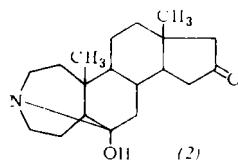
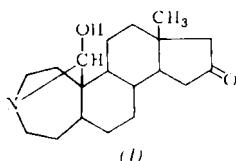


## Konstitution und Konfiguration des Cycloneosamandions [1]

Von Dr. G. Habermehl und Dr. S. Göttlicher

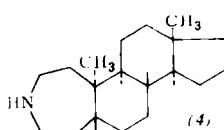
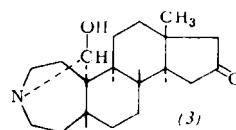
Institut für Organische Chemie und Eduard-Zintl-Institut  
der TH Darmstadt

Für das aus dem Hautgift des Feuersalamanders (*Salamandra maculosa Laur.*) isolierte Cycloneosamandion wurden die Konstitutionen (1) bzw. (2) in Betracht gezogen [2]. Die Gruppierung  $\text{>N-C-OH}$  kann dabei tautomer als  $\text{>NH}$  und  $\text{OC<}$  reagieren.



Die IR-Spektren zweier von der offenen Form sich ableitenden Derivate, des N-Acetyl-neosamandions und des N-Methyl-neosamandion-jodmethylats beweisen, daß die im Cycloneosamandion an der Aldehyd- bzw. Ketonammoniak-Gruppierung beteiligte Carbonyl-Gruppe eine Aldehyd-Gruppe ist. Beide Verbindungen zeigen die  $\nu\text{-CH} + \omega\text{-CO}$ -Kombinationsschwingung der Aldehyd-Gruppe [3] bei  $2,30 \mu = 4350 \text{ cm}^{-1}$ ; die  $\nu\text{-CH}$ -Bande des Aldehyds bei  $3,70 \mu = 2705 \text{ cm}^{-1}$  ist dagegen nur im N-Acetyl-neosamandion gut ausgebildet.

Wir haben das orthorhomatisch kristallisierende Cycloneosamandion-hydrojodid (Gitterkonstanten:  $a = 10,87 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,59 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,51 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe  $P_{2_1}2_12_1$ ; 4 Moleküle je Elementarzelle) röntgenographisch untersucht. Die zweidimensionale Elektronendichtheprojektion längs der b-Achse ergab für das Cycloneosamandion Struktur (3). Der  $R_1$ -Faktor betrug 0,21. Danach besitzt Cycloneosamandion das CN-Gerüst des Samandarin mit dem Unterschied, daß der dort  $\beta$ -ständigen Methylgruppe an C-10 im Cycloneosamandion eine  $\alpha$ -ständige Aldehydgruppe entspricht. Die Anordnung der Ringe C und D sowie die absolute Konfiguration des Moleküls wird außerdem durch die Rotationsdispersionskurve des Cycloneosamandions (starker negativer Cotton-Effekt bei  $325 \text{ m}\mu$ ) bewiesen.



Damit dürfte erstmals ein Steroid mit anomaler Konfiguration an C-10 in der Natur gefunden worden sein. Eine dreidimensionale Strukturuntersuchung ist in Arbeit.

Aus (3) folgt für das von C. Schöpf und O. W. Müller [2] durch Wolff-Kishner-Reduktion dargestellte Neosaman die Struktur (4); sie läßt verstehen, warum es mit dem von Shoppee und Krueger dargestellten 3-Aza-A-homo- $5\alpha$ - bzw.  $5\beta$ -androstan nicht identisch ist [4].

Eingegangen am 30. Januar 1963 [Z 438]

[1] X. Mitteil. der von C. Schöpf und Mitarbb. begonnenen Reihe „Über Samandarin und verwandte Alkaloide“; IX. Mitteil.: G. Habermehl, Chem. Ber. 96, (1963), im Druck. Die vorliegende Arbeit wird ausführlich in Chem. Ber. veröffentlicht.

[2] C. Schöpf u. O. W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 633, 127 (1960).

[3] J. F. King u. B. Vig, Canad. J. Chem. 40, 1023 (1962).

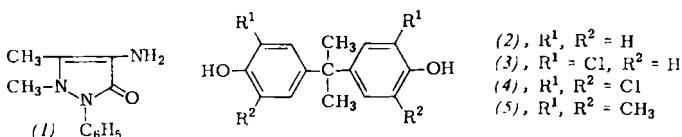
[4] C. W. Shoppee u. G. Krueger, J. Chem. Soc. (London) 1961, 3641.

## Umsetzung von 4-Aminoantipyrin mit Derivaten des 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propan

Von Dr. F. T. Wallenberger [\*]

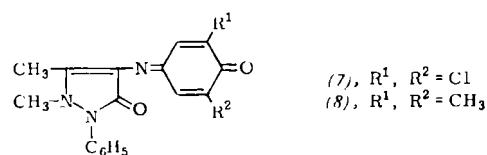
Pioneering Research Division, Textile Fibers Department,  
E. I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington,  
Delaware (USA)

Eine der empfindlichsten Farbreaktionen auf Phenole ist die Umsetzung mit 4-Aminoantipyrin (1) im basischen Medium in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [1–4]. Nach Emerson [1] geben Phenole mit Substituenten wie H, Cl,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , OH oder  $\text{OCH}_3$  in p-Stellung die Reaktion, wogegen p-Substituenten wie Aryl, Alkyl,  $\text{NO}_2$ , NO,  $\text{COC}_6\text{H}_5$  und CHO die Reaktion blockieren [2–4]. Gottlieb



und Marsh [2] fanden, daß die Diphenole (2) und (3) quantitativ mit (1) reagieren, obwohl sie in p-Stellung zur OH-Gruppe einen Arylalkyl-Substituenten tragen. Sie nahmen an, daß sich solche Verbindungen mit (1) an der freien o-Stellung umsetzen.

Wir fanden, daß bei der Reaktion von (1) mit (4) derselbe Farbstoff (7) entsteht wie bei der Reaktion von (1) mit 2,6-Dichlorphenol (6) (gleiche IR- und UV-Spektren,  $\lambda_{\max} = 525 \text{ m}\mu$ ). Geht man von äquivalenten Mengen der Verbindungen (4) und (6) aus, so bildet sich der Farbstoff (7) auch in nahezu gleicher Menge, was die Extinktion bei  $525 \text{ m}\mu$  zeigt: mit (4)  $\log \epsilon_{\max} = 4,58$ ; mit (6)  $\log \epsilon_{\max} = 4,61$ . Auch (5)



ergibt auf dem Papierchromatogramm beim Besprühen mit (1) und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  einen braunen Farbstoff (8). Dagegen reagieren 4-tert.Butyl-2,6-dichlorphenol und 3,3'-5,5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxybiphenyl unter gleichen Bedingungen nicht. Offenbar sind also Derivate des 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propan im Gegensatz zur Regel von Emerson und zur Hypothese von Gottlieb und Marsh in der Lage, in p-Stellung zu einer phenolischen OH-Gruppe und unter Verdrängung des Arylalkyl-Substituenten mit (1) zu reagieren.

Die Verbindungen (4) und (5) kuppeln im schwach basischen Medium quantitativ mit Sulfansäure-diazotat [5]. Dabei entsteht aus (4) der gleiche Farbstoff wie aus (6). Ist das Molverhältnis (4) : Diazotat = 1:1, so bleibt ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert. Bei einem Molverhältnis von 0,5:1 ist die Reaktion dagegen quantitativ, d. h. beide Phenylreste reagieren mit dem Diazotat.

Eingegangen am 21. Januar 1963 [Z 437]

[\*] Unter technischer Mitarbeit von A. J. Prucino.

[1] E. Emerson, H. H. Beacham u. L. C. Beagle, J. org. Chemistry 8, 417 (1943).

[2] S. Gottlieb u. P. B. Marsh, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 16 (1946).

[3] A. Rieche u. L. Redinger, Chem. Technik 10, 41 (1958).

[4] F. W. Ochynski, Analyst 85, 278 (1960).

[5] I. V. Khovostov, Ber. Akad. Wiss. USSR 93, 679 (1953); Chem. Abstr. 49, 1632 (1955).