

Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Eingießen in Wasser erhält man ein Öl, das bald erstarrt. Man saugt das *2-Phenyl-4-benzoxymethyl-thiazol* ab. Schmp. 77° (aus verd. Äthanol).

$C_{17}H_{13}NO_2S$ (295.4) Ber. N 4.72 Gef. N 4.78

Alkalische Hydrolyse des Benzoats ergibt *Va*; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem durch die Cannizzaro-Reaktion erhaltenen Alkohol: 68–69°.

2.2'-Diphenyl-4.4'-thiazil (VIIa): Man kocht eine Lösung von 0.25 g *IVa* in 5 ccm Äthanol mit 0.05 g *KCN* in 0.8 ccm Wasser 8–10 Min. auf dem Wasserbad, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, der nach Erkalten abfiltriert und aus Isoamylalkohol umkristallisiert wird. Schmp. 169–170°. *VIIa* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Die in Tab. 4 aufgeführten Thiazile wurden in gleicher Weise bereitet, jedoch mußte bei *VII d* 1/2 Stde., bei *VII b* 1 Stde. gekocht werden.

Das Verhalten von 2.2'-Diphenyl-4.4'-thiazil gegenüber Kaliumhydroxyd: Man versetzt 0.15 g *VIIa* mit 5 ccm Äthanol und 0.2 g *KOH* in 0.5 ccm Wasser, kocht etwa 15–20 Min., verdünnt dann mit Wasser und filtriert eine sehr kleine Menge gelber Substanz ab. Die klare Lösung versetzt man tropfenweise mit verd. Schwefelsäure, wobei eine Substanz vom Schmp. 176–177° ausfällt, die mit der durch Cannizzaro-Reaktion erhaltenen *2-Phenyl-thiazol-carbonsäure-(4)* (*VIa*) identisch ist.

Die übrigen in Tab. 4 aufgeführten Thiazile verhalten sich ebenso.

MAXIMILIAN ZANDER

1.2-Benz-[naphtho-2'.3' : 4.5-pyren]

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 26. April 1961)

Aus 7-Methylen-dihydrobenzanthren und Naphthochinon-(1.4) wird das Chinon IV und hieraus der entsprechende Kohlenwasserstoff, 1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyren] (V), erhalten.

Im Zusammenhang mit dem kürzlich beschriebenen Dinaphthopyren (I)¹⁾ interessierte die Synthese des 1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyrens] (V). Als Ausgangsmaterial schien ein nach G. CHARRIER und E. GHIGI²⁾ durch Umsetzung von Benzanthron mit Methylmagnesiumjodid zugängliches Dihydroderivat des 7-Methylen-benzanthrens (II) geeignet.

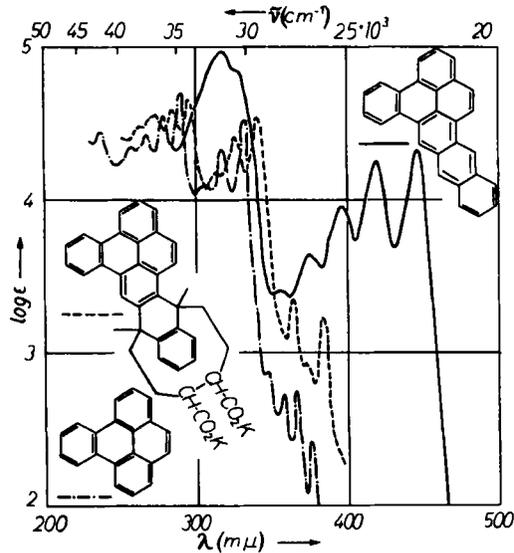
Die Stellung der hydroaromatischen Wasserstoffe im 7-Methylen-dihydrobenzanthren kann nicht als gesichert gelten. CHARRIER und GHIGI²⁾ vermuten, daß es sich um die 5.6-Dihydroverbindung IIIa handelt. Die verhältnismäßig große Stabilität der Verbindung ist jedoch schwer vereinbar mit Formel IIIa, die das Doppelbindungssystem des außerordentlich instabilen 2.3-Dihydro-naphthalins³⁾ enthält. Wahrscheinlicher ist die Konstitution IIIb (7-Methylen-4.5-dihydro-benzanthren).

1) M. ZANDER und W. FRANKE, Chem. Ber. 94, 446 [1961].

2) Gazz. chim. ital. 62, 928 [1932]; Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2211 [1936].

3) I. G. DINULESCU, M. AVRAM und C. D. NENTZBESCU, Chem. Ber. 93, 1795 [1960].

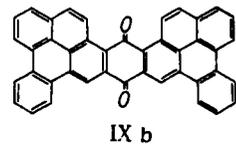
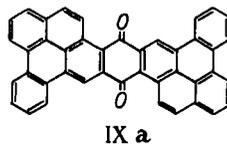
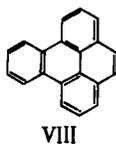
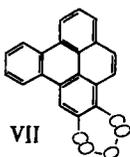
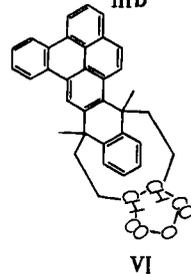
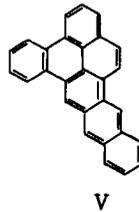
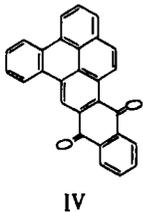
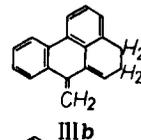
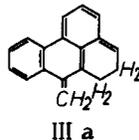
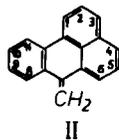
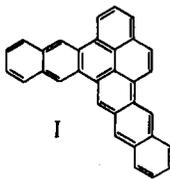
Aus 7-Methylen-dihydrobenzanthren und Naphthochinon-(1.4) in siedendem Nitrobenzol wurde das Chinon IV erhalten. Die Reduktion von IV mit Zinkstaub, Pyridin



Absorptionsspektren

1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyren] (V) in Benzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern) p : 446 (4.34), 420 (4.26), 396.5 (3.96), 375 (3.64); β : 327 (4.85), 317 (4.98)
 Maleinsäure-anhydrid-Addukt (VI) (als Kaliumsalz der Dicarbonsäure) in 50-proz. Äthanol (-----): α : 383 (3.23), 372 (2.92), 363 (3.35); p : 340 (4.55), 325 (4.42), 313 (4.18); β : 295 (4.67), 284 (4.60), 273 (4.57)

1.2-Benzpyren (VIII) in Dioxan (--- · ---): α : 376 (2.42), 366 (2.75), 358 (2.72), 348 (2.87); p : 332 (4.52), 318 (4.34), 306 (4.10); β : 290 (4.70), 278 (4.56), 268 (4.43), 257 (4.36), 238 (4.44)



und Essigsäure⁴⁾ gab das in gelben Nadeln kristallisierende Benz-naphthopyren V. Der Kohlenwasserstoff addiert Maleinsäure-anhydrid unter Bildung des Addukts VI. Der Konstitutionsbeweis für VI ist mit dem UV-Absorptionsspektrum gegeben, das eindeutig einem 1.2-Benzpyren-derivat (siehe Abbild.) entspricht. Die starke Intensitätserhöhung der α -Banden ist eine in vielen analogen Fällen beobachtete Erscheinung⁵⁾.

7-Methylen-dihydrobenzanthren reagiert auch mit anderen Philodienen. Mit Maleinsäure-anhydrid in Nitrobenzol wird 1.2-Benzpyren-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid (VII) erhalten, das bei der Decarboxylierung mit Natronkalk 1.2-Benzpyren (VIII) gibt. Perylen wird bei dieser Synthese nicht gebildet. — *p*-Benzochinon reagiert mit 2 Moll. 7-Methylen-dihydrobenzanthren unter Bildung eines äußerst schwerlöslichen Chinons der wahrscheinlichen Konstitution IXa oder b.

Herrn W. FRANKE danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyrenchinon-(1'.4')] (IV): Die Umsetzung zwischen 7-Methylen-dihydrobenzanthren²⁾ und Naphthochinon-(1.4) kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Die besten Ausbeuten wurden bei folgender Arbeitsweise erzielt: In 15 ccm Nitrobenzol werden bei ca. 100° 0.7 g 7-Methylen-dihydrobenzanthren²⁾ eingetragen, die Lösung wird dann rasch auf ca. 140° erhitzt, 0.7 g Naphthochinon-(1.4) zugegeben und das Ganze noch 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlen auskristallisierte Chinon IV (0.75 g) wird aus Monochlorbenzol umkristallisiert; orangefarbene Nadeln vom Schmp. 298–299°, die sich mit blaugrüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{28}H_{14}O_2$ (382.4) Ber. C 87.94 H 3.69 Gef. C 87.90 H 3.93

1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyren] (V): Zu 1.3 g IV und 12 g Zinkstaub in 40 ccm Pyridin werden in der Siedehitze zunächst 3 ccm Eisessig, dann im Verlauf von 30 Min. weitere 12 $\frac{1}{2}$ ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Die insgesamt 45 Min. unter Rückfluß gekochte Reaktionslösung wird in verd. Salzsäure eingegossen und aufgekocht; das Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet und anschließend bei 220 bis 240°/0.1 Torr sublimiert (0.74 g). Das Sublimat, das nach dem UV-Spektrum noch Hydroverbindungen enthält, wird mit Kupferpulver ca. 45 Min. auf 400° im Stickstoffstrom gehalten, anschließend wird der Kohlenwasserstoff i. Vak. absublimiert und aus Xylol umkristallisiert; gelbe Nadeln vom Schmp. 262–263°, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.20 H 4.66

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (VI): 50 mg V werden in 1 g Maleinsäure-anhydrid ca. 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die Schmelze wird in Aceton gelöst, das fast farblose Addukt mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit Xylol ausgekocht, Zers.-P. \sim 287°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{32}H_{18}O_3$ (450.5) Ber. C 85.32 H 4.03 Gef. C 85.67 H 4.51

1.2-Benzpyren-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid (VII): In eine siedende Lösung von 0.25 g 7-Methylen-dihydrobenzanthren²⁾ in 5 ccm Nitrobenzol werden 0.2 g Maleinsäure-anhydrid

*) Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalyt. Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. — Alle Schmp. sind unkorrt. und in evak. Kapillaren genommen.

⁴⁾ E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, S. 109, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.

⁵⁾ Siehe z. B. E. CLAR und M. ZANDER, J. chem. Soc. [London] 1958, 1577.

eingetragen und das Ganze 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Aceton erhaltene *Anhydrid VII* schmilzt bei 360–364° (Zers.) und ist unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure.

$C_{22}H_{10}O_3$ (322.3) Ber. C 81.98 H 3.13 Gef. C 82.05 H 3.25

Decarboxylierung von VII mit Natronkalk bei 360° im Stickstoffstrom und anschließende Vakuumsublimation liefert 1.2-Benzpyren (VIII), das durch sein UV-Absorptionsspektrum eindeutig identifiziert werden konnte.

Chinon IXa oder b: In eine siedende Lösung von 0.5 g 7-Methylen-dihydrobenzanthren²⁾ in 15 ccm Nitrobenzol werden 0.24 g *p*-Benzochinon eingetragen und das Ganze 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das *Chinon IXa oder b* kristallisiert aus der heißen Lösung in langen, braunroten Nadeln (0.16 g). Zur Reinigung wurde es heiß mit Nitrobenzol extrahiert und bei ca. 500°/0.2 Torr sublimiert; Schmp. > 450°, unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure. Charakteristische IR-Banden (KBr) bei : 1666/cm ($\omega_{C=O}$); 902, 834, 755, 736/cm (γ_{CH}).

$C_{42}H_{20}O_2$ (556.6) Ber. C 90.63 H 3.62 Gef. C 91.10 H 3.80

KLAUS BRÜCKNER, KLAUS IRMSCHER, FRITZ V. WERDER,
KARL-HEINZ BORK und HARALD METZ

Reaktionen an 16-Methylen- und 16-Hydroxymethylen-17-keto-steroiden

Aus dem Forschungslaboratorium der E. Merck AG, Darmstadt
(Eingegangen am 27. April 1961)

Es wurden Reaktionen von 16-Methylen-17-keto-steroiden an der Keto- und der Methylengruppe sowie die Darstellung heterocyclisch substituierter Steroide aus 16-Methylen- und aus 16-Hydroxymethylen-17-keto-steroiden untersucht. Dabei wurden einige überraschende Aufspaltungs- und Umlagerungsreaktionen am Ring D gefunden.

Im Verlauf von Untersuchungen zur Gewinnung möglicherweise anabol wirkender Steroide mit geringer androgener Wirkung wurde die Darstellung verschiedener, bisher unbekannter, am Ring D substituierter Steroidtypen angestrebt. Dabei erschien die 16-Methylen-17-keto-Gruppierung als ein reaktives System, das eine große Mannigfaltigkeit verschiedener Reaktionen erlauben sollte.

Als Ausgangsmaterialien der folgenden Arbeiten dienten einmal das 16-Methylen- Δ^5 -androsthenol-(3 β)-on-(17) (Va) und sein Acetat (Vb), die erstmals von JULIAN und Mitarbb. dargestellt und in 16-Methyl-testosteron umgewandelt worden waren¹⁾. Ferner wurde das 16-Methylen- Δ^4 -androstendion-(3.17) (II) verwendet, das SONDHEIMER und Mitarbb.²⁾ dargestellt und in 16-Methylen-testosteron übergeführt hatten. Das 3 β -Acetoxy-16-methylen- Δ^5 -androsthenon-(17) (Vb) konnte neuerdings außer-

¹⁾ P. L. JULIAN, E. W. MEYER und H. C. PRINTY, J. Amer. chem. Soc. 70, 3872 [1948].

²⁾ F. NEUMANN, O. MANCERA, G. ROSENKRANZ und F. SONDHEIMER, J. Amer. chem. Soc. 77, 5676 [1955].