

Δ^{16} -*allo*-Pregnen-dion.

100 mg Δ^{16} -*epi-allo*-Pregnenol-(3)-on-(20) (VII) wurden in 7 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 32 mg Chromtrioxyd in 3 ccm Eisessig versetzt. Nach 10-stdg. Stehenlassen wurde mit Wasser gefällt und abfiltriert: Nach dem Umlösen aus verd. Alkohol wurden 65 mg Δ^{16} -*allo*-Pregnen-dion in Blättchen vom Schmp. 205—208° (unkorr.) erhalten, die sich beim Stehenlassen an der Luft langsam unter Bräunung zersetzten. $[\alpha]_D^{24}$: + 72° (in Chloroform).

4.926 mg Subst.: 14.380 mg CO₂, 4.170 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₂. Ber. C 80.20, H 9.62. Gef. C 79.66, H 9.47.

Dioxim: 50 mg des Diketons wurden 3 Stdn. mit einem Überschuß einer alkohol. Lösung von Hydroxylamin-acetat gekocht. Danach wurde mit Wasser gefällt und abfiltriert. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde aus verd. Alkohol umgelöst: 40 mg vom Zers.-Pkt. 198—202°.

3.024 mg Subst.: 0.204 ccm N (24°, 756 mm).

C₂₁H₃₂O₂N₂. Ber. N 8.13. Gef. N 7.68.

272. Adolf Butenandt, Luigi Mamoli, Heinz Dannenberg, Ludwig-Wilhelm Masch und Josef Paland: Zur Kenntnis der Δ^1 -ungesättigten Steroidketone.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 19. Juli 1939.)

Untersuchungen, die in unserem Arbeitskreis in den Jahren 1935/1936 durchgeführt wurden, haben ergeben, daß die Behandlung der 3-Oxo-Derivate von Steroiden, in denen die Ringe A und B in *trans*-Stellung miteinander verknüpft sind (Formeltyp I) mit einem Mol. Brom bevorzugt zu den 2-Brom-derivaten (II) dieser Ketone führt. Auf diese Weise wurden u. a. das 2-Brom-cholestanon (IIa), die 2-Brom-3-oxo-bisnor-*allo*-cholensäure (IIb), das 2-Brom-*allo*-pregnandion (IIc) und das 2-Brom-androstandion (IId) dargestellt und charakterisiert¹⁾. Wir konnten weiterhin wahrscheinlich machen, daß der Eintritt eines zweiten Bromatoms bei den Verbindungen des Typus II bevorzugt am C-Atom 4 erfolgt, was am Beispiel des 2,4-Dibrom-cholestanons (III) gezeigt wurde²⁾.

Behandelt man die Bromketone der Formel II bei 180—200° mit Kaliumacetat in Eisessiglösung, so entbinden sie ein Mol. Bromwasserstoff und gehen in α,β -ungesättigte Ketone über, die nach ihren Eigenschaften von uns als Δ^1 -ungesättigte Derivate der Steroide vom Typus IV angesprochen worden sind¹⁾. Wir hatten aber darauf hingewiesen, daß für die Konstitution der nur in geringer Ausbeute zugänglichen ungesättigten Ketone noch kein einwandfreier Beweis vorliegt³⁾. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die von uns beschriebenen sogenannten Δ^1 -ungesättigten Steroidketone, das „ Δ^1 -Cholestanon“⁴⁾ vom Schmp. 111—112°, die „ Δ^1 -3-Oxo-bisnor-

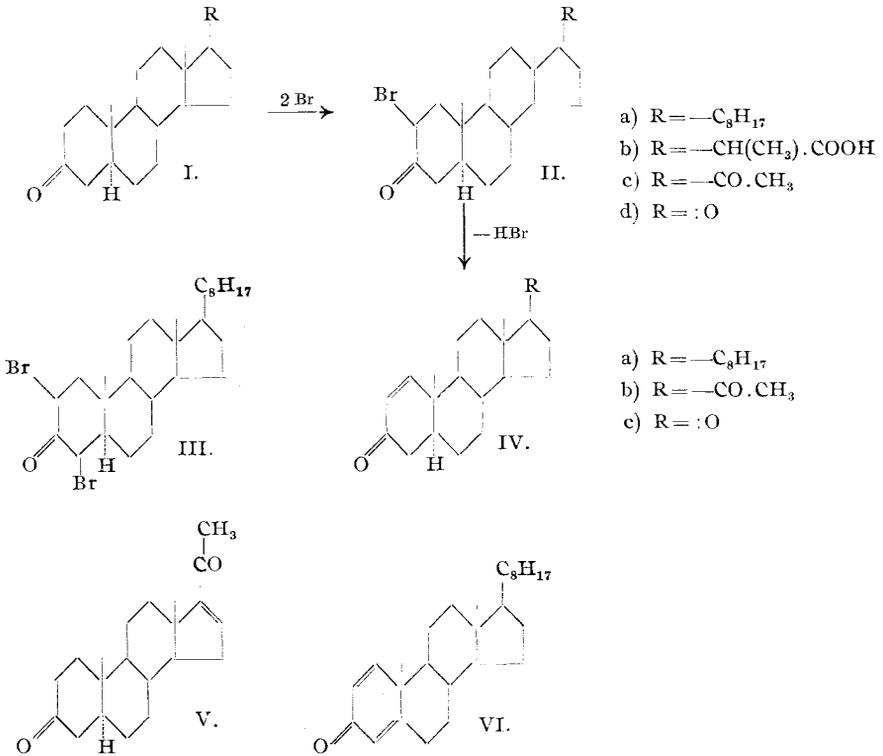
¹⁾ B. 68, 1850, 1854, 2091 [1935]; 69, 1158 [1936]; 71, 1681 [1938].

²⁾ B. 69, 2779 [1936]; vergl. auch die entsprechenden Unterss. an den Derivv. des Androstans, H. Dannenberg, Dissertat. Danzig 1938.

³⁾ B. 68, 1851 [1935].

⁴⁾ B. 68, 2091 [1935].

allo-cholsäure⁽⁵⁾ vom Schmp. 235⁰, das „ Δ^1 -*allo*-Pregnendion“⁽⁶⁾ vom Schmp. 140⁰, das „ Δ^1 -Androstendion“⁽⁷⁾ vom Schmp. 139—140⁰ und das „ Δ^1 -Androstenolon“⁽⁸⁾ vom Schmp. 158—159⁰ nicht die von uns angenommene Konstitution besitzen, sondern unter Umlagerung aus den 2-Brom-Ketonen entstanden sein müssen. Wir wollen sie zum Unterschied von den normalen Δ^1 -ungesättigten Verbindungen als „*hetero*- Δ^1 -Ketone“ (abgekürzt *h*- Δ^1) bezeichnen.



Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Verbindungen des Typus II erfolgt, wenn man sie einige Stunden mit Collidin zum Sieden erhitzt; auf diese Weise haben wir jetzt in guter Ausbeute die normalen Δ^1 -ungesättigten Steroidketone von gesicherter Konstitution darstellen können.

Diese Erkenntnisse wurden auf folgendem Wege gewonnen: L. Ruzicka⁹⁾ machte 1938 die Beobachtung, daß die Pyridiniumsalze des 2-Brom-cholestanons⁴⁾ und des 2-Brom-androstandions bei der thermischen Zersetzung die entsprechenden Δ^4 -ungesättigten Ketone liefern. Der eine von uns (L. Mamoli) hatte den Wunsch, zu untersuchen, ob eine gleiche Reaktions-

⁵⁾ B. **68**, 1854 [1935].

⁶⁾ B. **68**, 1850 [1935].

⁷⁾ B. **69**, 1158 [1936].

⁸⁾ B. **71**, 1681 [1938].

⁹⁾ L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, R. Aeschbacher, *Helv. chim. Acta* **21**, 866 [1938].

folge auch am 2-Brom-*allo*-pregnandion (IIc) eintreten würde, da auf diesem Wege die schon 1935 von uns angestrebte⁶⁾ Überführung des *allo*-Pregnandions in Progesteron möglich erschien. Zu unserer Überraschung führte die bereits Ende des letzten Jahres durchgeführte thermische Zersetzung des aus 2-Brom-*allo*-pregnandion durch Erwärmen mit Pyridin dargestellten Pyridiniumsalzes zu einem neuen α, β -ungesättigten Diketon $C_{21}H_{30}O_2$ vom Schmp. 202—204⁰ und einer opt. Drehung $[\alpha]_D^{25} : +126^0$, das weder mit Progesteron (Δ^4 -Pregnendion) noch mit dem vermeintlichen „ Δ^1 -*allo*-Pregnendion“ (*h*- Δ^1 -*allo*-Pregnendion) identisch war. Für die Konstitution des neuen Diketons vom Schmp. 202—204⁰ war die Feststellung entscheidend, daß es durch Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig und anschließende Oxydation wieder in das *allo*-Pregnandion-(3.20) zurückverwandelt werden konnte; damit war bewiesen, daß bei der Abspaltung von Bromwasserstoff unter den Bedingungen der thermischen Zersetzung des Pyridiniumsalzes keine Umlagerung des Kohlenstoffskeletts vor sich gegangen war¹⁰⁾. Wir haben zunächst noch daran gedacht, daß wir das Δ^{16} -*allo*-Pregnendion (V) vor uns haben könnten; die in der vorangehenden Mitteilung¹¹⁾ beschriebenen Eigenschaften dieses Stoffes schlossen aber diese Möglichkeit aus. Damit hatten wir einen zwingenden Hinweis, daß dem früher von uns als „ Δ^1 -*allo*-Pregnendion“ angesprochenen Isomeren des Progesterons eine andere Konstitution zuzuerteilen war.

Die sich an diese Befunde anschließende Untersuchung führte zu dem bereits oben mit geteilten Ergebnis: Kocht man die 2-Brom-ketone (II) mit Collidin, so spalten sie 1 Mol. Bromwasserstoff ab und liefern in guter Ausbeute die normalen Δ^1 -ungesättigten Ketone des Typus IV; sie lassen sich durch katalytische Hydrierung in bekannte gesättigte Verbindungen der Steroidreihe überführen, sind also ohne Umlagerung aus den Bromketonen hervorgegangen. Sie erwiesen sich alle als verschieden von den früher dargestellten *h*- Δ^1 -Derivaten.

Aus 2-Brom-cholestanon (IIa) entsteht durch Kochen mit Collidin das Δ^1 -Cholestenon (IVa) vom Schmp. 95⁰ und einer opt. Drehung $[\alpha]_D^{20} : +64.5^0$; aus dem 2-Brom-*allo*-pregnandion (IIc) entsteht unter gleichen Bedingungen das Δ^1 -*allo*-Pregnendion (IVb), das sich mit dem oben beschriebenen, durch thermische Zersetzung des Pyridiniumsalzes erhaltenen Produkt als identisch erwies, und aus 2-Brom-androstandion (IIId) wurde das Δ^1 -Androstendion (IVc) vom Schmp. 138—139⁰ und einer opt. Drehung $[\alpha]_D^{20} : +148.5^0$ dargestellt. Über weitere Δ^1 -ungesättigte Steroidketone muß später berichtet werden.

Die neuen Δ^1 -ungesättigten Steroidketone zeigen sämtlich eine Absorption im Ultraviolett, deren Maximum bei etwa 230 $m\mu$ (in Alkohol) mit einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 10800$ (s. Abbild.) liegt. Ihre Hauptabsorption liegt demnach etwas kurzwelliger und zeigt eine wesentlich stärkere Extinktion als die der *h*- Δ^1 -ungesättigten Stoffe¹²⁾.

¹⁰⁾ Nach dem Abschluß der vorliegenden Arbeit berichten soeben R. E. Marker, E. L. Wittle u. L. Plambeck (Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1333 [1939]) über gleichartige Ergebnisse; sie führten 2-Brom-*allo*-pregnandion in Progesteron und Δ^1 -*allo*-Pregnendion über.

¹¹⁾ A. Butenandt, L. Mamoli u. A. Heusner, B. **72**, 1614 [1939].

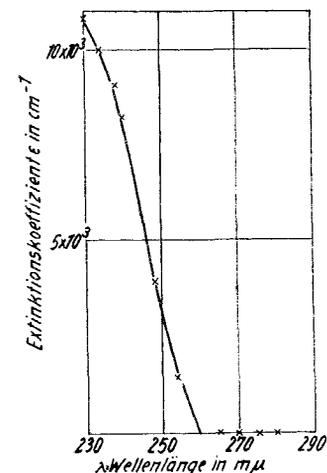
¹²⁾ Vergl. H. Dannenberg, Ultraviolettaborption der Steroide, Vortrag in Jena am 2. 7. 1939; Angew. Chem. (im Druck).

H. H. Inhoffen¹³⁾ hat vor einiger Zeit den Befund mitgeteilt, daß das 2.4-Dibrom-cholestanon²⁾ (III) bei der Behandlung mit Pyridin 2 Mol. Bromwasserstoff abspaltet und in einer Ausbeute von 11% in ein doppelt ungesättigtes Keton übergeht, für das er die Konstitution eines Δ^1, Δ^4 -Cholestadien-ons-(3) (VI) sehr wahrscheinlich machen konnte. Wir haben festgestellt, daß das 2.4-Dibrom-cholestanon bei der Behandlung mit Collidin das gleiche Dienketon (VI), aber in einer Ausbeute von etwa 50% liefert.

Damit ist auch dieses für die partielle Aromatisierung des Steroidskeletts¹⁴⁾ wichtige Derivat in guter Ausbeute darstellbar.

Die Untersuchung der nunmehr leicht zugänglichen Δ^1 -ungesättigten Steroidketone wird fortgesetzt; die Entwicklung zwingt uns außerdem zur Prüfung der Frage, welche Konstitution den h - Δ^1 -ungesättigten Ketonen zukommt, die bei der Behandlung der 2-Brom-Ketone mit Kaliumacetat und Eisessig entstehen.

Die Klärung der Konstitution der beiden aus den 2-Brom-Ketonen (II) zugänglichen ungesättigten Verbindungsreihen hat ein gewisses Interesse vom physiologischen Gesichtspunkt aus. Die überraschenden Änderungen der physiologischen Wirksamkeit, die wir früher in einigen Fällen beim Übergang der gesättigten Ketone der Formel I in die h - Δ^1 -Ketone feststellen konnten^{6) 7) 8)}, erscheinen nunmehr in einem anderen Licht. Über die physiologische Wirksamkeit der neuen Δ^1 -ungesättigten Steroidketone kann zur Zeit folgendes mitgeteilt werden: Δ^1 -allo-Pregnendion (IVb) vermag in einer Dosis



Ultraviolett-Absorption des Δ^1 -Androstendions-(3.17) in Äthanol.

$$\epsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \text{ cm}^{-1}$$

M = Mol.-Gew., c = Konz. in g/l, d = Schichtdicke in cm.

von 12 mg die proliferierte Uterusschleimhaut des infantilen Kaninchens zur Umwandlung zu bringen, hat also die physiologische Wirksamkeit des isomeren Progesterons ($KE = 0.75$ mg) nicht völlig eingebüßt. Das Δ^1 -Androstendion (IVc) vom Schmp. 138–139° erwies sich als hoch wirksamer männlicher Prägungstoff: $2 \times 200 \gamma$ bewirken im Test nach Butenandt und Tscherning¹⁵⁾ bei subcutaner Injektion in ölicher Lösung ein Flächenwachstum des Kapaunenkamms um etwa 28%; bei direkter Aufpinselung der ölichen Lösung auf den Hahnenkamm (Fußgänger-Technik¹⁶⁾) genügen etwa $5 \times 0.5 \gamma$, um ein Flächenwachstum des Kamms um 30% hervorzurufen. Während das Δ^1 -Androstendion bei subcutaner Injektion also etwa $\frac{1}{5}$ der Wirksamkeit des Testosterons entfaltet, gehört es nach der Auswertung im Fußgänger-Test zu den bisher wirksamsten

¹³⁾ H. H. Inhoffen u. Huang-Minlon, B. **71**, 1720 [1938].

¹⁴⁾ H. H. Inhoffen u. Huang-Minlon, Naturwiss. **26**, 756 [1938].

¹⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **229**, 167 [1934].

¹⁶⁾ Klin. Wschr. **16**, 769 [1937].

Verbindungen der Androsteron-Gruppe. Im Allen-Doisy-Test an der kastrierten weiblichen Maus ist das Δ^1 -Androstendion im Gegensatz zum h - Δ^1 -Androstendion mit $4 \times 500 \gamma$ ohne physiologische Wirkung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G. danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche¹⁷⁾.

Δ^1 -Cholestenon.

2.68 g 2-Brom-cholestanon⁴⁾ wurden mit 20 ccm Collidin auf dem Drahtnetz 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in verd. Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der ölige Rückstand krystallisierte beim Erkalten und konnte aus Aceton oder Alkohol umgelöst werden. Das so erhaltene Δ^1 -Cholestenon krystallisiert aus wäbrigem Aceton oder Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 95° . $[\alpha]_D^{20}$: $+64.5^{\circ}$ (in Alkohol). Absorption im Ultraviolett: λ max.: $\sim 230 \text{ m}\mu$ (in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $\epsilon = 10800$. Ausb. 1.7 g.

4.530 mg Sbst.: 14.010 mg CO_2 , 4.640 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$. Ber. C 84.31, H 11.52. Gef. C 84.38, H 11.46.

Hydrierung des Δ^1 -Cholestenons zum Cholestanon.

400 mg Δ^1 -Cholestenon in 20 ccm Methanol wurden mit Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff war die Hydrierung beendet; die Aufarbeitung lieferte Cholestanon vom Schmp. 128 — 129° , das durch Mischschmelzpunkt und opt. Drehung identifiziert wurde. $[\alpha]_D^{25}$: $+48.5^{\circ}$ (in CHCl_3).

Δ^1 -*allo*-Pregnendion.

1) Pyridiniumsalz des 2-Brom-*allo*-pregnandions: 2.6 g 2-Brom-*allo*-pregnandion⁶⁾ wurden in 20 ccm getrocknetem Pyridin gelöst und 1 Stde. lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Pyridiniumsalz abfiltriert und aus Alkohol/Äther umkrystallisiert: 1.8 g vom Schmp. 286° (Zers.). Die Reaktionsmutterlauge wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand nochmals wie oben mit Pyridin gekocht; auf diese Weise wurden weitere 400 mg Pyridiniumsalz erhalten.

4.840 mg Sbst.: 11.660 mg CO_2 , 3.240 mg H_2O . — 3.166 mg Sbst.: 0.079 ccm N (23° , 759 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{NBr}$. Ber. C 65.79, H 7.65, N 2.95. Gef. C 65.73, H 7.49; N 2.87.

Thermische Zersetzung: 900 mg Pyridiniumsalz wurden unter Wasserstrahlpumpen-Vakuum (14 mm) destilliert; die Hauptmenge ging zwischen 270 — 280° über. Das Destillat wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und 2-mal aus reinem Aceton umkrystallisiert: 150 mg Rohprodukt vom Schmp. 175 — 180° . Nach wiederholtem Umlösen aus Essigester und Alkohol wurden 17 mg Δ^1 -*allo*-Pregnendion vom konstanten Schmp. 202 — 204° (unkorr.) und aus den Mutterlauen weitere 35 mg vom Schmp. 198 — 200° erhalten.

¹⁷⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

$[\alpha]_D^{21}$: +126° (in Chloroform). Absorption im Ultraviolett: $\lambda_{\max.}$: ~230 m μ (in C₂H₅OH); ϵ = 10500.

5.176 mg Sbst.: 15.150 mg CO₂, 4.450 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₂. Ber. C 80.20, H 9.62. Gef. C 79.84, H 9.62.

2) 320 mg 2-Brom-*allo*-pregnandion⁶⁾ wurden 2¹/₂ Stdn. am Rückflußkühler mit 4 ccm Collidin gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Collidin-hydrobromid abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert: 130 mg Δ^1 -*allo*-Pregnendion vom Schmp. 192—196°, das nach wiederholtem Umlösen bei 201—203° (unkorr.) schmolz und keine Schmelzpunktsdepression mit dem durch thermische Zersetzung des Pyridiniumsalzes erhaltenen Produkt gab. Der Mischschmelzpunkt mit Δ^{16} -*allo*-Pregnendion¹¹⁾ ergab eine Depression von etwa 30°.

Überführung des Δ^1 -*allo*-Pregnendions in *allo*-Pregnandion.

70 mg Substanz wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit Platin-Katalysator hydriert. Nach 10 Min. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Danach wurde filtriert und das Filtrat bis auf 10 ccm konzentriert und mit 50 mg CrO₃ in wenig Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann mit Wasser gefällt, filtriert und aus Aceton umkrystallisiert; 50 mg vom Schmp. 200°. Mit *allo*-Pregnandion erfolgte keine Depression.

Δ^1 -Androsten-dion-(3.17).

685 mg 2-Brom-androstan-dion-(3.17)⁷⁾ wurden in 7 ccm Collidin 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in 2-n. Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen; ihr Rückstand bildete ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit wenig Aceton krystallisierte. Nach dem Umlösen aus Hexan und verd. Aceton wurden 204.2 mg Δ^1 -Androsten-dion-(3.17) vom Schmp. 138—139° erhalten. Ausb. 40% d. Th. $[\alpha]_D^{23}$: +148.5°. Absorptionsspektrum: $\lambda_{\max.}$ = ~230 m μ (in C₂H₅OH), ϵ = 10800 (s. Abbild.).

3.112 mg Sbst.: 9.025 mg CO₂, 2.560 mg H₂O.

C₁₉H₂₆O₂. Ber. C 79.66, H 9.16. Gef. C 79.13, H 9.20.

Dioxim: 36 mg Δ^1 -Androsten-dion-(3.17) wurden mit Hydroxylamin-acetat (dargestellt aus 80 mg Hydroxylamin-chlorhydrat + 120 mg Natriumacetat) 2 Stdn. in Äthanol auf dem Wasserbad erhitzt. Das Dioxim wurde aus der Reaktionslösung mit Wasser gefällt und aus verd. Äthanol umgelöst. 14.2 mg Δ^1 -Androsten-dion-(3.17)-dioxim vom Schmp. 258—264° (Zers.).

4.105 mg Sbst.: 10.860 mg CO₂, 3.310 mg H₂O. — 2.960 mg Sbst.: 0.215 ccm N₂ (21°, 756 mm).

C₁₉H₂₆(NOH)₂. Ber. C 72.12, H 8.92, N 8.85. Gef. C 72.18, H 9.02, N 8.39.

Hydrierung von Δ^1 -Androsten-dion-(3.17) zu Androstan-dion-(3.17).

50 mg des vorstehend beschriebenen Δ^1 -Androsten-dions-(3.17) wurden mit 100 mg 2-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in Methanol hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde vom

Katalysator abfiltriert und die Lösung mit Wasser versetzt. Der krystalline Niederschlag wurde aus Hexan und aus verd. Aceton umgelöst: 25 mg Androstan-dion-(3.17)¹⁸⁾ vom Schmp. 129° (Mischschmelzpunkt).

Δ^{1-4} -Cholestadienon¹³⁾.

10 g 2.4-Dibrom-cholestanon²⁾ wurden in 30 ccm Collidin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der schon zu Beginn ausgefallene Niederschlag von Collidin-hydrobromid wurde abfiltriert und das Filtrat im Vak. restlos abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther und Wasser aufgenommen, der Äther mit verd. Salzsäure, Kalilauge und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der spontan krystallisierende Rückstand der ätherischen Lösung wurde aus Äther-Methanol umgelöst: 1.63 g vom Schmp. 106°, nach dem Kochen mit Tierkohle in Methanol und Verdünnen mit Wasser: 1.39 g vom Schmp. 107°. Aus den Mutterlaugen konnten noch 2 g gewonnen werden, insgesamt etwa 50% d. Theorie. Im Mikro-Schmelzpunkts-Apparat zeigte der reine Stoff einen Schmp. von 108—110°; die Drehung betrug $[\alpha]_D^{25}$: +31°; er gab keine Depression des Schmelzpunktes in Mischung mit einem nach Inhoffen¹³⁾ dargestellten Cholestadienon vom Schmp. 107—108°, das durch 6-stdg. Kochen in Pyridin erhalten wurde. Inhoffen gibt folgende Konstanten an: Schmp. 111.5—112.5°, $[\alpha]_D^{25}$: +28.1° (in Chloroform).

273. Rudolf Pummerer, Andreas Pfaff, Georg Riegelbauer und Erich Rosenhauer: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, III. Mitteil. *): Die Kondensation von Naphthochinon-(1.4) zu Triphthaloylbenzol durch Pyridin.

Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 6. Juli 1939.)

I. R. Pummerer: Nachtrag zu der II. Mitteilung obigen Titels von Rudolf Pummerer, Arthur Lüttringhaus, Reinhold Fick, Andreas Pfaff, Georg Riegelbauer und Erich Rosenhauer.¹⁾

Hr. Dr. Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen, teilt mir mit, daß ihn Hr. Dr. Louis Blangey, Zürich, brieflich auf Arbeiten hingewiesen habe, die er sowie die Hrn. Braren und Weichselfelder in den Jahren 1916 und 1917 im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., kurz nach Auffindung des grünen Farbstoffes aus α -Naphthochinon durch Villiger und von Krannichfeldt zur Aufklärung der Konstitution dieses Produktes unternommen hätten. Sie hätten schon damals für das gelbe Oxydationsprodukt und für die von ihnen hergestellten, in der Veröffentlichung²⁾ beschriebenen Verbindungen Analysen erhalten, die auf die später von Lüttringhaus und Mitarbb. bewiesenen Konstitutionsformeln stimmten. Ferner hätten sie für die Produkte schon die dreifache Molekulargröße und für das gelbe Oxydationsprodukt die Konstitution des Triphthaloylbenzols wahrscheinlich gemacht. Im Widerspruch

¹⁸⁾ A. Butenandt u. K. Tscherning, Ztschr. physiol. Chem. **229**, 185 [1934].

^{*}) I. Mitteil.: B. **70**, 2281 [1937].

¹⁾ B. **71**, 2569 [1938].

²⁾ B. **71**, 2574, 2575 [1938], unter 1 b, 2 b, c, d u. e u. 3 c.