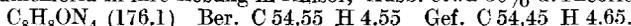
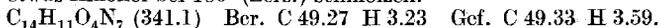


Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Dabei fielen gelbe Flocken von 4-Azido-acetophenon-oxim aus, die sich beim Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Methanol in hellgelbe, seidenglänzende Nadeln verwandelten. Sie schmolzen bei 100° und zersetzten sich bei weiterem Erhitzen von 140° ab unter Gasentwicklung, ebenso beim Eintragen von Aluminiumchlorid in ihre Lösung in Anisol; Aush. etwa 50% d. Theorie.



Als wir die Verbindung in Alkohol gelöst mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzten, schied sich nach einiger Zeit 4-Azido-acetophenon-2.4-dinitro-phenyl-hydrason in roten Prismen ab, die nach dem Auskochen mit etwas Alkohol bei 186° (Zers.) schmolzen.



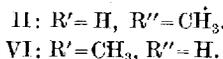
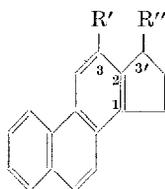
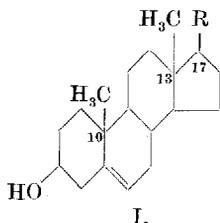
55. Hans Herloff Inhoffen, Georg Stoeck und Georg Kölling: Wanderung der angulären C¹⁰-Methylgruppe bei Steroiden; Darstellung des 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. Februar 1949.)

Für das Δ^{1-4} -Cholestadienon-(3) wird unter den Bedingungen der Selendehydrierung eine Wanderung der angulären C¹⁰-Methylgruppe festgestellt. Die Konstitution des entstandenen 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens C₁₉H₁₈ wird durch Darstellung des gleichen Kohlenwasserstoffs aus dem Sterinphenol IV gesichert.

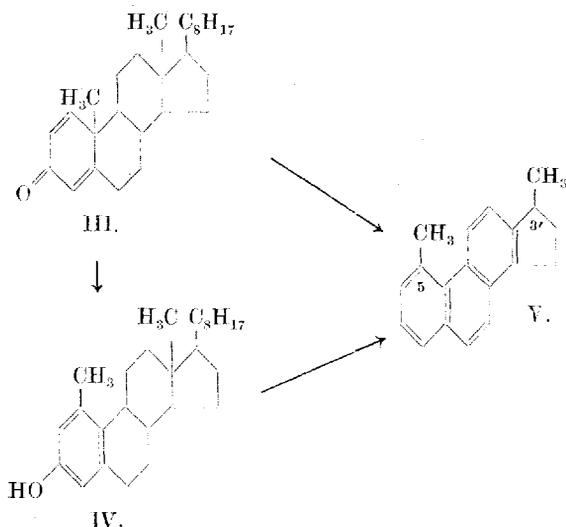
Die Selendehydrierung von Steroiden (I) liefert unter geeigneten Bedingungen den „Dielschen Kohlenwasserstoff“ C₁₈H₁₆, das 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (II, Phenanthren-Bezeichnung), dessen Bildung bei dieser Reaktion die Steroidnatur von Naturstoffen unbekannter Konstitution erkennen läßt. Hierbei wird die Stellung der Methylgruppe am Kohlenstoffatom 3' so gedeutet, daß im Zuge der Abspaltung der Seitenkette (z. B. C₈H₁₇ oder OH) die C¹³-Methylgruppe (Sterin-Bezeichnung) an das C-Atom 17 (= C-Atom 3') wandert und damit die Dehydrierung des Ringes C ermöglicht. Die Entstehung des 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens aus Androstendiol¹⁾ (I, R = OH) kann nur unter der Annahme einer solchen Methylwanderung gedeutet werden.



Bei der Dehydrierung von Verbindungen mit quartären Methylgruppen werden diese nach umfangreichen vorliegenden Versuchsergebnissen ganz allgemein abgespalten. Eine Wanderung der Methylgruppe an das Nachbarkohlenstoffatom wird nur in bestimmten Fällen beobachtet. Von den beiden angulären Methylgruppen des Steroidskelettes wurde nur für die Methylgruppe an C¹³ bislang eine Wanderung an das C-Atom 17 festgestellt, während die Methylgruppe an C¹⁰ immer abgespalten wurde.

¹⁾ A. Butenandt u. L. Suranyi, B. 75, 597 [1942].

Im Folgenden zeigen wir am Beispiel des $\Delta^{1,4}$ -Cholestadienon-(3) (III), daß unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen bei der Selendehydrirung auch die C^{10} -Methylgruppe wandern kann.



Bei der Dehydrierung von $\Delta^{1,4}$ -Cholestadienon-(3) (III) entstand ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 131–133⁰ (unkorr.), der aus Äther + Alkohol in federartig angeordneten Nadelchen krystallisierte. Den gleichen Kohlenwasserstoff erhielten wir bei der Dehydrierung des Sterinphenols IV. Beide Stoffe sind nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Spektrum (Abbild. 1) identisch; die Analyse weist eindeutig auf die Summenformel $C_{19}H_{18}$ hin. Vor allem durch die Reaktion $IV \rightarrow V$ ist die Konstitution als 3',5'-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (V) gesichert. Mit dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ gab das Dimethylprodukt V eine Erniedrigung des Schmelzpunkts.

Im Spektrum zeigt sich der Eintritt einer zweiten Methylgruppe in den Kohlenwasserstoff II durch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums in das langwellige Gebiet an, eine Beobachtung, die auch sonst in analogen Fällen gemacht wurde^{2,3,4}); gleichzeitig geht die Extinktion zurück. Interessant ist, daß eine solche Verschiebung des Maximums in das langwellige Gebiet auch schon bei einem Monomethyl-Derivat eintreten kann, wenn die Methylgruppe an einem mittelständigen Ring steht, wie beim 3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (VI) (Abbild. 2).

Da bekannt ist, daß durch rein thermische Behandlung aus Cholestadienon (III) das Sterinphenol IV gebildet wird⁵), darf als wahrscheinlich angenommen werden, daß auch im vorliegenden Falle zunächst durch thermische Umlagerung Sterinphenol entsteht und dieses in zweiter Reaktion zum Kohlenwasser-

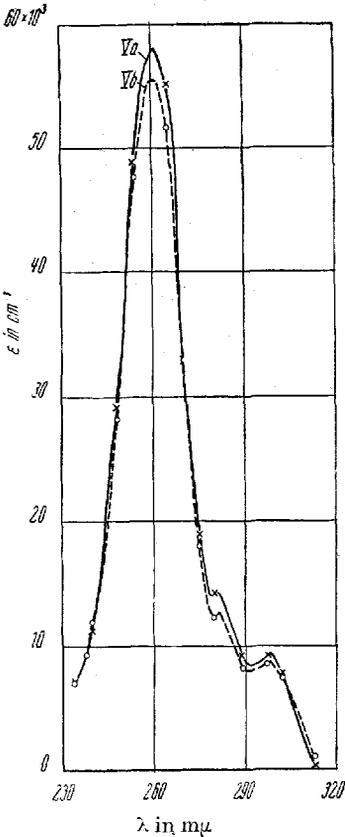
²) L. S. Fieser u. W. S. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1647 [1939].

³) R. N. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 148 [1949].

⁴) A. Butenandt, H. Dannenberg u. D. v. Dresler, Ztschr. Naturforsch. **1**, 222 [1946].

⁵) H. H. Inhoffen u. G. Zühlsdorff, B. **74**, 604 [1941].

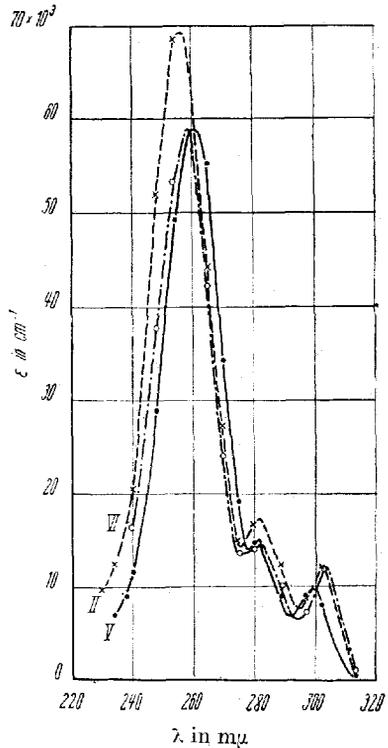
stoff V, C₁₉H₁₈, dehydriert wird (III → IV → V). Die Ausbeuten, die wegen der langwierigen Aufarbeitung nur schlecht zu bestimmen sind, liegen



Abbild. 1. Lichtabsorption von 3',5-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren aus Sterinphenol (Va)

3',5-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren aus Cholestadienon (Vb)

Oberhalb 280 mμ ist der Kurvenverlauf möglicherweise nicht exakt, da sich hier einige Banden überlagern, die wegen fehlender Meßpunkte nicht getrennt werden können.



Abbild. 2. Lichtabsorption von 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (II)

3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (VI)

3',5-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (V)

Oberhalb 280 mμ ist der Kurvenverlauf möglicherweise nicht exakt, da sich hier einige Banden überlagern, die wegen fehlender Meßpunkte nicht getrennt werden können.

beim Cholestadienon etwas niedriger als beim Sterinphenol. Wir möchten das Hauptgewicht bei der obigen Beobachtung darauf legen, daß unter den Bedingungen der Selendehydrierung auch eine anguläre C¹⁰-Methylgruppe bei Steroiden und ähnlich gebauten Verbindungen dann wandern kann, wenn im Ring A außer der Ketogruppe zwei im Sinne der Schmidtschen Regel auf-

lockernde Doppelbindungen vorliegen. Es ist also bei Rückschlüssen von Dehydrierungsprodukten auf die Konstitution des Ausgangsmaterials notwendig zu prüfen, ob etwa eine gleiche Anordnung vorlag.

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

Dehydrierung von $\Delta^{1,4}$ -Cholestadienon-(3) (III): 10 g Dienon III wurden mit 16 g feingepulvertem grauen Selen sorgfältig gemischt und in einem 50-ccm-Kölbchen aus Jenaer Glas am Steigrohr erhitzt. Aus Vorversuchen ergab sich die günstigste Reaktionszeit zu 12 Stdn. bei 300–310° und 36 Stdn. bei 325–335° (Temperaturen der Schmelze). Die Selenwasserstoff-Entwicklung setzte bei etwa 280° ein und war nach 20 Stdn. merklich abgeklungen, aber auch nach 36 Stdn., wenn auch sehr gering, immer noch eindeutig. Für die Praxis der Dehydrierung ist es zweckmäßig, den Selenwasserstoff in einem Chlorkalkturm zu oxydieren.

Nach dem Erkalten enthielt das Reaktionskölbchen ein zähes, dunkles Öl, in dem sich das Selen als fester Schmelzkuchen abgesetzt hatte. Das Gemisch wurde mit wasserfreiem Benzol mehrfach ausgekocht und heiß filtriert. Es blieben 7.3 g metallisch erstarrtes Selen und 5 g eines in Benzol unlöslichen, kohleähnlichen Stoffes zurück. Der Selenverbrauch betrug demnach 8.7 g. Die dunkelbraune, stark fluoreszierende Benzollösung wurde eingedunstet und der Rückstand bei 140–160°/10⁻³ Torr destilliert. Es wurden 0.640 g eines hellgelben Destillates erhalten, das schnell wachsartig erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde das Pikrat dargestellt. Das Destillat wurde mit 1 g Pikrinsäure heiß in Benzol gelöst und die Lösung dann weitgehend konzentriert. Auf Zusatz eines 6–8 fachen Überschusses an Petroläther fielen das rotbraune Pikrat und die überschüss. Pikrinsäure aus. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wurde abfiltriert und zweimal mit Petroläther gewaschen. Zur Zerlegung wurde aus Benzol an Aluminiumoxyd (stand. nach Brockmann, Aktivität 1–2) adsorbiert und mit Benzol nachgewaschen. Es wurden 0.246 g gelbe Krystalle erhalten. Das Filtrat der Pikrinsäure-Fällung wurde gleichfalls chromatographiert, wobei jedoch nur ein Öl anfiel.

Der kristalline Anteil (0.246 g) wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 95–105°. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt konstant 131–133°; Ausb. 0.015 g (0.23% d.Th.).

Dehydrierung des Sterinphenols IV: Ein Ansatz aus 10 g Sterinphenol und 16 g Selen wurde genau wie beim Cholestadienon beschrieben behandelt. Die dabei erzielten Auswaagen sind die folgenden, wobei die Zahlen in den Klammern jeweils die entsprechende Auswaage beim Dienon angeben: Selenverbrauch 8.1 (8.7) g, Destillat 0.808 (0.604) g; nach Pikrat-Zerlegung 0.352 (0.246) g. Schließlich wurden 0.025 (0.015) g, d. s. 0.39% d.Th. vom konstanten Schmp. 131–133° erhalten,

$C_{19}H_{18}$ (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.68 H 7.32.

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus Cholestadienon dargestellten Präparat lag bei 131–133°, der Misch-Schmelzpunkt mit dem Dielschen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ (Schmp. 122.5) bei 119–120°.

⁶⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.