 „ 7,70%

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

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

Anhang von H. Günthard.

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

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	700	1000	1250	1500	2100
$\Delta \tilde{\nu}$ cm ⁻¹	2	4	6	11	15

Genauigkeit der Frequenzmessung $\pm 0,4\%$

Genauigkeit der Absorptionsmessung $\pm 5\%$

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

Zusammenfassung.

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

Die Konstitution folgender Verbindungen konnte ganz oder teilweise aufgeklärt werden:

1. C₁₃H₂₀O: (–)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3) (vgl. *Helv.* **30**, 113 (1947)),

2. C₁₃H₁₆O: (2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton,

3. und 4. C₁₃H₂₆O₂: zwei diastereomere 5-Oxy-cis-tetrahydro-jonole,

5. und 6. C₁₃H₂₄O₂: zwei diastereomere 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonole (?),

7. C₁₃H₂₂O₂: 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonon.

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

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