

wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt. III) chromatographiert. Mit Chloroform wurde in mehreren Fraktionen ein farbloses Öl (60 mg = 85% Ausb.) eluiert, das nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich war, aber nicht kristallisierte. 30 mg davon wurden noch einmal über Aluminiumoxyd filtriert und als Öl analysiert: VIII,  $[\alpha]_D^{25}$ : +29° (Äthanol), Dünnschichtchromatographie:  $R_F$  = 0.6 (in Chloroform m. K.).

$C_{31}H_{38}O_4$  (474.6) Ber. C 78.44 H 8.07 Gef. C 78.46 H 7.88

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 216 (38000); (221) (25200); 253 (54200); 261 (62600); 282.5 (15900); 293 (14850); 305.5 (18000); (320) (870); 336 (850) und 352 m $\mu$  (670).

IR-Spektrum:  $\nu_{C=O}$  = 1736/cm (5.76  $\mu$ );  $\nu_{C-O}$  = 1235; 1053/cm (8.1; 9.5  $\mu$ );  $\gamma_{CH}$  = 8217; 7968; 7634/cm (12.17; 12.55; 13.1  $\mu$ ).

## HEINZ DANNENBERG und HANS-GÜNTER NEUMANN

### Dehydrierung von Steroiden, VI<sup>1)</sup>

### Verhalten der angularen Methylgruppen von Steroiden bei der Dehydrierung mit Chloranil

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Die Wanderung der 13-ständigen angularen Methylgruppe bei der Chloranil-Dehydrierung von Steroiden in die 3'-Stellung der entstehenden  $\Delta^{1'}$ -1.2-Cyclopentadieno-phenanthren-Verbindungen wird dadurch bewiesen, daß der Umlagerungsschritt vor der Dehydrierung durchgeführt wird: 17-Methyl-17-äthyl- $\Delta^{5,13}$ -18-nor-androstadienol-(3 $\beta$ ) (III) und  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V) liefern identische (–)-3'-Methyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthrene mit und ohne Methylgruppe in 5-Stellung (VII und VI), womit zugleich das Schicksal der 10-ständigen angularen Methylgruppe der Steroide geklärt ist: sie wandert entweder in die 5-Stellung der Dehydrierungsprodukte oder sie wird abgespalten.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß bei der Dehydrierung von Steroiden mit Chloranil in siedendem *p*-Xylol Kohlenwasserstoffe vom Typ des  $\Delta^{1'}$ -1.2-Cyclopentadieno-phenanthrens entstehen, deren C-Atom 3' sehr wahrscheinlich die ursprünglich 13-ständige angulare Methylgruppe des Steroids trägt. Doch war für die beiden Kohlenwasserstoffe dieses Typs aus Cholesterin<sup>2)</sup> das Schicksal der 10-ständigen angularen Methylgruppe noch ungeklärt. Eine Wanderung dieser Methylgruppe an das C-Atom 8 (Bezifferung von 1.2-Cyclopenteno-phenanthren), die für einen ionischen Mechanismus der Dehydrierung<sup>3)</sup> auch möglich gewesen wäre

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: H. DANNENBERG und H.-G. NEUMANN, Chem. Ber. **94**, 3085 [1961], vorstehend.

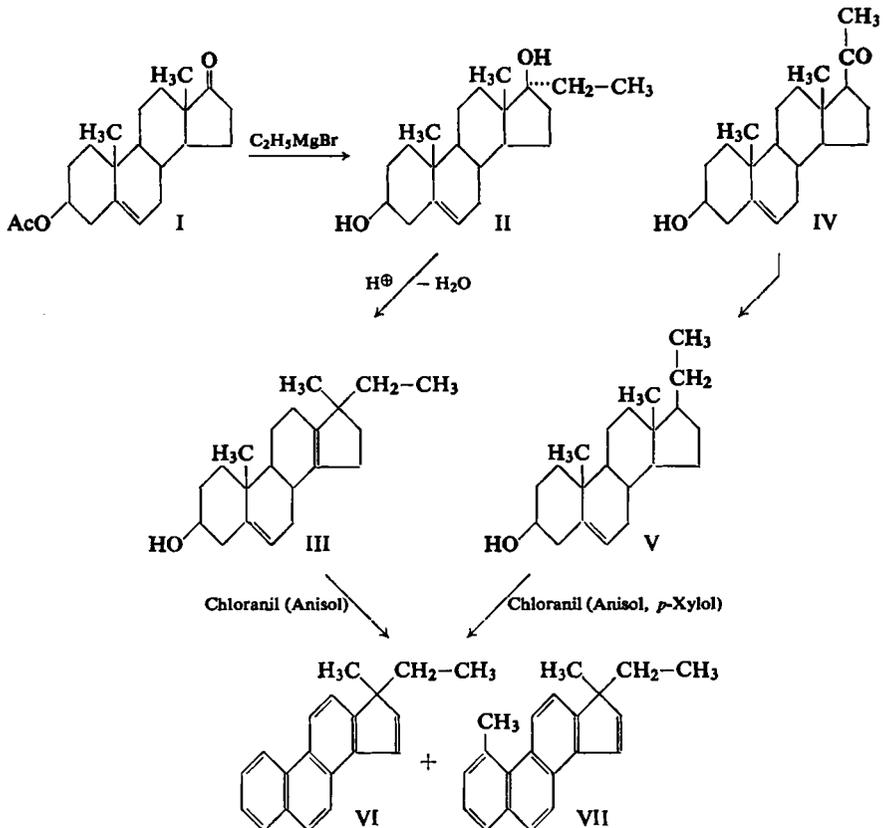
<sup>2)</sup> H. DANNENBERG, H. SCHEURLEN und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **303**, 282 [1956].

<sup>3)</sup> E. A. BRAUDE, L. M. JACKMAN und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3548, 3546; J. R. BARNARD und L. M. JACKMAN, ebenda **1960**, 3110; s. a. Zusammenfassung: V. FRANZEN und H. KRAUCH, Chemiker-Ztg. **80**, 67 [1956].

(vgl. Dienol-Benzol-Umlagerung von  $\Delta^{1,4}$ -Dienol-(3)-steroiden<sup>4)</sup>), war mit Sicherheit auszuschließen<sup>1)</sup>.

In dieser Arbeit können wir über das Schicksal der beiden angularen Methylgruppen von Steroiden bei der Dehydrierung mit Chloranil berichten. Die Sicherung der Stellung der ursprünglich 13-ständigen angularen Methylgruppe gelang dadurch, daß wir den Umlagerungsschritt vor der Dehydrierung vollzogen. Aus experimentellen Gründen wählten wir dazu Steroide der  $C_{21}$ -Reihe, da hier die Ausgangsmaterialien für beide Versuchsreihen, Dehydrierung nach Umlagerung und direkte Dehydrierung, leicht zugänglich sind.

Es wurden folgende Reaktionswege eingeschlagen, die, um das Ergebnis vorwegzunehmen, zu den gleichen Dehydrierungsprodukten führten:



Der Umlagerungsschritt für die 13-ständige angular Methylgruppe wurde durchgeführt in Analogie zu der zuerst von A. COHEN, J. W. COOK und C. L. HEWETT<sup>5)</sup> beim Östronmethyläther durchgeführten Reaktionsfolge durch Behandlung des Umsetzungsproduktes von  $\Delta^5$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17)-acetat (I) mit Äthylmagne-

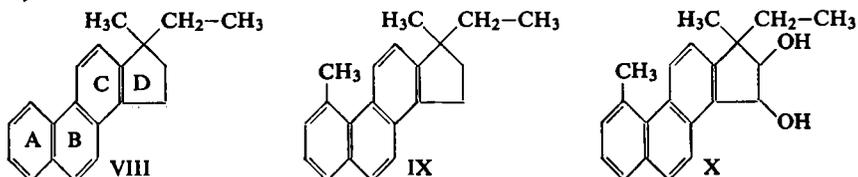
<sup>4)</sup> H. DANNENBERG und H.-G. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 646, 148 [1961].

<sup>5)</sup> A. COHEN, J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] 1935, 445.

siumbromid nach GRIGNARD (II)<sup>6,7)</sup> mit Säuren. Daß dabei eine Wanderung der angularen Methylgruppe nach C-17 unter Ausbildung einer ditertiären Doppelbindung, 17-Methyl-17-äthyl- $\Delta^{5,13}$ -18-nor-androstadienol-(3 $\beta$ ) (III), eintritt und nicht eine einfache Wasserabspaltung ( $\Delta^{17(20)}$  bzw.  $\Delta^{16}$ ) erfolgt (vgl. I. c.<sup>8)</sup>), ergibt sich aus dem UV-Spektrum der Verbindung III, das, einer tetrasubstituierten Doppelbindung entsprechend, ein Maximum bei 202–203 m $\mu$  ( $\epsilon = 10600$ , gemessen in Hexan unter N<sub>2</sub><sup>9)</sup>) aufweist<sup>10)</sup>. Verbindungen mit einer trisubstituierten Doppelbindung wie  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V) zeigen unter den gleichen Bedingungen ein Maximum bei 198 m $\mu$  (vgl. auch I. c.<sup>9)</sup>).

Das Ausgangsmaterial der Vergleichsreihe für die direkte Dehydrierung mit Chloranil,  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V), wurde durch Reduktion von  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ )-on-(20) (IV) dargestellt<sup>11)</sup>.

Die Dehydrierung des Umlagerungsproduktes III mit Chloranil in siedendem Anisol<sup>12)</sup> lieferte zu 53% ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe VI und VII, welches zum größeren Teil aus dem durch Kristallisation abtrennbaren (–)-3'-Methyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VI) vom Schmp. 117° (UV-Spektrum s. Abbild. 1 und Tab. 1 A, IR-Spektrum s. Abbild. 3 B) bestand. Die katalyt. Hydrierung eines noch nicht einheitlichen Präparates führte zum (–)-3'-Methyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VIII) vom Schmp. 92° als Hauptprodukt und zu einem bei 63° schmelzenden Gemisch von VIII und seinem 5-Methyl-Homologen IX (s. u.).



UV-Spektrum und Lage der für den Substitutionstyp aromatischer Verbindungen charakteristischen  $\gamma$ -Schwingungsbanden des IR-Spektrums von VIII stimmen völlig mit den Daten von 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (Dielsscher Kohlenwasserstoff) überein: UV-Spektrum<sup>13)</sup> (Abbild. 2), s. Tab. 1 B; IR-Spektrum: Hauptbanden der  $\gamma$ -Schwingungsbanden<sup>14)</sup> von VIII 8163/cm (12.25  $\mu$ ) (Typ 1.2.3.4, Ring B

6) A. BUTENANDT, H. COBLER und J. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 448 [1936].

7) Die Grignard-Reaktion verläuft nicht einheitlich; neben Ausgangsmaterial (I) wurde, wie bereits beschrieben (I. c.<sup>8)</sup>), auch das einfache Reduktionsprodukt  $\Delta^5$ -Androstendiol-(3 $\beta$ .17 $\beta$ ) erhalten (s. Versuchsteil).

8) A. BUTENANDT und J. SCHMIDT-THOMÉ, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 882 [1936].

9) K. STICH, G. ROTZLER und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 42, 1480 [1959].

10) Durch die in III gleichzeitig vorhandene trisubstituierte  $\Delta^5$ -Doppelbindung dürfte die Bande zudem noch zum Kurzwelligen verschoben sein.

11) HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 71, 3301 [1949].

12) Beim Cholesterin wird die maximale Ausbeute an Cyclopentadieno-phenanthren-Kohlenwasserstoffen bei Durchführung der Chloranil-Dehydrierung in *p*-Xylol nach ca. 32 Stdn. mit 20%, in Anisol dagegen nach 12–24 Stdn. mit ca. 32% erreicht.

13) Zusammenstellung der UV-Spektren von Methylhomologen des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, H. DANNENBERG und W. STEIDLE, Z. Naturforsch. 9b, 294 [1954].

14) Zusammenstellung und Analyse der  $\gamma$ -Schwingungsbanden der IR-Spektren von Methylhomologen des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, H. DANNENBERG, U. SCHIEDT und W. STEIDLE, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].

und C) und 7502/cm (13.33  $\mu$ ) (Typ 1.2, Ring A) (s. Abbild. 4A), Dielsscher Kohlenwasserstoff 8097/cm (12.35  $\mu$ ) bzw. 7446/cm (13.43  $\mu$ )<sup>15</sup>. Da der Schmp. von VIII (92°) aber verschieden ist von denjenigen von *racem.*-3'-Methyl-<sup>16</sup>(126–127° korr.<sup>17</sup>) und *racem.*-3'-Äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (85–86° korr.<sup>17</sup>) und sich weder am aromatischen System (s.  $\gamma$ -Schwingungsbanden), noch am Fünfring (vgl. I. c.<sup>1</sup>)

Tab. 1. Vergleich der Bandenmaxima der UV-Absorptionskurven  
A: Chloranil-Dehydrierungsprodukte der C<sub>21</sub>-Reihe mit Cholesterin.  
B: Hydrierungsprodukte der Chloranil-Dehydrierungsprodukte der C<sub>21</sub>-Reihe und die entsprechenden Monomethylhomologen des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens

Verbindung	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	log $\epsilon$	
A 1) (–)-3'-Methyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-CDP <sup>a)</sup> (VI) (s. Abbild. 1)	221	4.78	295	4.01	345	3.03	
	242	4.51	307	4.16	361	2.62	
	265.5 <sup>c)</sup>	4.63	319	4.15			
	2) Kohlenwasserstoff Schmp. 134° aus Cholesterin <sup>2)</sup> : 3'-Methyl-3'-isooctyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-CDP (XII)	222	4.79	295	4.03	346	3.04
		242	4.53	308	4.18	362	2.94
		267.5 <sup>c)</sup>	4.63	320	4.16		
	3) (–)-5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-CDP (VII) (s. Abbild. 1)	224	4.70	297.5	4.01	347	2.91
		(244)	4.40	309	4.23	364	2.63
		266 <sup>c)</sup>	4.64	322	4.23		
	4) Öliger Kohlenwasserstoff aus Cholesterin <sup>2)</sup> : 5.3'-Dimethyl-3'-isooctyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-CDP (XIII)	225	4.70	(298)	4.04	347	2.92
		(244)	4.44	310	4.22	365	2.66
		266 <sup>c)</sup>	4.67	322.5	4.22		
B 1) (–)-3'-Methyl-3'-äthyl-1.2-CP <sup>b)</sup> (VIII) (s. Abbild. 2)	214	4.60	280	4.22	319.5	3.06	
	259	4.80	288	4.11	335	2.91	
			300.5	4.15	352	2.91	
	2) 3'-Methyl-1.2-CP <sup>13)</sup>	— <sup>d)</sup>	—	282	4.14	321	2.74
		259	4.80	288.5	4.04	336	2.94
				300.5	4.11	351.5	2.33
	3) (–)-5.3'-Dimethyl-3'-äthyl-1.2-CP (IX) (s. Abbild. 2)	213	4.43	282	4.11	322	2.74
		256.5	4.85	293	4.08	337	2.72
				305	4.17	353	2.58
	4) 5-Methyl-1.2-CP <sup>13)</sup>	— <sup>d)</sup>	—	285	4.05	323	2.68
		256	4.80	297	4.03	339	2.69
				306	4.11	355	2.54

a) CDP = Cyclopentadieno-phenanthren.

b) CP = Cyclopenteno-phenanthren.

c) Mitte des plateauartigen Maximums.

d) Bande nicht gemessen.

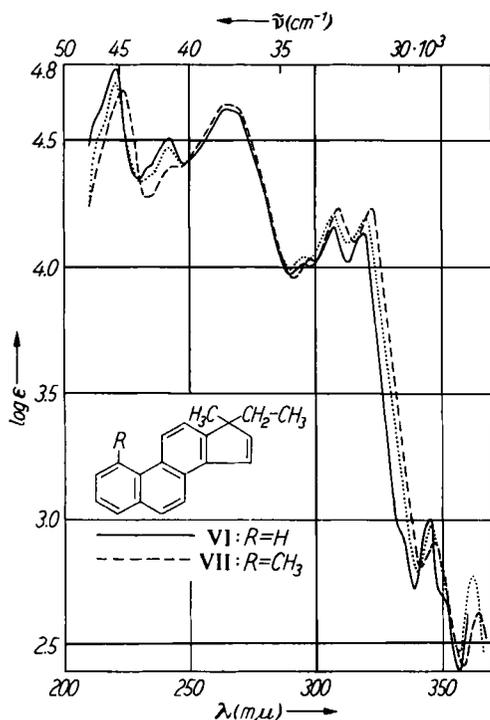
ein anderer Substituent befindet, kann VIII nur 3'-Methyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren sein, womit zugleich die Konstitution des ursprünglichen Dehydrierungsproduktes im Sinne der Formel VI bewiesen ist, da bei 3'.3'-Disubstitution nur eine  $\Delta^{1'}$ -Doppelbindung im Fünfring vorhanden sein kann.

<sup>15</sup>) H. DANNENBERG, D. DANNENBERG-VON DRESLER und H.-G. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 636, 74 [1960].

<sup>16</sup>) O. DIELS und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 459, 1 [1927]; 478, 129 [1930]; Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 267 [1935]; S. H. HARPER, G. A. R. KON und F. C. J. RUZICKA, J. chem. Soc. [London] 1934, 124.

<sup>17</sup>) B. RIEGEL, M. H. GOLD und M. A. KUBICO, J. Amer. chem. Soc. 65, 1772 [1943].

Bei der Dehydrierung von  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V) mit Chloranil in siedendem Anisol<sup>12)</sup> wurde nach 24stdg. Reaktionsdauer zu 5–8% ein aromatischer Kohlenwasserstoff, (–)-5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VII,



Abbild. 1. UV-Spektren (in Äthanol)  
 — von 3'-Methyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VI),  
 - - - 5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VII) und  
 ····· Gemisch VI und VII (Daten der Maxima von VI und VII s. Tab. 1 A)

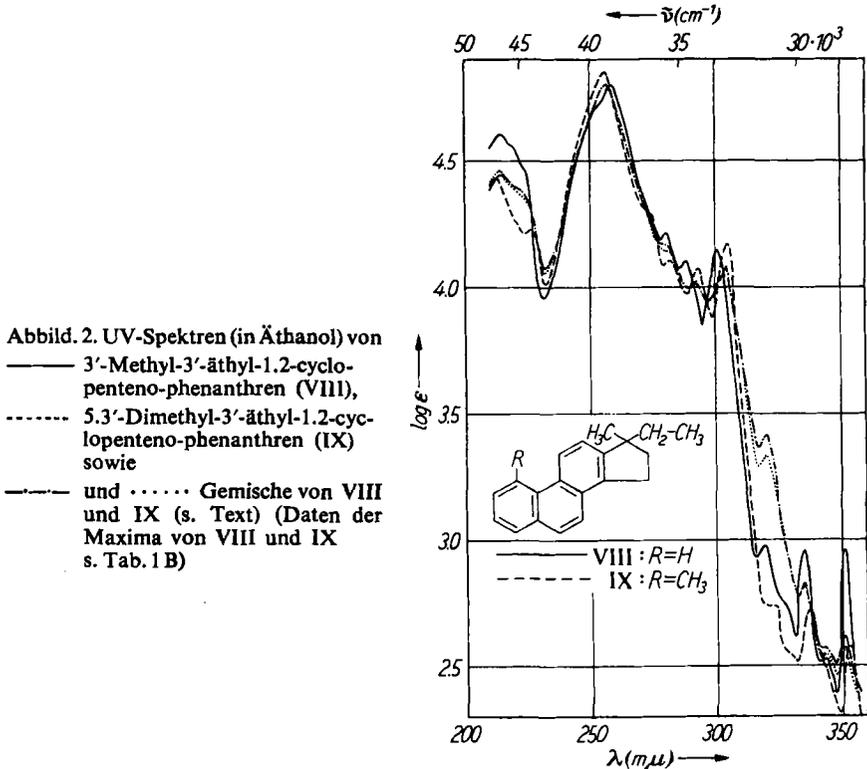
Schmp. 123–124°, UV-Spektrum s. Abbild. 1 und Tab. 1 A, IR-Spektrum s. Abbild. 3D) erhalten<sup>18)</sup>, dessen katalyt. Hydrierung (–)-5.3'-Dimethyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (IX) vom Schmp. 60° lieferte<sup>19)</sup>.

Das Vorhandensein einer 5-ständigen Methylgruppe in VII und IX ergibt sich aus der Auswertung der UV- und IR-Spektren des Hydrierungsproduktes IX (Abbild. 2, Tab. 1 B und Abbild. 4D): sein UV-Spektrum unterscheidet sich von demjenigen des am aromatischen System unsubstituierten 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (s. Tab. 1 B) durch die kürzerwellige Lage des Hauptmaximums (256.5 m $\mu$  gegenüber 259 m $\mu$ ) und die längerwellige Lage der Bandengruppe um 300 m $\mu$  (z. B. 305 m $\mu$  gegenüber 300.5 m $\mu$ ). Von allen Methylhomologen des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens zeigen dieses auffallende Verhalten ihrer UV-Spektren nur 4-Methyl- und 5-Methyl-

<sup>18)</sup> Daneben wurde erhalten: 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen (Darstellung auf anderem Wege s. Versuchsteil) und in sehr geringer Menge eine Verbindung vom Naphthalin-Typ, die ein Zwischenprodukt der Dehydrierung sein dürfte.

<sup>19)</sup> Als Nebenprodukt der Hydrierung wurde in geringer Menge eine Verbindung mit einem UV-Spektrum vom Naphthalin-Typ isoliert, die durch Weiterhydrierung von IX entstanden sein dürfte. Die Lage des Hauptmaximums (236 m $\mu$ ,  $\epsilon = 85000$ ) spricht für einen mindest 4fach alkylsubstituierten Naphthalin-Chromophor (vgl. H. DANNENBERG, Chem. Ber. 89, 1326 [1956]), was auf eine Hydrierung des Ringes A deutet.

1.2-cyclopenteno-phenanthren<sup>13)</sup>. Die Entscheidung zugunsten einer 5-ständigen Methylgruppe liefert die Analyse der  $\gamma$ -Schwingungsbanden des IR-Spektrums von IX; diese entsprechen in ihrer Lage denjenigen des 5-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens. IX: 8264/cm (12.10  $\mu$ ) (Typ 1.2.3.4, Ringe B und C) sowie 7936 und 7576/cm (12.6 und 13.2  $\mu$ ) (Typ 1.2.3, Ring A) (s. Abbild. 4D); 5-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren 8190/cm (12.21  $\mu$ ) (Ringe B und C) sowie 7855 und 7536/cm (12.73 und 13.27  $\mu$ ) (Ring A)<sup>14)</sup>.

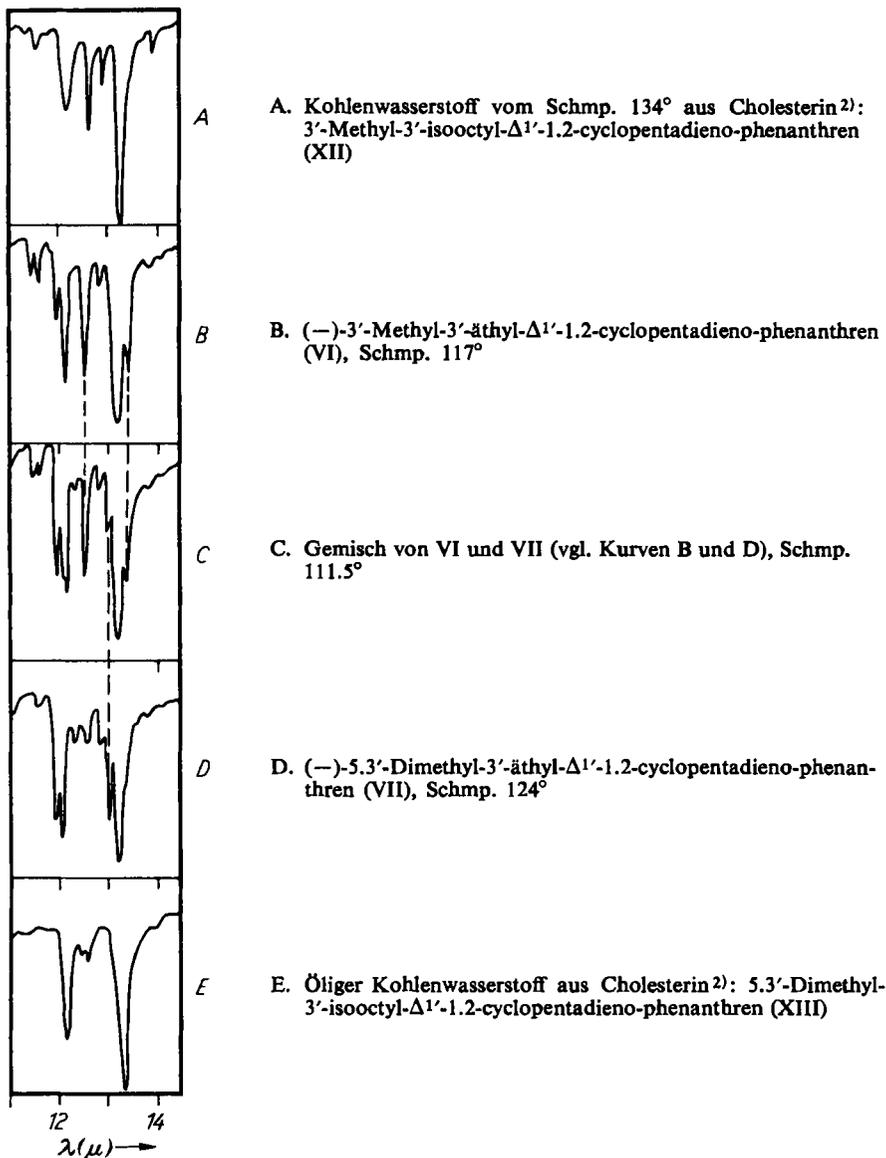


Daß auch das Dehydrierungsprodukt VII ebenso wie VI eine  $\Delta^{1'}$ -Doppelbindung aufweist, wurde wie beim Dehydrierungsprodukt von 4-Methyl- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -19-nor-cholestatrien<sup>1)</sup> durch Umsetzung mit Osmiumtetroxyd bewiesen. Reduktion des Additionsproduktes mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte eine (ölige) Hydroxyl-Verbindung (X), die nur sekundäre Hydroxylgruppen enthält, da ihr IR-Spektrum im Bereich der C—O-Valenzschwingungsbanden lediglich eine Bande bei 1087/cm (9.2  $\mu$ ) (sek. OH)<sup>20)</sup> aufweist und die Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur ein (kristallisiertes) Diacetat liefert<sup>21)</sup>.

<sup>20)</sup> Das auf gleichem Wege aus 3'-Isopropyl- $\Delta^{2'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren entstehende *cis*-2'.3'-Dihydroxy-3'-isopropyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren zeigt im Gebiet der C—O-Valenzschwingungen Banden bei 1149/cm (8.70  $\mu$ ) (tert. OH) und 1085/cm (9.22  $\mu$ ) (sek. OH); s. l. c.<sup>15)</sup>

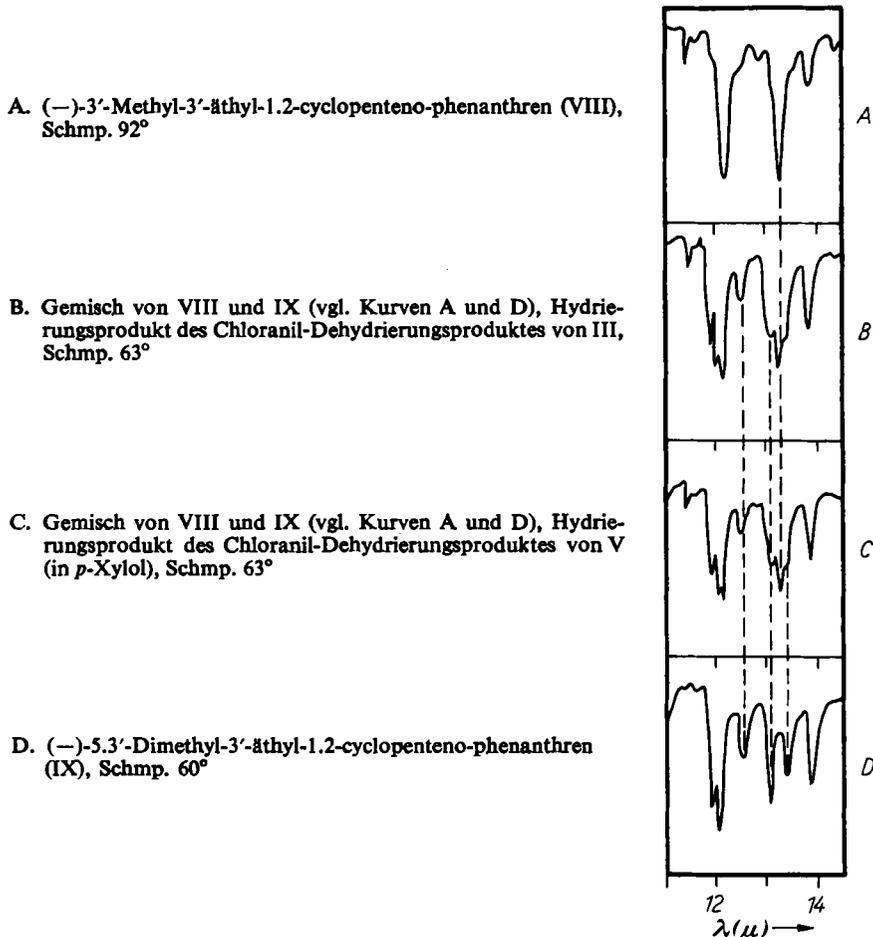
<sup>21)</sup> Die Modellverbindung *cis*-2'.3'-Dihydroxy-3'-methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren<sup>15)</sup> liefert unter den gleichen Bedingungen nur ein Monoacetat.

Die UV-Spektren der Dihydroxy-Verbindung X und ihres Diacetates (s. Versuchsteil) entsprechen in Lage und Intensität der Banden demjenigen des Hydrierungsproduktes IX; folglich müssen beide Verbindungen die 5-ständige Methylgruppe haben.



Abbild. 3. IR-Spektren (Bereich der  $\gamma$ -Schwingungsbanden) von Chloranil-Dehydrierungsprodukten: A bis D fest in KBr, E in flüssiger Form

Wurde  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V) nicht in Anisol, sondern in *p*-Xylol mit Chloranil dehydriert, so wurde zu 5% eine Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Schmp. 111.5° erhalten<sup>22)</sup>, die ein Gemisch von VI und VII darstellt, denn ihre UV-Absorptionskurve liegt zwischen denjenigen von VI und VII (s. Abbild. 1, vgl. auch Spektren in konz. Schwefelsäure, Abbild. 5) und ihr IR-Spektrum weist sowohl die Banden von VI als



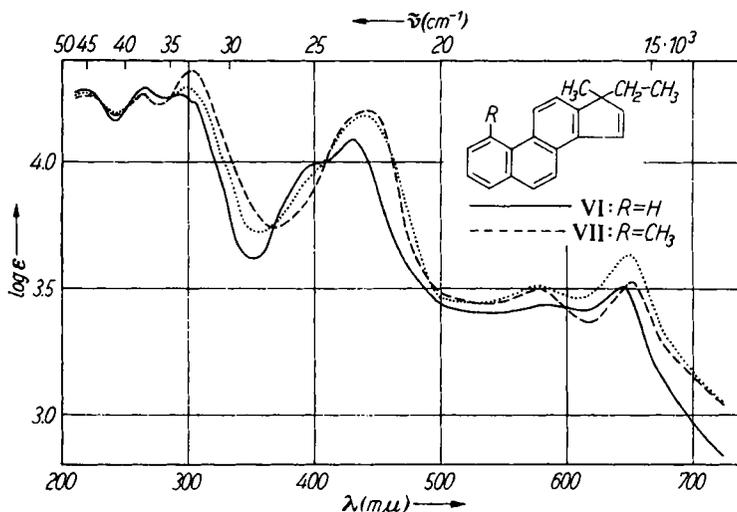
Abbild. 4. IR-Spektren (Bereich der  $\gamma$ -Schwingungsbanden) der hydrierten Chloranil-Dehydrierungsprodukte (fest in KBr)

<sup>22)</sup> Als Nebenprodukte (s. Versuchsteil) wurde in geringer Menge Tetrachlorhydrochinondi-*p*-xylyläther und eine Verbindung gefaßt, die auf Grund ihres UV-Spektrums sicher keine Cyclopentadieno-phenanthren-Verbindung ist, aber mehr Doppelbindungen als ein Naphthalin-System enthalten muß. Verbindungen vom gleichen UV-Absorptionstyp wurden von H. SCHEURLEN (Dissertat. Univ. Tübingen 1954) bei der Chloranil-Dehydrierung von 1-Methyl- $\Delta^{1.3.5(10).6-19}$ -nor-cholestatetraenol-(3) nach Acetylierung der 3-ständigen Hydroxylgruppe erhalten. Möglicherweise handelt es sich dabei um Zwischenprodukte der Chloranil-Dehydrierung vom  $\Delta^{1.3.5(10).6.8.11.14}$  Heptaen-Typ.

auch von VII auf (Bereich der  $\gamma$ -Schwingungsbanden s. Abbild. 3C). Das Gemisch ließ sich weder durch Chromatographie (Aluminiumoxyd, Kieselgel), noch durch fraktionierte Kristallisation in die reinen Komponenten auftrennen<sup>23)</sup>.

Die katalyt. Hydrierung dieser Misch-Fraktion lieferte ein Kristallinat vom Schmp. 63°, dessen UV- und IR-Spektrum identisch ist (s. Abbild. 2 bzw. 4B, C) mit demjenigen des Kristallisates vom Schmp. 63°, das neben dem Kohlenwasserstoff VIII bei der Hydrierung des Chloranil-Dehydrierungsproduktes von III isoliert wurde (s. o.); beide Kristallisate zeigen auch eine fast gleiche optische Aktivität ( $[\alpha]_D^{25}$ : -43° bzw. -46° in Äthanol).

Aus den UV- und IR-Spektren läßt sich schließen, daß in beiden Fällen ein Gemisch der Hydrierungsprodukte VIII und IX vorliegt. Auffallend ist allerdings eine Depression von ca. 6° im Misch-Schmelzpunktsversuch, doch könnte das auf einem etwas verschiedenen Mengenverhältnis von VIII und IX in den beiden Präparaten beruhen.



Abbild. 5. UV-Spektren in konz. Schwefelsäure von — 3'-Methyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VI), - - - - - 5,3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VII) und ····· Gemisch VI und VII (s. Text)

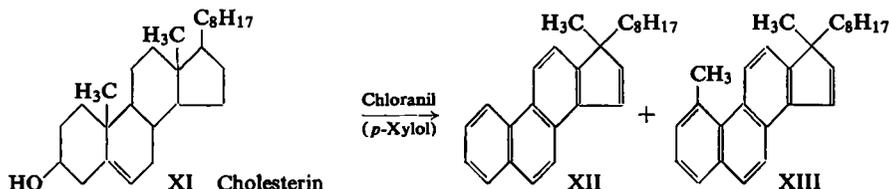
Aus der umgelagerten Verbindung III und aus der „nativen“ Verbindung V entstehen also bei der Dehydrierung mit Chloranil die gleichen Kohlenwasserstoffe VI und VII. Demnach ist die Frage nach dem Schicksal der ursprünglich 13-ständigen angularen Methylgruppe beantwortet: sie wandert in die 3'-Stellung der  $\Delta^1$ -1.2-Cyclopentadieno-phenanthrene. Die Wanderung erfolgt bei dem 17 $\beta$ -Hydroxy-17 $\alpha$ -äthyl-steroid II unter dem Einfluß von Säuren und bei der Dehydrierung des „nativen“ Steroids V mit Chloranil auch sterisch gleichartig, denn in beiden Fällen zeigen die Dehydrierungsprodukte einerseits und deren Hydrierungsprodukte andererseits in Richtung und Wert gleiche optische Aktivität, die nur auf die Anordnung an dem

<sup>23)</sup> Die Auftrennung von Cyclopentadieno-phenanthren-Gemischen gelang auch bei der Chloranil-Dehydrierung von anderen Steroiden nur sehr unvollkommen oder gar nicht.

C-Atom 3', dem einzigen Asymmetriezentrum, zurückgeführt werden kann. Da die 1.2-Wanderung des Typs II  $\rightarrow$  III nach einem ionischen Reaktionsmechanismus erfolgt (Wagner-Meerwein-Umlagerung), spricht diese Gleichartigkeit des Reaktionsablaufes auch für einen ionischen Reaktionsmechanismus bei der Dehydrierung mit Chloranil (vgl. dazu l. c.<sup>3)</sup>).

Die Untersuchungen klären aber auch das Schicksal der ursprünglich 10-ständigen angularen Methylgruppe: sie kann entweder in die 5-Stellung des Dehydrierungsproduktes wandern (entsprechend der 1.2-Wanderung bei der Dienon-Phenol- bzw. Dienol-Benzol-Umlagerung von  $\Delta^{1.4.6}$ -Trienon-(3)- bzw.  $\Delta^{1.4.6}$ -Trienol-(3)-steroiden<sup>4)</sup>) oder sie kann, was unseres Wissens bei der Dehydrierung mit Chinonen noch nie beobachtet worden ist, abgespalten werden. Die leichte Eliminierung einer sich bereits an einem aromatischen Ring befindenden 5-ständigen Methylgruppe von partiell hydrierten 1.2-Cyclopenteno-phenanthrenen bei der Dehydrierung mit Selen<sup>24)</sup> wirft die Frage auf, ob die Methylgruppe während des entsprechenden direkten Dehydrierungsschrittes oder wie bei der Selendehydrierung erst nachträglich abgespalten wird. Die Tatsache, daß im gleichen Lösungsmittel (Anisol) bei der Chloranil-Dehydrierung von V vor allem die 5-Methyl-Verbindung VII, von III dagegen die beiden Kohlenwasserstoffe VI und VII nebeneinander entstehen, spricht für eine Eliminierung während des Dehydrierungsschrittes.

Mit der Klärung der Chloranil-Dehydrierungsprodukte der beiden  $C_{21}$ -Verbindungen III und V lassen sich nun auch Aussagen über die Konstitution der beiden Kohlenwasserstoffe aus Cholesterin<sup>2)</sup> machen. Da ihre UV-Spektren (s. Tab. 1A) und die IR-Spektren im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen (s. Abbild. 3) denjenigen von VI einerseits und VII andererseits entsprechen, muß der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 134° aus Cholesterin (XI) 3'-Methyl-3'-isooctyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (XII),



der ölige Kohlenwasserstoff dagegen 5,3'-Dimethyl-3'-isooctyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (XIII) sein. Die auf Grund des Befundes, daß im UV-Spektrum des öligen Kohlenwasserstoffs (XIII) die für  $\Delta^{1'}$ -1.2-Cyclopentadieno-phenanthrene als charakteristisch angesehene Bande bei 242  $m\mu$  nur angedeutet ist, ausgesprochene Vermutung, dieser Kohlenwasserstoff könne ein  $\Delta^{2'}$ -1.2-Cyclopentadieno-phenanthren sein<sup>15)</sup>, muß damit widerrufen werden. Eine 5-ständige Methylgruppe kann eine Verminderung der Intensität der 242- $m\mu$ -Bande von  $\Delta^{1'}$ -1.2-Cyclopentadieno-phenanthren bewirken.

Wir danken Fräulein D. PFEIFER für ihre Mithilfe, Fräulein G. SCHILD für die Aufnahme der UV-Spektren, Fräulein I. KÖHLER für die Aufnahme der IR-Spektren. Der eine von uns (H. D.) hat dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine Beihilfe zu danken.

<sup>24)</sup> A. BUTENANDT, H. DANNENBERG und W. STEIDLE, Z. Naturforsch. 9b, 288 [1954].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden gemessen mit dem Zeiss-Spektrophotometer PMQ II oder dem selbstregistrierenden Beckman-Spektrophotometer, Modell DK-2, die IR-Spektren mit dem selbstregistrierenden Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21. Die Mikroanalysen wurden ausgeführt von Dr. A. SCHOELLER, Kronach/Ofr., oder von A. BERNHARDT, Mülheim/Ruhr. Die Schmp. sind unkorrigiert. Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 60–70°.

Die Fraktionen der meisten Chromatographien wurden auf ihre Zusammensetzung, die isolierten Substanzen auf ihre Einheitlichkeit geprüft mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (mit Kammerübersättigung) nach E. STAHL<sup>25</sup>). Zur Herstellung der Adsorptionsschicht wurde Kieselgel G der Firma Merck, Darmstadt, verwendet. Die Substanzen wurden auf den Dünnschichtchromatogrammen durch Besprühen mit Antimontrichlorid, gelöst in Chloroform, und anschließendes Erwärmen auf 100° sichtbar gemacht.

*17-Methyl-17-äthyl- $\Delta^{5,13}$ -18-nor-androstadienol-(3 $\beta$ )* (III): Einer Grignard-Lösung aus 1.45 g Magnesium (60 mMol) und 4.5 ccm Äthylbromid ließ man 4 g (12 mMol)  $\Delta^5$ -Androst-enol-(3 $\beta$ )-on-(17)-acetat (I) in 100 ccm absol. Äther zutropfen und erhitze die Lösung 6 Stdn. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit Eis und Essigsäure zersetzt, die äther. Schicht abgetrennt und die wäßr. Schicht mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten, äther. Lösungen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, neutral gewaschen und getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde aus Aceton/Benzin umkristallisiert. Das so isolierte Rohprodukt (1.36 g) wurde in 30 ccm Äthanol gelöst und nach Zufügen von 3 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die äther. Lösung neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand (1.04 g) zur Abtrennung von verseiftem Ausgangsmaterial I in 30 ccm Äthanol gelöst und nach Zufügen von 2 g Girards Reagenz T<sup>26</sup>) und 30 ccm Eisessig 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde in Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, die schwach alkalische Lösung ausgeäthert, die äther. Lösung neutral gewaschen und getrocknet. Ihr Rückstand (764 mg) wurde zuerst mit 100 ccm Benzin, dann noch mehrmals mit kleineren Portionen ausgekocht. Aus den vereinigten und weitgehend eingeeengten Benzinlösungen kristallisierten 370 mg *17-Methyl-17-äthyl- $\Delta^{5,13}$ -18-nor-androstadienol-(3 $\beta$ )* (III); ein analy-senreines Präparat zeigte nach Umlösen aus Benzin den Schmp. 135–136°;  $[\alpha]_D^{25}$ : –197° (Äthanol); Dünnschichtchromatogramm:  $R_F$  0.6 (in Chloroform/Methanol (97 : 3)).

$C_{21}H_{32}O$  (300.5) Ber. C 83.94 H 10.73 Gef. C 84.45 H 10.65

UV-Spektrum in Cyclohexan unter  $N_2$ <sup>9)</sup>:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 202.5 m $\mu$  (10 600).

IR-Spektrum (fest in KBr):  $\nu_{O-H}$  = 3195/cm (3.13  $\mu$ );  $\nu_{C-O}$  = 1064/cm (9.4  $\mu$ ).

Der nach der Benzinextraktion verbleibende Rückstand enthielt  $\Delta^5$ -Androstendiol-(3 $\beta$ ,17 $\beta$ ) (s. Fußnote<sup>7)</sup>), Schmp. nach Umlösen aus Aceton/Benzin 180.5° (Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum). Dünnschichtchromatographie:  $R_F$  0.26 (in Chloroform/Methanol (97 : 3)). UV-Spektrum (in Cyclohexan unter  $N_2$ )<sup>9)</sup>:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 198 m $\mu$  (6900).

*Chloranil-Dehydrierung von 17-Methyl-17-äthyl- $\Delta^{5,13}$ -18-nor-androstadienol-(3 $\beta$ )* (III): 530 mg III wurden mit 4.3 g Chloranil (Molverhältnis 1 : 8.5) in 26 ccm Anisol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Anisol wurde danach am Rotationsverdampfer i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Cyclohexan ausgekocht, die vereinigten Lösungen filtriert, eingeeengt und an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol wurden

<sup>25</sup>) Chemiker-Ztg. 82, 323 [1958].

<sup>26</sup>) A. GIRARD und G. SANDULESCO, Helv. chim. Acta 19, 1095 [1936].

2 Fraktionen eluiert: 1) 205 mg farblos, kristallin; 2) 105 mg violett, kristallin. Die zweite Fraktion wurde rechromatographiert und lieferte 75 mg 3'-Methyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'-1.2}$ -cyclopentadieno-phenanthren (VI), das nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol bei 117° schmolz;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-63.8^\circ$  (Äthanol); Dünnschichtchromatographie:  $R_F = 0.32$  (in Benzin).

$C_{20}H_{18}$  (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.81 H 7.14

UV-Spektrum in Äthanol s. Abbild. 1 und Tab. 1A, in konz. Schwefelsäure s. Abbild. 5.

IR-Spektrum (fest in KBr) s. Abbild. 3B.

*Hydrierung des Chloranil-Dehydrierungsproduktes von 17-Methyl-17-äthyl- $\Delta^{5.13-18}$ -norandrostadienol-(3 $\beta$ ) (III)*: 100 mg des Chloranil-Dehydrierungsproduktes (Schmp. 105 bis 110°) wurden in 10 ccm Äthanol mit 30 mg vorhydriertem PdO hydriert. Es wurden 11 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 9.2 ccm), die filtrierte Lösung wurde auf 3 ccm eingengt.

(-)-3'-Methyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VIII): Aus der eingengten Lösung kristallisierten 37 mg VIII in farblosen Blättchen aus, die nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol bei 92° schmolzen;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-28.3^\circ$  (Äthanol); Dünnschichtchromatographie:  $R_F = 0.38$  (in Benzin).

$C_{20}H_{20}$  (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.05 H 7.76

UV-Spektrum (in Äthanol) s. Abbild. 2 und Tab. 1B.

IR-Spektrum (fest in KBr) s. Abbild. 4A.

3'-Methyl-/5,3'-Dimethyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VIII/IX): Aus den Mutterlaugen der Hydrierung kristallisierten nach einigem Stehenlassen 20 mg farbl. Nadeln vom Schmp. 62° aus, die nach Umlösen aus Methanol bei 63° schmolzen, und ein Gemisch von viel IX und wenig VIII darstellen;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-46^\circ$  (Äthanol); Dünnschichtchromatographie:  $R_F = 0.38$  (in Benzin).

IX:  $C_{21}H_{22}$  (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08

VIII:  $C_{20}H_{20}$  (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 91.92 H 7.76

UV-Spektrum (in Äthanol) (Abbild. 2):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 215 (28800); 257 (63800); 282 (14650); 292.5 (10350); (301.5) (10750); 305 (11880); 320 (2620); 335 (660); 344 (364) und 352 m $\mu$  (520).

IR-Spektrum (fest in KBr): s. Abbild. 4B.

*Chloranil-Dehydrierung von  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V) in Anisol*: 6.01 g  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V)<sup>11</sup> wurden mit 42 g Chloranil in 250 ccm Anisol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Da zu Beginn der Reaktion starke Wasserbildung beobachtet wurde, wurde ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert, bis der Sdp. auf 146° gestiegen war. Nach beendeter Reaktion wurde das Anisol im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Cyclohexan ausgekocht, die Lösungen filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt. III) chromatographiert. Mit Cyclohexan und Cyclohexan/Benzol-Gemischen wurden in mehreren Fraktionen insgesamt 500 mg eines Kristallisates eluiert, das nach dem Dünnschichtchromatogramm aus hauptsächlich 2 Komponenten zusammengesetzt war.

Aus einem Teil des Kristallisates wurden nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol 5,3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'-1.2}$ -cyclopentadieno-phenanthren (VII) in farbl. Nadeln vom Schmp. 123–124° erhalten;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-56.2^\circ$  (Äthanol); Dünnschichtchromatographie:  $R_F = 0.31$  (in Benzin).

$C_{21}H_{20}$  (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.39 H 7.36

UV-Spektrum in Äthanol s. Abbild. 1 und Tab. 1A, in konz. Schwefelsäure s. Abbild. 5.

IR-Spektrum (fest in KBr): s. Abbild. 3D.

Ein anderer Teil (250 mg) des Rohproduktes wurde an Kieselgel feinchromatographiert. Mit Cyclohexan wurden 25 sehr kleine Fraktionen eluiert.

Die *Fraktt.* 4–7 (35 mg) waren nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich und ergaben nach Umlösen aus Äthanol 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen in farbl. Nadeln vom Schmp. 133°, identisch (Misch-Schmp., IR-Spektrum) mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat (s. u.).

Von den *Fraktt.* 8–15 (6.6 mg) war eine *Frakt.* nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich. Da ihr UV-Spektrum vom Naphthalin-Typ ist (s. u.), könnte es sich um ein Zwischenprodukt der Dehydrierung vom  $\Delta^{1.3.5(10).6.8}$ -Pentaen-Typ handeln.

UV-Spektrum in Äthanol (ohne Einwaage):  $\lambda_{\max}$  (E): 228 (0.75), (250) (0.25), 273 (0.12), 284 (0.11), 304 (0.07), 322 (0.02) und 336 m $\mu$  (0.01).

Diese Banden sind auch in den UV-Spektren der anderen Fraktionen (8–15) zu finden.

Die *Fraktt.* 16–25 (66 mg) enthielten nach dem Dünnschichtchromatogramm 5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VII).

*Darstellung von 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen:* In Analogie zur Darstellung von Cholesterylchlorid<sup>27)</sup> wurden 200 mg  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) mit 2 ccm Thionylchlorid und 0.06 ccm Pyridin 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Überschüss. Thionylchlorid wurde mit Wasser zersetzt, die wäbr. Lösung ausgeäthert, neutral gewaschen und eingeengt. Der Rückstand wurde über eine kurze Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Mit Benzol wurden 135 mg 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen eluiert, die nach Umlösen aus Aceton den Schmp. 133° hatten (farbl. Nadeln); Dünnschichtchromatographie:  $R_F$  = 0.6 (in Benzin).

*Hydrierung von 5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^{1'}$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VII):* 90 mg des Kohlenwasserstoffs VII vom Schmp. 123–124° wurden, in 15 ccm Äthanol gelöst, mit 40 mg vorhydriertem PdO hydriert. Nachdem 11 ccm (ber. 8.5 ccm) Wasserstoff sehr schnell aufgenommen worden waren, wurde die Reaktion abgebrochen; der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand (85 mg farbl. Öl) enthielt nach dem Dünnschichtchromatogramm 2 Substanzen. Deshalb wurde ein Teil (24 mg) präparativ dünnschichtchromatographiert. Nach dem Dünnschichtchromatogramm gelang die Trennung in 2 einheitliche Fraktionen. Das UV-Spektrum der ersten (2 mg) entspricht einem mindest 4fach substituierten Naphthalin-Chromophor, der durch Weiterhydrieren des Phenanthrensystems entstanden sein kann (s. Fußnote<sup>19)</sup>).

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 229 (54100); 236 (85000); 258 (4180); (272) (4760); 282.5 (5400); 291 (4480); (303) (1850); 310 (1310); 316 (1880); 324 (1480) und 331 m $\mu$  (2900).

Das UV-Spektrum der zweiten Fraktion (14 mg) war vom Phenanthren-Typ und identisch mit dem reinen Hydrierungsprodukt, das durch Chromatographieren an Kieselgel erhalten wurde: 66 mg Hydrierungsprodukt ergaben hierbei nach Elution mit Cyclohexan 6 mg der Verbindung vom Naphthalin-Typ, eine Fraktion (6.6 mg) eines Gemisches und 50 mg 5.3'-Dimethyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (IX), das erst nach längerer Zeit kristallisierte und nach Umlösen aus Methanol bei 60° (farbl. Nadeln) schmolz (analysiert wurde das ölige Präparat);  $[\alpha]_D^{25}$ : –31.5° (Äthanol); Dünnschichtchromatographie:  $R_F$  = 0.36 (in Benzin).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub> (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08 Gef. C 91.71 H 8.21

UV-Spektrum in Äthanol s. Abbild. 2 und Tab. 1 B.

IR-Spektrum (fest in KBr) s. Abbild. 4 D (krist. Präparat).

<sup>27)</sup> F. DAUGENBAUGH und J. B. ALLISON, J. Amer. chem. Soc. 51, 3665 [1929].

*cis-1'-2'-Dihydroxy-5.3'-dimethyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (X) und Diacetat:* 215 mg VII wurden, in 20 ccm absol. Benzol gelöst, mit einer Lösung von 200 mg *Osmiumtetroxyd* in 10 ccm absol. Äther und 0.3 ccm Pyridin<sup>28)</sup> versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man nach 7-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur (es kristallisierte kein Osmiumsäure-Pyridin-Addukt<sup>28)</sup> aus) in eine siedende Suspension von 500 mg *Lithiumaluminiumhydrid* in Äther eintropfen und erhitze 1 Stde. zum Sieden. Überschüss. Lithiumaluminiumhydrid wurde darauf mit Essigester zersetzt. Das Gemisch wurde nach Zugabe von Wasser und Ansäuern filtriert und das Filtrat mehrfach ausgeäthert. Der nach Waschen und Trocknen der äther. Lösung und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand (140 mg) wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt. III) chromatographiert. Mit Chloroform/Methanol-Gemischen wurden 75 mg eines dünn-schichtchromatographisch nicht ganz einheitlichen öligen Produktes eluiert. 15 mg davon wurden präparativ dünn-schichtchromatographiert und ergaben 10 mg des nach dem Dünn-schichtchromatogramm einheitlichen Diols (X), das jedoch nicht kristallisierte; Dünn-schichtchromatographie:  $R_F = 0.64$  (in Chloroform/Methanol (10 : 1)).

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 212.5 (21800); 226 (13600); 256.5 (70200); (272) (15400); 281 (11100); 292 (9850); 303 (12200); 335 (265) und 352  $m\mu$  (89).

IR-Spektrum (in flüssiger Form):  $\nu_{O-H} = 3390/cm$  (2.95  $\mu$ ),  $\nu_{C-O} = 1087/cm$  (9.2  $\mu$ ).

*Acetylierung:* Die Hauptmenge (44 mg) des nicht ganz reinen Diols wurde in 3 ccm Pyridin gelöst und nach Zugabe von 1.5 ccm *Acetanhydrid* 14 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert, die äther. Lösung neutral gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand (50 mg) wurde an Kieselgel chromatographiert. Nach Elution mit Chloroform wurden 5 kristallisierende Fraktionen (25.7 mg) erhalten. Daraus wurde durch Umlösen aus Methanol *cis-1'-2'-Dihydroxy-5.3'-dimethyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren-diacetat* in farblosen Würfeln erhalten, das bei schnellem Erhitzen bei 130°, bei langsamem Erhitzen nach Sintern bei 152° schmolz; Dünn-schichtchromatographie:  $R_F = 0.6$  (in Chloroform).

$C_{25}H_{26}O_4$  (390.5) Ber. C 76.90 H 6.71 Gef. C 76.86 H 6.64

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 212.5 (24000); 226 (16000); 257 (75000); 281 (11700); 292.5 (11800); 304 (14500); 331 (440) und 352  $m\mu$  (290).

IR-Spektrum (fest in KBr): (keine  $\nu_{OH}$ -Bande!);  $\nu_{C-O} = 1751/cm$  (5.71  $\mu$ );  $\nu_{C-O} = 1240$ ; 1041/cm (8.06, 9.61  $\mu$ ).

*Chloranil-Dehydrierung von  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) in *p*-Xylol:* 2.84 g  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (V) wurden mit 20 g Chloranil in 120 ccm *p*-Xylol 60 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das *p*-Xylol wurde dann am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Cyclohexan ausgekocht, die Lösungen filtriert und eingengt und der Rückstand an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt. III) chromatographiert. Mit Cyclohexan und Cyclohexan/Benzol-Gemischen wurden 12 Fraktionen (672 mg) eluiert.

Die Fraktt. 1–5 (167 mg) waren farblos und teilweise krist. Sie enthielten nach dem Dünn-schichtchromatogramm hauptsächlich 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen (s. o.).

Die Fraktt. 6–8 (160 mg) waren gelb und ölig. Sie enthielten neben wenig 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen nach dem Dünn-schichtchromatogramm hauptsächlich 2 Substanzen, die durch Chromatographieren an Kieselgel getrennt wurden: Mit Cyclohexan wurden 18 (') Fraktionen eluiert.

Die Fraktt. 1'–5' enthielten nach dem Dünn-schichtchromatogramm 18 mg 3-Chlor- $\Delta^5$ -pregnen.

Die Fraktt. 6'–9' (33 mg) waren nach dem Dünn-schichtchromatogramm einheitlich, aber ölig (Verbindung vom  $\Delta^{1.3.5(10).6.8.11.14}$ -Heptaen-Typ; vgl. Fußnote<sup>22)</sup>). Dünn-schichtchromatographie:  $R_F$  0.37 (in Benzin).

<sup>28)</sup> R. CRIGEE, B. MARCHAND und H. WANNIVUS, Liebigs Ann. Chem. 550, 99 [1942].

UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  für Mol.-Gew. 274) 235 (26200); (248) (28000); 256 (34600); 264 (31400); 282.5 (13900); 293.5 (12600); 306 (11230); 321.5 (3180); (345) (1160) und (356)  $m\mu$  (808).

IR-Spektrum (in flüssiger Form):  $\gamma_{\text{CH}}$  = 8163; 7435/cm (12.25; 13,45  $\mu$ ).

Die Frakt. 10'–11' (23.5 mg) waren nach dem Dünnschichtchromatogramm ein Gemisch.

Die Frakt. 12'–16' waren einheitlich und kristallisierten (50 mg). Sie ergaben nach Umlösen aus Äthanol 30 mg farbl. Nadeln vom Schmp. 111° (s. u.).

Die Frakt. 9–11 (150 mg) waren rot gefärbt und kristallin. Sie wurden zusammen mit Kristallisationsmutterlaugen (12'–16') an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt. III) chromatographiert. Mit Benzin/Benzol (1 : 1) wurden 140 mg eines schwach gefärbten Öles eluiert, das sich in Äthanol nur teilweise löste.

Der schwerlösliche Anteil kristallisierte und ergab nach Umlösen aus Benzol *Tetrachlorhydrochinon-di-p-xylyläther* in farbl. Nadeln vom Schmp. 202°. Dünnschichtchromatographie:  $R_F$  = 0.73 (in Chloroform).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_2$  (457.2) Ber. C 57.79 H 3.97 Cl 31.24 Gef. C 57.98 H 3.86 Cl 31.78

UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 211 (77000); (263) (1300); (268) (870); 272.5 (825); (286) (1080) und 295  $m\mu$  (1300).

*3'-Methyl-|5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VI/VII)*: Der Rückstand des in Äthanol löslichen Anteils wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Cyclohexan wurden 2 Fraktionen erhalten, von denen die erste (50 mg) ölig, die zweite (22 mg) kristallisiert war. Letztere ergab nach zweimaligem Umlösen aus Methanol farbl. Nadeln vom Schmp. 111.5°. Die ölige Fraktion wurde rechromatographiert und lieferte weitere 20.3 mg der Verbindung (einheitlich im Dünnschichtchromatogramm). Das Kristallisat ist ein Gemisch von 3'-Methyl- und 5.3'-Dimethyl-3'-äthyl- $\Delta^1$ -1.2-cyclopentadieno-phenanthren (VI bzw. VII);  $[\alpha]_D^{25}$ : –51.3° (Äthanol). Dünnschichtchromatographie:  $R_F$  = 0.37 (in Benzin).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}$  (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02

Gef. C 92.66 H 7.27

UV-Spektrum in Äthanol (Abbild. 1):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 221 (53600); 242 (29500); 264 (44000); 295 (11000); 307 (15880); 320 (15650); 345.5 (945) und 362  $m\mu$  (600). UV-Spektrum in konz. Schwefelsäure s. Abbild. 5.

IR-Spektrum (fest in KBr): s. Abbild. 3 C.

*Hydrierung des Chloranil-Dehydrierungsproduktes von  $\Delta^5$ -Pregnenol-(3 $\beta$ ) (Xylol-Ansatz)*: 43.6 mg des Chloranil-Dehydrierungsproduktes vom Schmp. 111.5° wurden, in 10 ccm Äthanol gelöst, mit 30 mg vorhydriertem PdO hydriert. Die Reaktion wurde nach Aufnahme von 4.9 ccm Wasserstoff (ber. 4.0 ccm) abgebrochen.

*3'-Methyl-|5.3'-Dimethyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VIII bzw. IX)*: Die filtrierte und eingeeignete Lösung ergab wenig farbl. Nadeln vom Schmp. 63°. Vom Filtrat wurde das Äthanol abgedampft. Beim Lösen des Rückstandes in Methanol blieb ein gelber Öltropfen ungelöst, von dem dekantiert wurde. Aus der farbl. Lösung kristallisierten 4 mg farbl. Nadeln vom Schmp. 62–63°;  $[\alpha]_D^{25}$ : –43° (Äthanol); Gemisch von viel 5.3'-Dimethyl- (IX) und wenig 3'-Methyl-3'-äthyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VIII).

UV-Spektrum in Äthanol (s. Abbild. 2):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 214.5 (29400), 257 (63500), 280 (14000), 292.5 (10500), 305 (11950), 320 (2180), 335 (650), 344 (350) und 352  $m\mu$  (495).

IR-Spektrum (fest in KBr): s. Abbild. 4 C.

Das Präparat gab mit dem oben beschriebenen Gemisch von VIII und IX vom gleichen Schmp. im Misch-Schmp.-Versuch eine Depression von 6°. Aus den Mutterlaugen konnten bei weiteren Trennungsversuchen stets nur ölige oder kristallisierte Gemische von VIII und IX in wechselnden Verhältnissen erhalten werden.

## HORST BÖHME und FRITZ SOLDAN

### Über Derivate des Triamino-methans

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 16. Mai 1961)

1.1.1-Tripiperidino-äthan (entspr. I) ist von J. BUSS und A. KEKULÉ<sup>1)</sup> sowie von H. M. BARNES, D. KUNDIGER und S. M. McELVAIN<sup>2)</sup> beschrieben worden, doch haben wahrscheinlich die ersten Autoren 1.2-Dipiperidino-äthan (entspr. II) und die zweiten 1.1-Dipiperidino-äthen (entspr. IV) für dieses angesehen. — Formamidiiniumsalze (VII, XVI, XIX) oder *N,N*-Dimethyl-dichlorformamid (XII) reagieren mit sekundären Aminen oder ihren Alkalisalzen nicht unter Bildung von Triamino-methan-Derivaten; es treten Ausweichreaktionen ein, die aufgeklärt werden konnten. — Den Übergang zu den bereits bekannten Triamido-methanen (V, VI) bildende Amino-diimido-methane (XIV, XV) wurden erstmals dargestellt.

Im Gegensatz zu Orthocarbonsäureestern und Trithio-orthocarbonsäureestern sind deren Stickstoffanaloge nur vereinzelt erwähnt. Angaben fanden wir über 1.1.1-Tripiperidino-äthan (entspr. I), das J. BUSS und A. KEKULÉ<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Methylchloroform und Piperidin gewonnen haben wollen und später H. M. BARNES, D. KUNDIGER und S. M. McELVAIN<sup>2)</sup> durch Umsetzung von Keten-diäthylacetal mit Piperidin. Da derartige Triamino-methan-Derivate in Analogie zu den Aminen<sup>3)</sup> manch interessante Reaktion erwarten ließen, bemühten wir uns um ihre Darstellung.

Methylchloroform<sup>4)</sup>, nach R. W. CROWE und C. P. SMYTH<sup>5)</sup> gereinigt und über eine Ringspaltkolonne<sup>6)</sup> fraktioniert, wurde mit Piperidin<sup>7)</sup>, das ebenso sorgfältig gereinigt war, durch 5stdg. Kochen unter Rückfluß umgesetzt. Beim Fraktionieren des Filtrats ging zunächst Methylchloroform, sodann Piperidin über und danach wenig eines Öls, dessen Siedepunkt den Angaben von BUSS und KEKULÉ<sup>1)</sup> entsprach. Dessen Hydrochlorid erwies sich nach Analyse, Molekulargewicht, Siedepunkt und IR-Spektrum

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3247 [1887].

2) J. Amer. chem. Soc. 62, 1281 [1940].

3) H. BÖHME und K. HARTKE, Chem. Ber. 93, 1305 [1960].

4) Präparat 1.1.1-Trichlor-äthan pract. der FLUKA AG, Buchs.

5) J. Amer. chem. Soc. 72, 4009 [1950].

6) E. JANTZEN und O. WIECKHORST, Chemie-Ing.-Techn. 26, 392 [1954].

7) Präparat Piperidin reinst der E. MERCK AG, Darmstadt.