

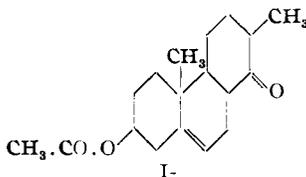
**49. Heinrich Köster und Willy Logemann: Zur Kenntnis der Cholesterinoxydation. Isolierung von 1-Oxo-2.13-dimethyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydrophenanthrol-(7), einem neuen Abbauprodukt des Cholesterins, und Darstellung einiger Derivate.**

[Aus dem Hauptlaborat. d. Schering A.-G., Berlin.]

(Eingegangen am 27. Februar 1940.)

Die Oxydation des Cholesterinacetatdibromids mit Chromsäure hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt, weil man aus dem zunächst isolierten Dehydroandrosteronacetat nach den verschiedensten Methoden das Testikel-Hormon, das Corpus-luteum-Hormon und auch das Nebennierenrinden-Hormon darstellen können. Dieser oxydative Abbau verläuft aber keineswegs einheitlich, neben Dehydroandrosteronacetat hat man eine Reihe weiterer Abbauprodukte isoliert. Und zwar sind es hauptsächlich Verbindungen, die durch oxydativen Abbau der Seitenkette des Cholesterins entstanden sind. So konnten das Oxo-nor-cholesterinacetat, das Pregnenolonacetat, ein Acetoxylacton der Formel  $C_{25}H_{36}O_4$ , Acetoxycholensäure, Acetoxyätiolensäure und Methylisohexylketon aus dem Oxydationsprodukt isoliert werden. Nur in einem Fall hat man bisher eine Aufspaltung des Ringsystems, und zwar des Ringes D des Sterinskelettes, beobachtet und die Acetoxyätiolensäure erhalten<sup>1)</sup>

Uns gelang es nun, eine weitere Verbindung zu isolieren, die nicht mehr das Vierringsystem der Sterine enthält, nämlich das Acetat des 1-Oxo-2.13-dimethyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydrophenanthrols-(7) (I).



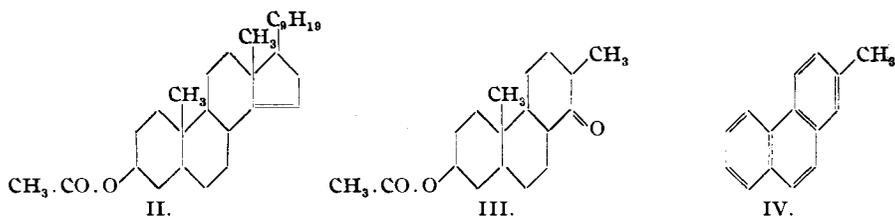
Dieser Stoff läßt sich wegen seiner leichten Sublimierbarkeit im Hochvak. bequem von den anderen Oxydationsprodukten trennen. Er krystallisiert ausgezeichnet und hat folgende Eigenschaften: Schmp. 128—129°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-87^\circ$  ( $CHCl_3$ ).

Die Konstitution dieser Verbindung konnte auf folgendem Wege wahrscheinlich gemacht werden. Die Elementar-Analyse und auch das durch Bromtitration festgestellte Molekulargewicht (293, 298) führten zur Aufstellung der Summenformel  $C_{18}H_{26}O_3$  und sprachen für eine Aufspaltung des Ringsystems.

Eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung ist bereits in der Literatur beschrieben, und zwar hat Achtermann<sup>2)</sup> bei der Ozonisierung des  $\beta$ -Ergostenolacetats (II) und der anschließenden thermischen Zersetzung des Ozonisierungsproduktes eine Verbindung der Formel  $C_{18}H_{28}O_3$  isoliert, der er das Strukturbild (III) zuerteilte:

<sup>1)</sup> S. Kuwada, Journ. pharmac. Soc. Japan **56**, 14—16 [1936].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **225**, 141 [1934].



Die Richtigkeit dieser Annahme bewies F. Laucht<sup>3)</sup>, indem er diese Verbindung mittels Selen zum 2-Methyl-phenanthren (IV) dehydrierte.

Wenn der von uns isolierte Stoff sich von der oben formulierten Achtermannschen Verbindung lediglich durch eine Doppelbindung unterscheidet, so mußte man durch eine einfache Hydrierung dieselbe Substanz erhalten. Wir haben in der Tat durch Hydrierung mit einem Platinoxid-Katalysator eine Dihydroverbindung gewonnen, die mit der Verbindung von Achtermann weitgehend übereinstimmt. Wir vergleichen in der folgenden Tafel unser Hydrierungsprodukt, sein Verseifungsprodukt und den Dinitrobenzoesäureester mit den Verbindungen von Achtermann.

Schmelzpunkte von:	Acetat	Ketoalkohol	Dinitrobenzoat
Verbindungen von Achtermann	142°	117—119°	192—193°
Unsere Verbindungen .....	144—145°	128—129°	192—193.5°

Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte bei den freien Ketoalkoholen kann dadurch bedingt sein, daß dieser Körper Krystall-Lösungsmittel energisch zurückhält<sup>4)</sup>.

Auch andere experimentelle Befunde sprechen dafür, daß die von Achtermann dargestellten Verbindungen von den unsrigen sich nicht durch eine Isomerie im Ringsystem unterscheiden. Es ist nämlich das oben formulierte Acetat von Achtermann aus dem  $\beta$ -Ergosterolacetat gewonnen worden, das Reindel und Walter<sup>5)</sup> zum Allo- $\alpha$ -ergosterol hydriert haben. Diese letzte Verbindung konnte von Chuang<sup>6)</sup> zur Nor-allo-cholansäure abgebaut werden. Auch unser Oxophenanthrolacetat muß der Allo-Reihe angehören, da ja bei der Hydrierung der Cholesterinabkömmlinge unter den von uns eingehaltenen Bedingungen Verbindungen der Allo-Reihe entstehen.

Uns interessierte hauptsächlich, wieweit durch die Abspaltung des Ringes D ein Verlust der Sexualhormon-Wirkung eintritt, und wir haben aus diesem Grunde eine Reihe von Derivaten hergestellt, die dieselben funktionellen Gruppen enthalten, wie die wirksamsten Körper der Sexualhormon-Klasse.

Das dem nur schwach wirksamen Dehydroandrosteron-acetat entsprechende Oxo-dodekahydrophenanthrol-acetat haben wir nicht geprüft, wohl

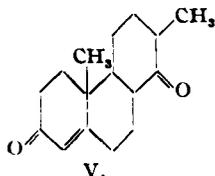
<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **237**, 236 [1935].

<sup>4)</sup> Hrn. Prof. Windaus danken wir für freundliche Mitteilung dieses Befundes von Achtermann. Leider konnten keine Mischschmelzpunkte genommen werden, da Vergleichssubstanzen nicht mehr zur Verfügung standen.

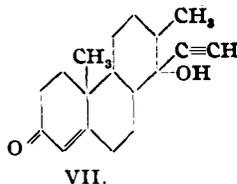
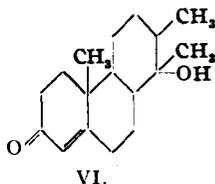
<sup>5)</sup> A. **460**, 212 [1928].

<sup>6)</sup> A. **500**, 270 [1933].

aber das nach Verseifung und Oxydation daraus gewonnene 1.7-Dioxo-2.13-dimethyl- $\Delta^8$ -dodekahydrophenanthren (V), das dem Androstendion analog gebaut ist.



Es erwies sich bei der Prüfung am Hahnenkamm mit 5 mg als völlig unwirksam. Selbst das dem Methyltestosteron entsprechende 7-Oxo-1.2.13-trimethyl- $\Delta^8$ -dodekahydrophenanthrol-(1) (VI) zeigte mit 2 mg am Hahnenkamm keinerlei Aktivität. Voraussetzung für die physiologische Auswertung ist allerdings, daß die Substanzen sehr sorgfältig gereinigt werden, weil sonst Spuren von Vierring-Ketonen leicht eine physiologische Wirksamkeit vortäuschen können.



Auch die Prüfung des dem Pregneninolon entsprechenden 7-Oxo-2.13-dimethyl-1-äthynyl- $\Delta^8$ -dodekahydrophenanthrols-(1) (VII) im Clauberg-Hohlweg-Test auf Corpus-luteum-Hormonwirkung mit 20 mg fiel negativ aus.

Diese Befunde sind insofern von Interesse, als man dieselben Feststellungen auch an synthetisch gewonnenen Oxophenanthrolen hat machen können. Diese Verbindungen sind von verschiedenen Autoren für die Synthese von oestrogenen Wirkstoffen dargestellt worden. So haben Butenandt und Schramm<sup>7)</sup> gefunden, daß das 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthrol-(7) an der Maus keinen Oestrus auslöst. Auch Haberland und Blanke<sup>8)</sup> konnten an dem von ihnen dargestellten 1-Keto-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren weder Oestrus- noch Hahnenkammwirkung feststellen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>9)</sup>.

Die Isolierung von 1-Oxo-2.13-dimethyl- $\Delta^{8,14}$ -dodekahydro-phenanthrol-(7)-acetat.

Die Mutterlaugen der bei der Oxydation von Cholesterinacetat-dibromid anfallenden Semicarbazone des Dehydroandrosteron-acetates und des Pregnenolonacetates wurden in Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit verd. Schwefelsäure gespalten.

• Die Spaltprodukte wurden mit Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend wurden die Acetate in Wasser gegossen und abgesaugt.

<sup>7)</sup> B. **68**, 2083 [1935].

<sup>8)</sup> B. **70**, 169 [1937].

<sup>9)</sup> Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Nach dem Trocknen wurden sie in einen Destillierkolben gebracht und bei einem Vak. von  $10^{-3}$  mm und einer Temperatur von  $120-130^{\circ}$  destilliert. Das Destillat erstarrte in der Vorlage und wurde aus Methanol mehrfach umkrystallisiert. Schmp.  $128-129^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-87^{\circ}$  (in Chloroform).

5.136 mg Sbst.: 14.035 mg  $\text{CO}_2$ , 4.10 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Ber. C 74.43, H 9.03. Gef. C 74.56, H 8.94.

Bromtitration nach Rosenmund und Kuhnenn.

0.1261, 0.1058 g Sbst.: 8.6, 7.1 ccm  $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Ber. Mol.-Gew. 290. Gef. Mol.-Gew. 293.3, 298.

Oxim des 1-Oxo-2.13-dimethyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydrophenanthrol-(7)-acetats.

200 mg Oxo-dimethyl-dodekahydrophenanthrol-acetat wurden in wenig Methanol gelöst und mit 1 g Hydroxylaminacetat in Methanol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und der abfiltrierte Niederschlag aus verd. Methanol mehrfach umkrystallisiert. Schmp.  $166-169^{\circ}$ .

2.807 mg Sbst.: 0.113 ccm  $\text{N}_2$  ( $23.5^{\circ}$ , 774 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 4.59. Gef. N 4.73.

Semicarbazon des 1-Oxo-2.13-dimethyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydrophenanthrol-(7)-acetats.

500 mg Oxo-dimethyl-dodekahydrophenanthrol-acetat wurden mit 1 g Semicarbazidacetat in Methanol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Einengen der Lösung fielen 0.25 g Substanz aus, die heiß abfiltriert und aus Chloroform umkrystallisiert wurden. Schmp.  $243^{\circ}$  (unter Zers.).

3.164 mg Sbst.: 0.335 ccm  $\text{N}_2$  ( $22^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 12.02. Gef. N 12.17.

1-Oxo-2.13-dimethyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydrophenanthrol-(7).

5.0 g Oxo-dimethyl-dodekahydrophenanthrol-acetat wurden in 150 ccm Methanol gelöst. Diese Lösung wurde nach Zugabe eines Gemisches von 35 g konz. Schwefelsäure und 45 ccm Wasser  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $50-60^{\circ}$  erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung neutral gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals aus Pentan-Äther krystallisiert. Schmp.  $133-134^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-88^{\circ}$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

4.931 mg Sbst.: 13.960 mg  $\text{CO}_2$ , 4.330 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ber. C 77.36, H 9.75. Gef. C 77.25, H 9.83.

1-Oxo-2.13-dimethyl-perhydrophenanthrol-(7)-acetat.

0.2 g Platinoxid-Katalysator nach Adams-Shriner wurden in 20 ccm über Chromsäure dest. Eisessig mit Wasserstoff reduziert. Hierzu wurden 2 g Oxo-dimethyl-dodekahydrophenanthrol-acetat, in 100 ccm Eisessig gelöst, gegeben. Nachdem etwas mehr als 1 Mol. Wasserstoff verbraucht war, verlangsamte sich die Wasserstoffaufnahme. Sie wurde unterbrochen nach der Aufnahme von 1.6 Mol. Wasserstoff pro Mol. Substanz. Das hydrierte Produkt wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung

mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand war ein hellgelbes Öl. Er wurde zur Oxydation in 100 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.541 g Chromtrioxyd in 90-proz. Essigsäure innerhalb 1 Stde. hinzugegeben.

Nach 48 Stdn. wurde die noch vorhandene Chromsäure mit Methanol zerstört. Dann wurde die oxydierte Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Er wurde in Äther aufgenommen und der Äther mit Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 144—145°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —12.2° (in Chloroform).

4.398 mg Sbst.: 11.910 mg CO<sub>2</sub>, 3.790 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.92, H 9.66. Gef. C 73.89, H 9.64.

#### 1-Oxo-2.13-dimethyl-perhydro-phenanthrol-(7).

700 mg Oxo-dimethyl-perhydro-phenanthrol-acetat wurden mit einem Gemisch von 30 ccm Methanol und 16 g 43-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 55—60° erwärmt. Dann wurde in viel Äther aufgenommen und die ätherische Schicht mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand wurde aus Methanol-Pentan umkrystallisiert. Schmp. 128—129°.

4.401 mg Sbst.: 12.350 mg CO<sub>2</sub>, 4.210 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.74, H 10.48. Gef. C 76.57, H 10.71.

#### *m*-Dinitrobenzoat des 1-Oxo-2.13-dimethyl-perhydro-phenanthrols-(7).

300 mg Oxo-dimethyl-perhydro-phenanthrol wurden in 25 ccm Pyridin mit 600 mg *m*-Dinitrobenzoylchlorid 40 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Schicht mit verd. Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung fiel der Ester aus. Er zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methanol-Chloroform einen Schmp. von 192—193.5°.

5.044 mg Sbst.: 11.490 mg CO<sub>2</sub>, 2.870 mg H<sub>2</sub>O. — 3.041 mg Sbst.: 0.171 ccm N<sub>2</sub> (21.5°, 765 mm).  
C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.13, H 6.35, N 6.31. Gef. C 62.15, H 6.37, N 6.56.

#### Oxim des 1-Oxo-2.13-dimethyl-perhydro-phenanthrol-(7)-acetats.

200 mg Oxo-dimethyl-perhydro-phenanthrol-acetat wurden 2 Stdn. mit einer methylalkohol. Lösung von 1 g Hydroxylaminacetat zum Sieden erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde 3-mal aus verd. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 154—156°.

1.608 mg Sbst.: 0.065 ccm N<sub>2</sub> (23°, 755 mm).  
C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 4.56. Gef. N 4.60.

#### 1.7-Dioxo-2.13-dimethyl-Δ<sup>9-14</sup>-dodekahydro-phenanthren.

2.0 g Oxo-dimethyl-dodekahydro-phenanthrol, 8.0 ccm Cyclohexanon, wasserfrei, 60.0 ccm Toluol, wasserfrei, wurden zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung von 0.90 g Aluminium-isopropylat in 20.0 ccm Toluol.

hinzugegeben und das Reaktionsgemisch  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit Wasserdampf destilliert und der Destillationsrückstand nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde neutral gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde mehrfach aus wenig Methanol krystallisiert. Schmp.  $140-141^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+128^{\circ}$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

4.782 mg Sbst.: 13.660 mg  $\text{CO}_2$ , 3.850 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Ber. C 77.99, H 9.01. Gef. C 77.94, H 9.01.

#### 1.7-Dioxy-1.2.13-trimethyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydro-phenanthren.

Zu einer Grignard-Lösung aus 2.2 g Magnesium-Spänen, 52 ccm Äther und 13.2 g Jodmethyl wurde eine Lösung von 2 g Oxo-dimethyl-dodekahydrophenanthrol-acetat in 15 ccm Benzol gegeben. Dann wurde 7 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die Grignard-Verbindung wurde mit verd. Schwefelsäure und Eis zersetzt. Dann wurde in Äther aufgenommen und der Äther-Rückstand 1 Stde. mit  $n$ -methylalkohol. Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung wurde mit Äther extrahiert und der Äther mit Wasser neutral gewaschen. Ausb. 1.81 g. Die Krystalle wurden aus Aceton und aus Aceton-Hexan umkrystallisiert. Schmp.  $162.5-163.5^{\circ}$ .

5.321 mg Sbst.: 15.045 mg  $\text{CO}_2$ , 5.020 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ . Ber. C 77.21, H 10.68. Gef. C 77.13, H 10.56.

#### 7-Oxo-1.2.13-trimethyl- $\Delta^8$ -dodekahydrophenanthrol-(1).

1.35 g Dioxy-trimethyl-dodekahydrophenanthren wurden mit 75.14 ccm Toluol und 1.67 g Aluminiumisopropylat auf  $110^{\circ}$  erhitzt (Badtemperatur). Nach Zusatz von 12.8 ccm Cyclohexanon wurde 1 Stde. am Sieden gehalten. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, bis kein Cyclohexanon mehr übergang und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, sodann eingedampft und der Rückstand aus Methanol und aus Aceton-Pentan umkrystallisiert. Schmp.  $195.5-196.5^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+94.1^{\circ}$  (in Chloroform).

4.870 mg Sbst.: 13.895 mg  $\text{CO}_2$ , 4.320 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ . Ber. C 77.8, H 9.99. Gef. C 77.84, H 9.93.

#### 1.7-Dioxy-2.13-dimethyl-1-äthynyl- $\Delta^{9,14}$ -dodekahydro-phenanthren.

In 150 ccm flüssiges Ammoniak wurden 4.5 g Kalium unter Kühlung mit fester Kohlensäure eingetragen. Dann wurde Acetylen bis zur Entfärbung eingeleitet. In die farblose Flüssigkeit wurden 4 g Oxo-dimethyl-dodekahydrophenanthrol-acetat, gelöst in 35 ccm Benzol und 60 ccm Äther, eingetropf. Nach einigen Stunden wurden noch 100 ccm Äther zugesetzt.

Nach Entfernung der Kältemischung wurde über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt und in Äther aufgenommen.

Die ätherische Lösung wurde nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde eingeengt. Dabei fiel ein Teil der Äthynylverbindung aus. Die Mutterlauge wurde völlig eingedampft und der Rückstand mit Äther

verrieben. Die gesamten Krystallisate wurden aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 217—218.5°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —108.5° (in Chloroform).

4.408 mg Sbst.: 12.760 mg CO<sub>2</sub>, 3.810 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.77, H 9.56. Gef. C 78.95, H 9.67.

### 7-Oxo-2.13-dimethyl-1-äthynyl-Δ<sup>8</sup>-dodekahydrophenanthrol-(1).

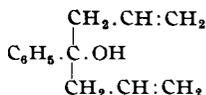
1.72 g Dioxy-dimethyl-äthynyl-dodekahydrophenanthren wurden mit 95 ccm Toluol und 2 g Aluminiumisopropylat auf 110° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 14 ccm Cyclohexanon versetzt. Dann wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde, wie beim Oxotrimethyl-dodekahydro-phenanthrol beschrieben, aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wurde im Hochvak. bei einer Temperatur von 120—130° sublimiert. Zunächst gingen geringe Mengen öligere Anteile über, die verworfen wurden. Dann sublimierte das reine Keton über. Es wurde aus Aceton-Hexan umkrystallisiert. Schmp. 131—132°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +77.7° (in Chloroform).

4.829 mg Sbst.: 14.050 mg CO<sub>2</sub>, 3.810 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.36, H 8.88. Gef. C 79.35, H 8.83.

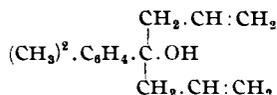
## 50. Erich Lehmann: Neue Diensynthesen (V. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Fakultät d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 2. März 1940.)

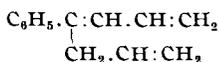
Die in den bisherigen Mitteilungen<sup>1)</sup> geschilderten Umsetzungen hatten alle von Methyl-allyl-aryl-carbinolen (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>)(Ar)C.OH, die in additionsfähige Diene übergeführt worden waren, ihren Ausgang genommen. Nachstehend sollen nunmehr Reaktionen beschrieben werden, die Diallyl-aryl-carbinole, (CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Ar)C.OH, als Ausgangsstoffe verwenden. Während bei den zuerst genannten Carbinolen die Möglichkeit gegeben war, daß sie bei der Wasserabspaltung neben Dienen mit Konjugation auch solche mit 1.4-Anordnung der Doppelbindungen lieferten, war für die neuen Carbinole wegen ihres symmetrischen Baues nur eine Reaktionsmöglichkeit offen, nämlich die zum additionsfähigen 1.3-Dien führende. Obwohl die Diallyl-aryl-carbinole Verbindungen von recht einfacher Struktur und bequem zugänglich sind, scheinen sie dennoch unbekannt zu sein. Das Phenyl-diallyl-



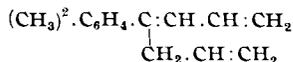
I.



II.



III.



IV.

<sup>1)</sup> B. 68, 1146 [1935]; 69, 631 [1936]; 71, 1869 [1938].