

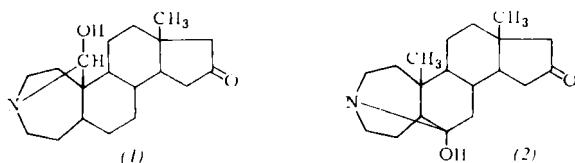
Konstitution und Konfiguration des Cycloneosamandions [1]

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

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

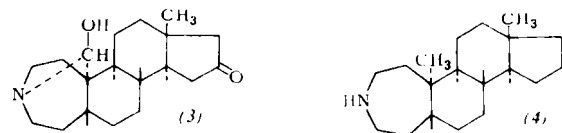
Für das aus dem Hautgift des Feuersalamanders (*Salamandra maculosa* Laur.) isolierte Cycloneosamandion wurden die Konstitutionen (1) bzw. (2) in Betracht gezogen [2]. Die

Gruppierung $\text{>N}-\dot{\text{C}}-\text{OH}$ kann dabei tautomer als >NH und 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 orthorhombisch kristallisierende Cycloneosamandion-hydrojodid (Gitterkonstanten: $a = 10,87\ \text{\AA}$, $b = 9,59\ \text{\AA}$, $c = 19,51\ \text{\AA}$; Raumgruppe $P\ 2_12_12_1$; 4 Moleküle je Elementarzelle) röntgenographisch untersucht. Die zweidimensionale Elektronendichteprojektion längs der b-Achse ergab für das Cycloneosamandion Struktur (3). Der R_1 -Faktor betrug 0,21. Danach besitzt Cycloneosamandion das CN-Gerüst des Samandarins mit dem Unterschied, daß der dort β -ständigen Methylgruppe an C-10 im Cycloneosamandion eine α -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 α - bzw. 5 β -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).

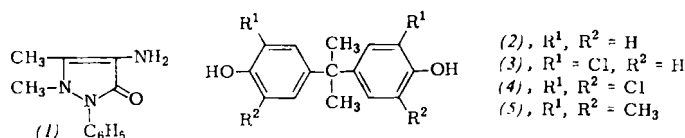
[4] C. W. Shoppee u. G. Krueger, J. Chem. Soc. (London) 1961, 3641.

Umsetzung von 4-Aminoantipyridin mit Derivaten des 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propans

Von Dr. F. T. Wallenberger [*]

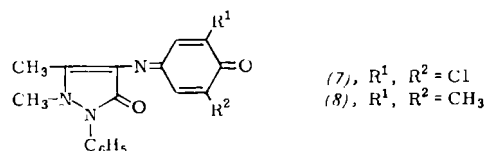
Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware (USA)

Eine der empfindlichsten Farbreaktionen auf Phenole ist die Umsetzung mit 4-Aminoantipyridin (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, CO_2H , SO_3H , OH oder OCH_3 in p-Stellung die Reaktion, wogegen p-Substituenten wie Aryl, Alkyl, NO_2 , NO, COC_6H_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, $\lambda_{\text{max}} = 525\ \text{m}\mu$). 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) $\log \epsilon_{\text{max}} = 4,58$; mit (6) $\log \epsilon_{\text{max}} = 4,61$. 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)-propans 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 Sulfanilsäure-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).