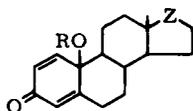


## ERICH HECKER

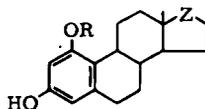
Zur Chemie der *p*-Chinole, IX<sup>1)</sup>**Umlagerung von Abkömmlingen des Östra-*p*-chinols-(10β) in Trifluoracethanhydrid, ein Beitrag zum Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung von *p*-Chinolen \*)**Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München  
(Eingegangen am 21. Dezember 1963)

Die Umlagerung der Abkömmlinge des Östra-*p*-chinols-(10β) in Trifluoracethanhydrid folgt den früher gefundenen Regeln, wonach *p*-Chinolester zu Resorcinderivaten, *p*-Chinole und ihre Äther zu Hydrochinonderivaten umlagern. Durch die Bildung der beiden möglichen Monomethyläther des 1,4-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienons-(17) bzw. -ol-(17β)-acetats wird das Auftreten der für die Dienon-Phenol-Umlagerung bicyclischer Derivate des 1,1-Dialkyl-cyclohexadienons-(4) nachgewiesenen spiranartigen Zwischenstufe auch für die Umlagerung von *p*-Chinolen bewiesen.

Die Dienon-Phenol-Umlagerung in Trifluoracethanhydrid läuft unter besonders milden Bedingungen ab<sup>1)</sup>. *p*-Chinolester werden unter 1,2-Verschiebung der *p*-ständigen Sauerstofffunktion über einen cyclischen Übergangszustand mit Beteiligung des Estercarbonyls in rascher Reaktion quantitativ zu Resorcinderivaten umgelagert. Bei *p*-Chinolen und ihren Äthern tritt in langsamerer Reaktion hauptsächlich 1,2-Verschiebung der *p*-ständigen Alkylgruppe ein, wobei Hydrochinonderivate entstehen. Im



Ia-c

a: Z = CO ; R = COCH<sub>3</sub>b: Z = C<sup>H</sup><sub>OH</sub> ; R = COCH<sub>3</sub>c: Z = C<sup>H</sup><sub>OCOCH<sub>3</sub></sub> ; R = COCH<sub>3</sub>

IIa-g

a: Z = CO ; R = COCH<sub>3</sub>

b: Z = CO ; R = H

c: Z = C<sup>H</sup><sub>OCOCF<sub>3</sub></sub> ; R = COCH<sub>3</sub>d: Z = C<sup>H</sup><sub>OCOCH<sub>3</sub></sub> ; R = COCH<sub>3</sub>e: Z = C<sup>H</sup><sub>OH</sub> ; R = Hf: Z = CO ; R = CH<sub>3</sub>g: Z = C<sup>H</sup><sub>OCOCH<sub>3</sub></sub> ; R = CH<sub>3</sub>

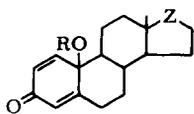
\*) Vgl. auch vorläufige Mitteil.: E. HECKER, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1021.

1) VIII. Mitteil.: E. HECKER und E. MEYER, Chem. Ber. 97, 1926 [1964], vorstehend.

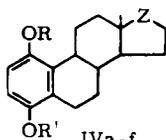
folgenden wird die Umlagerung von Derivaten des 17-Oxo- und 17 $\beta$ -Hydroxy-östra-*p*-chinols-(10 $\beta$ ) in Trifluoracetanhydrid beschrieben, deren Produkten hinsichtlich des Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung theoretisches Interesse zukommt. Außerdem sind diese Umlagerungsprodukte als mögliche Metaboliten der in enzymatischen Ansätzen nachgewiesenen Östra-*p*-chinole-(10 $\beta$ )<sup>2,3</sup> von hohem biochemischem Interesse.

Läßt man eine Lösung des 17-Oxo-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-acetats (Ia)<sup>4,5</sup> in Trifluoracetanhydrid 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, so wird nach Hydrolyse mit Dioxan/Wasser das 3-Hydroxy-1-acetoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17) (IIa) in 70-proz. Ausbeute erhalten. Verseifung von IIa mit Alkali unter verhältnismäßig energischen Bedingungen führt zu IIb. In analoger Reaktion entsteht IIc aus dem 17 $\beta$ -Hydroxy-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-acetat (Ib); bei kurzzeitiger Einwirkung von Dioxan/Wasser wird nur der Trifluoressigsäurerest an der phenolischen Hydroxylgruppe abgespalten. Das Ib entsprechende 17 $\beta$ -Acetat Ic, zugänglich durch Bleitetraacetatoxydation von Östradiol-(17 $\beta$ )-acetat<sup>6</sup>, wird ebenfalls in guten Ausbeuten zu II d umgelagert, das sich, am besten mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther, zum schwerlöslichen 1.3-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ ) (IIe) spalten läßt. Die Umlagerungsprodukte II b und II e reduzieren Folin's Reagenz erst nach Alkalisieren mit Ammoniak, wie für Resorcinderivate zu erwarten ist<sup>1,6</sup>. Dementsprechend zeigen die IR-Spektren dieser Phenole im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen zwei mittelstarke Banden (vgl. Tab. 1).

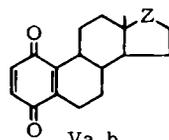
Von den *ar*-1.3-Dihydroxy-östratrienen ist bisher lediglich IIa durch Umlagerung von Ia mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Methanol in unbefriedigenden Ausbeuten erhalten und zum entsprechenden Phenol II b verseift worden<sup>4</sup>.



IIIa-e



IVa-f



Va, b

a: Z = CO ; R = H

a: Z = CO ; R = R' = H

a: Z = CO

b: Z = CO ; R = CH<sub>3</sub>b: Z = CO ; R = H; R' = CH<sub>3</sub>b: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OC(=O)CH<sub>3</sub>c: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OH ; R = Hc: Z = CO ; R = CH<sub>3</sub>; R' = Hd: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OC(=O)CH<sub>3</sub> ; R = Hd: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OH ; R = R' = He: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OC(=O)CH<sub>3</sub> ; R = CH<sub>3</sub>e: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OC(=O)CH<sub>3</sub> ; R = H; R' = CH<sub>3</sub>f: Z = C<sup>H</sup><sub>2</sub>OC(=O)CH<sub>3</sub> ; R = CH<sub>3</sub>; R' = H

<sup>2</sup>) E. HECKER und S. M. A. D. ZAYED, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **325**, 209 [1961], sowie E. HECKER und S. M. A. D. ZAYED, Biochem. Biophys. Acta [Amsterdam] **50**, 607 [1961].

<sup>3</sup>) E. HECKER und F. MARKS, Naturwissenschaften **50**, 304 [1963]; vgl. Angew. Chem. **76**, 104 [1964].

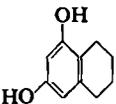
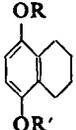
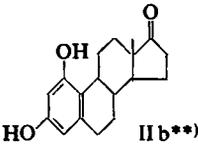
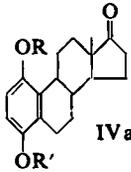
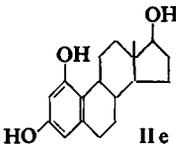
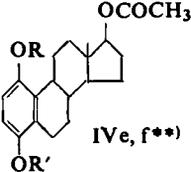
<sup>4</sup>) A. M. GOLD und E. SCHWENK, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5683 [1958].

<sup>5</sup>) E. HECKER, Naturwissenschaften **46**, 514 [1959].

<sup>6</sup>) E. HECKER, Chemiker-Ztg. **82**, 588 [1958] sowie Chem. Ber. **92**, 1386 [1959].

Löst man 17-Oxo-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ ) (IIIa) in Trifluoracetanhydrid bei Raumtemperatur, so wird nach Hydrolyse mit Dioxan/Wasser ein Umlagerungsprodukt erhalten, das Folins Reagenz ohne Alkalisierung reduziert und sich mit Natriumperjodat<sup>1)</sup> zum  $\Delta^{2.5(10)}$ -Östradien-trion-(1.4.17) (Va)<sup>4)</sup> oxydieren läßt. Das Produkt der Umlagerung ist daher als 1.4-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17) (IVa) anzusprechen, das bisher nur auf indirektem Wege über das Chinon Va erhalten wurde<sup>4)</sup>. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen drei Banden unterschiedlicher Intensität bei 803, 776 und 738/cm (vgl. Tab. 1).

Tab. 1.  $\gamma$ -Schwingungen einiger Dihydroxyverbindungen vom Resorcin- und Hydrochinontyp, gemessen in KBr

Resorcintyp	cm <sup>-1</sup>	Hydrochinontyp	R = R' = H cm <sup>-1</sup>	R = H R' = CH <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup>	R = CH <sub>3</sub> R' = H cm <sup>-1</sup>
 *)	832 809	 *)	848 806 739	840 809, 797 725	— — —
 II b **)	864 847	 IV a-c	808 776 738	802 768 727	806 763 727
 II e	861 838	 IV e, f **)	— — —	796 772 725	801 761 725

<sup>\*)</sup> Nach I. c. 1). <sup>\*\*)</sup> NMR-Messungen an II b, IV e und IV f bestätigen die in Tab. 1 auf Grund der  $\gamma$ -Schwingungen getroffenen Zuordnungen zum Resorcin- bzw. Hydrochinontyp.

Bei Einwirkung von Trifluoracetanhydrid auf den rohen, nicht kristallisierenden *p*-Chinoläther III b<sup>7)</sup> werden im wesentlichen zwei isomere Monomethyläther, Schmp. 233—234° und 204—205°, erhalten, die beide Folins Reagenz ohne Alkalisierung reduzieren. Beide Äther lassen sich mit Natriumperjodat zu demselben  $\Delta^{2.5(10)}$ -Östradien-trion-(1.4.17) (Va) oxydieren, das auch aus IV a erhalten wurde. Die IR-Spektren der beiden Monomethyläther zeigen im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen ebenso wie IV a drei Banden um 800, 770 und 730/cm (vgl. Tab. 1). Danach muß es sich um die beiden möglichen Monomethyläther von IV a handeln. Die zur vollständigen Charakterisierung erforderliche Lokalisierung der Hydroxylgruppe ergibt sich aus dem papier- und dünnschichtchromatographischen Verhalten der beiden Äther sowie aus dem Vergleich ihrer IR-Spektren im Bereich der OH-Valenzschwingung (vgl. Tab. 2). Danach

<sup>7)</sup> E. HECKER und R. LATTRELL, Liebigs Ann. Chem. 662, 48 [1963].

kommt dem höher schmelzenden Methyläther die Struktur des 1-Hydroxy-4-methoxy-(IVb), dem niedriger schmelzenden diejenige des 4-Hydroxy-1-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienons-(17) (IVc) zu.

Wie man Tab. 2 entnehmen kann, wandert der höher schmelzende Methyläther IVb sowohl im Papierchromatogramm als auch im Dünnschichtchromatogramm schneller als das niedriger schmelzende Isomere IVc. Dieses Verhalten der beiden Methyläther entspricht völlig dem der beiden früher beschriebenen<sup>1)</sup> Monomethyläther des Toluhydrochinons (vgl. Tab. 2). Die größere Wanderungsgeschwindigkeit des höher schmelzenden Isomeren bedeutet geringere Solvatisierungstendenz bei der multiplikativen Verteilung (Papier) bzw. geringere Adsorptionsfähigkeit (Dünnschicht) der freien Hydroxylgruppe dieses Isomeren. Dies ist dann zu erwarten, wenn die Hydroxylgruppe beim Toluhydrochinon in 2- bzw. beim Steroid in 1-Stellung steht, weil diese Position durch Wasserstoffatome der Methylgruppe bzw. an C-Atom 11 sterisch behindert ist. In Übereinstimmung damit zeigt das IR-Spektrum des schneller wandernden Isomeren im Bereich der OH-Valenzschwingung keine Assoziationsbande, während sie beim langsamer wandernden Isomeren — bei Messung in vergleichbarer Konzentration — auftritt (Tab. 2).

Tab. 2. Vergleich des papier- und dünn-schicht-chromatographischen Verhaltens sowie der IR-Absorption im Bereich der OH-Valenzschwingung einiger Monomethyläther von Hydrochinonabkömmlingen

Hydrochinonderivat (Ausb.)	Schmp. °C	$R_F$ -Werte papier- dünn-schicht- chrom.*) chrom.**)		$\nu_{OH}$ in $CCl_4$ frei $cm^{-1}$	asso. $cm^{-1}$
2-Hydroxy-5-methoxy-toluol***)	72	0.35	0.32	—	—
2-Methoxy-5-hydroxy-toluol***)	46—47	0.33	0.19	—	—
IVb	233—234	0.24	0.26	3610	—
IVc	204—205	0.15	0.10	3597	3390
II f (Struktur noch unsicher)	247—249	Start	Start	—	—
IVe (15% d. Th.)	195—196	0.80	0.49	3623	—
IVf (51% d. Th.)	185—186	0.63	0.27	3623	3448
IIg (9% d. Th., Struktur noch unsicher)	183—184	0.53	0.12	—	—

\*) System B<sup>6</sup>, stationäre Phase: Äthanol/Wasser, mobile Phase: Cyclohexan/Isocctan.

\*\*\*) Aluminiumoxyd G, Laufmittel Benzol/Essigester (20 : 1).

\*\*\*\*) Vgl. I. c. 1).

Neben den beiden Monomethyläthern IVb und IVc kann eine Spur eines dritten Umlagerungsproduktes, Schmp. 247—249°, gefärbt werden, das Folins Reagenz erst nach Alkalisieren anfärbt, und einen noch kleineren  $R_F$ -Wert in Papier- und Dünnschichtchromatogramm besitzt als IVc. Möglicherweise handelt es sich um das 3-Hydroxy-1-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17) (II f). Dafür spricht neben dem  $R_F$ -Wert auch das IR-Spektrum der Verbindung, das im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen keine intensive Bande aufweist.

Das als Umlagerungsprodukt von IIIc zu erwartende 1.4-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ ) (IVd) läßt sich papierchromatographisch neben einer Substanz mit viel größerem  $R_F$ -Wert nachweisen. Wahrscheinlich tritt auch hier außer der Umlagerung z. T. Trifluoracetylierung in 17-Stellung ein. Ein einheitlicheres Umlagerungsprodukt wird aus dem 17 $\beta$ -Acetat III d erhalten. Es kann mit Natriumperjodat zu dem bisher

unbekannten Vb oxydiert und damit als 17 $\beta$ -Acetat des 1.4-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienols-(17 $\beta$ ) (IVd) ausgewiesen werden.

Die Umlagerung des 17 $\beta$ -Acetoxy-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-methyläthers (IIIe) führt in einer Gesamtausbeute von 75% d. Th. zu drei Verbindungen, die mit den in Tab. 2 wiedergegebenen Schmelzpunkten und Ausbeuten erhalten werden. Die in der größeren Menge gefundenen beiden Äther reduzieren Folins Reagenz bereits ohne Alkalisierung und lassen sich dementsprechend mit Natriumperjodat zu Vb oxydieren. Ihr IR-Spektrum zeigt im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen ein ähnliches Triplett (Tab. 1) wie das Spektrum der beiden Monomethyläther IVb und IVc. Da der höherschmelzende der beiden Monomethyläther in Papier- und Dünnschichtchromatographie schneller läuft (Tab. 2) und im IR-Spektrum keine Assoziationsbande der OH-Valenzschwingung zeigt, sollte ihm die Struktur des 1-Hydroxy-4-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-acetats (IVe) zukommen. Der langsamer wandernde und eine Assoziationsbande aufweisende Äther (Tab. 2) ist als das Isomere IVf anzusprechen.

Die hier im Gegensatz zur Umlagerung von IIIb zu 9% (Tab. 2) faßbare dritte Substanz mit dem kleinsten  $R_F$ -Wert reduziert Folins Reagenz erst nach Alkalisieren, läßt sich mit Natriumperjodat nicht zu einem *p*-Chinon oxydieren und zeigt im Gebiet der  $\gamma$ -Schwingungen zwei mittelstarke Banden (Tab. 1) wie ein Resorcinderivat. Dem entspricht, daß diese Verbindung im Vergleich mit IVf einen kleineren  $R_F$ -Wert zeigt, weil die aromatische Hydroxy-Funktion für Verteilung<sup>8)</sup> und Adsorption weniger sterisch behindert ist. Der dritten Substanz könnte somit die Struktur eines 3-Hydroxy-1-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-acetats (IIg) zukommen.

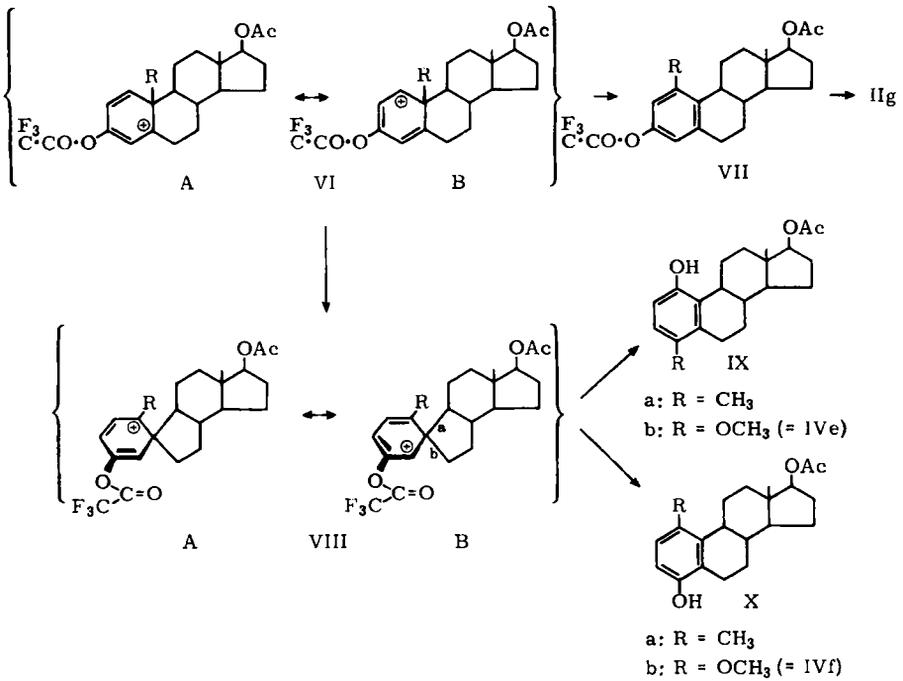
Die Umlagerung der Östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-acetate in Trifluoracetanhydrid führt praktisch quantitativ zu Resorcinabkömmlingen. Dies entspricht den früher an einfacheren *p*-Chinolestern erhobenen Befunden und ist, wie bei diesen, als 1.2-Verschiebung unter Beteiligung des Estercarbonyls zu verstehen<sup>1)</sup>. Wegen der bekannt hohen Veresterungsgeschwindigkeit von Tolu-*p*-chinol<sup>9)</sup> wurde auch das Auftreten von Kresorcin bei der Umlagerung dieses Chinols in Trifluoracetanhydrid über eine primäre Veresterung und anschließende cyclische Wanderung der Acylgruppe interpretiert<sup>1)</sup>. Im Gegensatz dazu könnte eine Bildung kleiner Mengen von Resorcinderivaten aus den Östra-*p*-chinol-methyläthern IIIb und IIIe nur als anionische Wanderung des *O*-Methylrestes gedeutet werden, die (vgl. Formelschema unten) mit kleinerer, aber doch konkurrierender Geschwindigkeit abläuft. Demgegenüber ist die Wanderung des Alkylrestes bevorzugt<sup>1)</sup> und liefert Hydrochinonderivate. Das Auftreten der *beiden* möglichen Monomethyläther vom Hydrochinontyp sowohl beim 17-Oxo- als auch beim 17 $\beta$ -Acetoxy-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-methyläther ist im Hinblick auf den feineren Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung bicyclischer Systeme von besonderem Interesse.

R. B. WOODWARD<sup>10)</sup> hat zur Deutung der Wanderung des höher substituierten Alkylrestes bei bicyclischen Abkömmlingen des 1.1-Dialkyl-cyclohexadienons-(4)

<sup>8)</sup> R. T. ARNOLD und J. RICHTER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3505 [1948].

<sup>9)</sup> E. HECKER und R. LATTRELL, Chem. Ber. **96**, 639 [1963].

<sup>10)</sup> R. B. WOODWARD und T. SINGH, J. Amer. chem. Soc. **72**, 494 [1950].



zwei Möglichkeiten diskutiert. Die eine, die auf eine kationoide Ablösung des höher substituierten Alkylrestes unter Aromatisierung des Ringes A und nachfolgende innermolekulare elektrophile Substitution des aromatischen Ringes in der ursprünglichen 4-Stellung hinausläuft, ist von Woodward selbst auf Grund eigener Befunde als weniger wahrscheinlich angesehen worden<sup>11)</sup> und wurde von S. M. BLOOM<sup>12)</sup> an einem bicyclischen Derivat des 1.1-Dialkyl-cyclohexadienons-(4) ausgeschlossen. Der alternative Mechanismus wird, ausgehend von VI, im Sinne einer doppelten 1.2-Verschiebung des höher substituierten Alkylrestes über ein spiranartiges Zwischenprodukt (VIII A ↔ VIII B) formuliert<sup>10-12)</sup> und kann auf Grund der vorliegenden Befunde auch für die Umlagerung *p*-chinolider Verbindungen als bewiesen angesehen werden. Wandert die Bindung der postulierten Zwischenstufe VIII, die durch eine erste anionische 1.2-Verschiebung an C-5 anteilig geworden ist, an C-4 weiter, so entstehen Umlagerungsprodukte vom Typus IX. In der Tat wurden bisher bei der Umlagerung von bicyclischen Abkömmlingen des 1.1-Dialkyl-cyclohexadienons-(4), auch in Trifluoracetanhydrid<sup>1)</sup>, fast nur *p*-Alkylphenole dieses Typus (z. B. IXa) gefunden (Ausnahmen i. c. 12, 13)). Wird aber ein Spiran als Zwischenprodukt tatsächlich ausgebildet, so werden die beiden Bindungen a und b in VIII gleichwertig, d. h. es sollten sich neben

<sup>11)</sup> R. B. WOODWARD in TODD „Perspectives in Organic Chemistry“, S. 178, Interscience Publ., New York 1956.

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 6280 [1958].

<sup>13)</sup> P. J. KROPP, J. chem. Amer. Soc. **85**, 3280 [1963]; vgl. auch P. J. KROPP, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1671.

Umlagerungsprodukten vom Typus IX grundsätzlich auch solche vom Typus X finden, die bei anionischer Weiterwanderung der Bindung b entstehen. Dies ist bei der Umlagerung von III b und III e der Fall. Bei III e ist das Umlagerungsprodukt IV f vom Typus X mit 51% d. Th. sogar das Hauptprodukt, während IV e vom Typus IX daneben nur mit 15% d. Th. erhalten wird. Damit ist erstmals bewiesen, daß auch die Dienon-Phenol-Umlagerung *p*-chinolider Verbindungen zu Hydrochinonabkömmlingen über ein intermediär gebildetes Spiran abläuft.

Herrn Professor BUTENANDT möchte ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Die SCHERING AG, Berlin, hat für die Untersuchungen dankenswerterweise Östron und Östradiol-(17 $\beta$ ) zur Verfügung gestellt. Fräulein I. POPPE (IR) und Fräulein G. SCHILD (UV) sei für die Messung, Herrn Dr. T. FUNCK für die Diskussion zahlreicher IR-Spektren gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte werden im Röhrchen (bei 17-Oxo-Verbindungen im zugeschmolzenen Röhrchen) bestimmt und nicht korrigiert. Mikroanalysen sind von Dr. A. SCHOELLER, Kronach/Ofr. und von A. BERNHARDT, Mülheim/Ruhr, ausgeführt. Spezif. Drehungen werden im Kreispolarmeter Zeiss-Winkel, wenn nicht anders vermerkt, in 1-proz. Dioxanlösung bestimmt. UV-Spektren sind mit dem Beckman Spektralphotometer DK 2 in Äthanol gemessen. Der Vermerk „i. NaOH“ bedeutet Messung in 0.1 *n* 50-proz. wäbrig-äthanolischer NaOH. IR-Spektren sind, wenn nicht anders vermerkt, in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Modell 21, NMR-Spektren im Varian-Gerät A 60 mit Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als innerem Standard, gemessen.

Unter Petroläther wird im allgemeinen die Fraktion mit Siedebereich 60–70° verstanden. Die Darstellung sämtlicher *p*-chinolider Ausgangsmaterialien ist in früheren Mitteilungen beschrieben. Zur Umlagerung wird, wie früher beschrieben<sup>1)</sup>, in frisch hergestelltem Trifluoracetanhydrid gelöst. Aus Gründen der Löslichkeit muß dabei im allgemeinen ein größeres als das früher angegebene Vol. Trifluoracetanhydrid verwendet werden. Zur Hydrolyse der Phenoltrifluoracetate genügt 4stdg. Einwirkung von Wasser in homogener Dioxanlösung bei Raumtemperatur, wie früher beschrieben<sup>1)</sup>. Die Oxydation mit Natriumperjodat folgt der in l. c.<sup>1)</sup> angegebenen Vorschrift.

*Papierchromatographie:* Es kommen die Systeme A, B und C, wie früher beschrieben<sup>6)</sup>, zur Anwendung. Die Monomethyläther von Hydrochinonabkömmlingen werden, wie diese selbst, beim Besprühen mit Folin's Reagenz allein sichtbar. Die Flecken verstärken sich nach Räuchern mit Ammoniak. Resorcinderivate und deren Monoester geben sich erst nach Räuchern

Tab. 3. Papierchromatographische Charakterisierung der dargestellten Umlagerungsprodukte in verschiedenen Systemen

Umlagerungs- produkt	Systeme			Umlagerungs- produkt	Systeme		
	A	B	C		A	B	C
II b	—	—	0.79	IV a	—	—	0.42
II a	—	Start	Front	IV b	0.57	0.24	—
II f	0.22	Start	—	IV c	0.32	0.15	—
II e	—	Start	0.51	IV d	—	—	0.16
II c	—	0.50	0.90	IV d-17-Acetat	—	0.06	0.84
II g	—	0.53	—	IV e	—	0.80	—
				IV f	—	0.63	—

mit Ammoniak zu erkennen. Die  $R_F$ -Werte der Umlagerungsprodukte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie können je nach Alter des Systems erheblich schwanken, so daß zur Identifizierung stets Referenzsubstanzen mitlaufen müssen (vgl. dazu l. c.<sup>6)</sup>).

**Dünnschichtchromatographie:** Zur Dünnschichtchromatographie wird Aluminiumoxyd G (Merck Nr. 1090) verwendet. Man trocknet die Platten bei 110°. Als Laufmittel dient Benzol/Essigester (20:1). Die Phenole werden durch Besprühen mit Folins Reagenz wie bei der Papierchromatographie nachgewiesen.  $R_F$ -Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben.

#### Umlagerung zu Resorcinabkömmlingen

**3-Hydroxy-1-acetoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17) (IIa):** 1.00 mMol 17-Oxo-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-acetat (Ia) wird in 20 ccm Trifluoracetanhydrid suspendiert und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach 24 Stdn. wird das Anhydrid entfernt und der Rückstand mit Dioxan/Wasser verseift. Nach Umkristallisation aus Glykolmonomethyläther werden 230 mg (70% d. Th.) IIa, Schmp. 258–260°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +236° (0.5-proz. in Dioxan/Chloroform 1:1) erhalten.

$C_{20}H_{24}O_4$  (328.4) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.21 H 7.25

$\lambda_{\max}$  280 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  2000; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  297 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  3330; IR:  $\nu_{OH}$  2.87 (3484),  $\nu_{CO}$  Keton 5.75  $\mu$  (1739/cm).

Das Umlagerungsprodukt läßt sich mit Pyridin/Acetanhydrid in üblicher Weise quantitativ zum Diacetat acetylieren. Aus Methanol Schmp. 184–185°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +208°.

$C_{22}H_{26}O_5$  (370.4) Ber. C 71.33 H 7.08 Gef. C 71.10 H 7.09

$\lambda_{\max}$  266 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  410; IR:  $\nu_{CO}$  Phenolester 5.66 (1767),  $\nu_{CO}$  Keton 5.75  $\mu$  (1739/cm).

**1,3-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17) (IIb):** 0.60 mMol des Monoacetats IIa werden in 4 ccm Dioxan gelöst, mit 1 ccm Wasser und 1 ccm 2*n* NaOH versetzt und 3 Stdn. bei 80° unter Stickstoff gehalten. Man säuert mit Eisessig an und prüft papierchromatographisch (System C), ob die Verseifung quantitativ verlaufen ist. Hält man unter sonst gleichen Bedingungen mit 0.25 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. bei 30–40°, so wird hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial zurückisoliert. Nach Aufarbeitung des Ansatzes mit Äther, Natriumhydrogencarbonat und Wasser wird aus Benzol mit wenig Essigester umkristallisiert. Man erhält 70 mg acetylfreies Produkt, Schmp. 240–243°, das zur Analyse nochmals aus demselben Lösungsmittel sowie aus Methanol umkristallisiert wird.

$C_{18}H_{22}O_3$  (286.4) Ber. C 75.50 H 7.47 Gef. C 75.76 H 7.58

$\lambda_{\max}$  (225), (281), 286 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (9200), (2220), 2260; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  296, (325) m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  3750, (309); IR:  $\nu_{OH}$  3.00 (3333),  $\nu_{CO}$  Keton 5.80  $\mu$  (1724/cm); NMR (i. Hexadeuterodimethylsulfoxyd): 2 Dubletts bei 5.95 und 6.00 ppm. ( $J = 2$  Hz), rel. Intensität jeweils 1.

**3-Hydroxy-1-acetoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-trifluoracetat (IIc):** 0.20 mMol 17 $\beta$ -Hydroxy-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-acetat (Ib) werden in 0.50 ccm Trifluoracetanhydrid gelöst und das Anhydrid nach 24 Stdn. entfernt. Umkristallisieren des Trockenrückstands aus Methanol gibt 45 mg (53% d. Th.) Kristalle, Schmp. 206–208°, die man zur Analyse nochmals aus Methanol mit wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. 214–215°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +98°.

$C_{22}H_{25}F_3O_5$  (426.4) Ber. C 61.96 H 5.90 Gef. C 62.31 H 6.21

$\lambda_{\max}$  280 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  2030; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  297 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  3260; IR:  $\nu_{OH}$  2.95 (3390),  $\nu_{CO}$  Trifluoracetat 5.60 (1786),  $\nu_{CO}$  Phenolester 5.74  $\mu$  (1742/cm).

**3-Hydroxy-1-acetoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-acetat (II $d$ ):** 1.00 mMol 17 $\beta$ -Acetoxy-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ )-acetat (Ic) wird mit 6 ccm Trifluoracetanhydrid so lange gerührt, bis alle Substanz gelöst ist. Nach 48 Stdn. bei Raumtemperatur wird das Anhydrid entfernt und

der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 248 mg (67% d. Th.) Kristalle, Schmp. 209–210°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +122°. Aus den Mutterlaugen läßt sich noch weitere Substanz gewinnen.

$C_{22}H_{28}O_5$  (372.4) Ber. C 70.94 H 7.58 Gef. C 70.95 H 7.58

$\lambda_{\max}$  (280), 283 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (1810), 1815; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  297 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  3080; IR:  $\nu_{OH}$  2.98 (3356),  $\nu_{CO}$  Ester 5.66, 5.78  $\mu$  (1767, 1730/cm).

Das Umlagerungsprodukt wird mit Pyridin/*Acetanhydrid* in üblicher Weise zu einem *Triacetat* acetyliert, das aus Methanol umkristallisiert bei 150–151° schmilzt.

$\lambda_{\max}$  267, (274), (285)m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  517, (474), (245); IR:  $\nu_{CO}$  Phenolester 5.65 (1769),  $\nu_{CO}$  Ester 5.75  $\mu$  (1739/cm).

*1,3-Dihydroxy- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ ) (IIe)*: 248 mg des *Diacetats II d* werden in 100 ccm absol. Äther gelöst und unter Stickstoff tropfenweise zu einer Aufschwemmung von 500 mg *Lithiumaluminiumhydrid* in 50 ccm absol. Äther gegeben. Man erwärmt 1 Stde. rückfließend, versetzt mit 10 ccm Essigester und säuert mit 50 ccm 1*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Nach üblicher Aufarbeitung mit Äther werden 190 mg (98% d. Th.) eines papierchromatographisch (System C) einheitlichen Trockenrückstandes erhalten. Das in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Produkt schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Nitromethan sowie Methanol/Wasser (1:1) bei 272–273°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +190°.

$C_{18}H_{24}O_3$  (288.4) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.78 H 8.31

$\lambda_{\max}$  (282), 287 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (2135), 2200; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  297, (333) m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  3365 (1060); IR:  $\nu_{OH}$  2.81, 3.06  $\mu$  (3559, 3268/cm).

#### Umlagerung zu Hydrochinonabkömmlingen

*1,4-Dihydroxy- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -östratrienon-(17) (IVa)*: 1.00 mMol *III a* löst sich in 4 ccm *Trifluoracetanhydrid*. Man entfernt das Anhydrid nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer und behandelt mit Dioxan/Wasser. Papierchromatographie des Trockenrückstandes (System C) zeigt neben wenig Ausgangsmaterial einen phenolischen Flecken, der bereits ohne Ammoniak erscheint. Nach Umkristallisieren des Trockenrückstandes aus Methanol 82 mg (29% d. Th.), Schmp. 293–295°. Zur Analyse wird aus Methanol mit wenig Eisessig umkristallisiert, Schmp. 292–294°. Die Substanz kristallisiert mit 1 Mol. Methanol und wird vor Analyse und Spektrophotometrie quantitativ getrocknet.  $[\alpha]_D^{25}$ : +312° (mit 1 Mol. Kristallmethanol).

$C_{18}H_{22}O_3$  (286.4) Ber. C 75.50 H 7.74 Gef. C 75.31 H 7.57

$\lambda_{\max}$  (220), 294 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (6500), 3800; i. NaOH veränderliches Spektrum; IR:  $\nu_{OH}$  2.99, 3.10 (3448, 3226),  $\nu_{CO}$  5.80  $\mu$  (1724/cm).

Mit Pyridin/*Acetanhydrid* wird aus *IV a* ein *Diacetat* erhalten, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan und wäßr. Methanol bei 161–162° schmilzt.

$C_{22}H_{26}O_5$  (370.4) Ber. C 71.33 H 7.08 Gef. C 71.07 H 6.90

$\lambda_{\max}$  265, 273 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  368, 310; IR:  $\nu_{CO}$  Phenolester 5.65 (1770),  $\nu_{CO}$  Keton 5.75  $\mu$  (1739/cm).

*$\Delta^{2,5(10)}$ -Östradien-trion-(1.4.17) (Va)*: Mutterlaugen des Umlagerungsproduktes *IV a* werden in üblicher Weise<sup>1)</sup> mit *Natriumperjodat* in Eisessig/Wasser oxydiert. Man erhält nach Chromatographie des Reaktionsproduktes an Aluminiumoxyd (Akt.-St. IV, anionotrop, 2×30 cm) ein *Chinon*, das aus Cyclohexan und Methanol umkristallisiert von 172–173° schmilzt.

$C_{18}H_{20}O_3$  (284.3) Ber. C 76.02 H 7.09 Gef. C 75.95 H 7.06

$\lambda_{\max}$  249, 338 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  15050, 980; IR:  $\nu_{\text{CO}}$  5.77 (1733),  $\nu_{\text{CO}}$  Chinon 6.05 (1653),  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  Chinon 6.28  $\mu$  (1592/cm).

*1-Hydroxy-4-methoxy-(IVb)*, *4-Hydroxy-1-methoxy-(IVc)* und *3-Hydroxy-1-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17)* (II*f*): 4.0 mMol Östron werden in Methanol unter Zusatz von BF<sub>3</sub>-Ätherat mit 4 Äquivv. Bleitetraacetat oxydiert. Der nach der Aufarbeitung erhaltene nicht kristallisierende Trockenrückstand<sup>7)</sup> wird in 4 ccm Trifluoacetanhydrid gelöst und nach 24 Stdn. mit Dioxan/Wasser in üblicher Weise behandelt. Im harzigen Reaktionsprodukt lassen sich 2 phenolische Komponenten nachweisen (System A und B), die mit Folins Reagenz bereits ohne Ammoniak angefärbt werden. Man chromatographiert auf Aluminiumoxyd (Akt.-St. IV, anionotrop, 1.5  $\times$  100 cm) zuerst mit Benzol und ab Fraktion 39 mit Benzol/Chloroform (10:4) und fängt 20-ccm-Fractionen auf. Zunächst wird die Substanz mit  $R_F$  0.57 (System A), dann eine östronhaltige Zwischenfraktion und danach die Substanz mit  $R_F$  0.32 (System A) eluiert.

Man kristallisiert die Substanz  $R_F$  0.57 aus Methanol um, Schmp. 233–234°.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (330.4) Ber. C 75.97 H 8.05 Gef. C 75.89 H 8.02

$\lambda_{\max}$  (220–225), 292 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (7200), 3760; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  242, 306 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  7550, 4050; IR:  $\nu_{\text{OH}}$  3.00 (3333),  $\nu_{\text{CO}}$  Keton 5.82  $\mu$  (1718/cm); in Tetrachlorkohlenstoff (gesätt. Lösung):  $\nu_{\text{OH}}$  frei 2.77 (3610),  $\nu_{\text{CO}}$  Keton 5.73  $\mu$  (1745/cm). Die Daten stehen mit der Konstitution IV*b* im Einklang.

Nach Oxydation von 140 mg Mutterlaugen des Umlagerungsproduktes  $R_F$  0.57 mit Natriumperjodat wird auf Aluminiumoxyd (Akt.-St. IV, anionotrop 2  $\times$  30 cm) mit Benzol chromatographiert. Man erhält 88 mg Chinon, das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und Methanol bei 171–173° schmilzt. Der Misch-Schmp. mit  $\Delta^{2.5(10)}$ -Östradien-trion-(1.4.17) (Va) liegt bei 171–173°. UV- und IR-Spektren der beiden Chinone stimmen überein.

Die Substanz mit  $R_F$  0.32 schmilzt aus Methanol bei 204–205°, Misch-Schmp. mit Substanz  $R_F$  0.57 210–213°.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (300.4) Ber. C 75.97 H 8.05 Gef. C 75.89 H 8.26

$\lambda_{\max}$  (220–225), 292 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (8000), 4050; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  243, 307 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  7100, 4020; IR:  $\nu_{\text{OH}}$  2.98 (3356),  $\nu_{\text{CO}}$  Keton 5.78 (1730); in Tetrachlorkohlenstoff (1.65 mg/ccm):  $\nu_{\text{OH}}$  frei 2.78 (3597),  $\nu_{\text{OH}}$  Brücke 2.95 (3390),  $\nu_{\text{CO}}$  Keton 5.74  $\mu$  (1742/cm). Die Daten sind mit Konstitution IV*c* vereinbar.

Man oxydiert 104 mg Mutterlaugen des Umlagerungsproduktes mit Natriumperjodat und erhält durch Chromatographie wie oben 50 mg Chinon, das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und Methanol bei 171–173° schmilzt. UV- und IR-Spektren stimmen mit denjenigen von Va überein.

Aus den vereinigten Chloroformeluatn der Chromatographien zweier Umlagerungsansätze (ausgehend von je 4 mMol Östron) werden durch Rechromatographie an Aluminiumoxyd mit Benzol und Benzol/Chloroform-Gemischen 23 mg einer farblosen Substanz ( $R_F$  0.22, System A) isoliert, die nach Umkristallisieren aus Methanol 3 mg Kristalle mit Schmp. 247–249° ergaben. Diese Substanz läßt sich auf dem Papierchromatogramm mit Folins Reagenz erst nach Räuchern mit Ammoniak nachweisen.

IR:  $\nu_{\text{OH}}$  2.95 (3390),  $\nu_{\text{CO}}$  Keton 5.76  $\mu$  (1736/cm), keine deutliche Ausprägung von Banden im Bereich der  $\gamma$ -Schwingungen. Diese Daten stehen mit der Struktur der II*f* im Einklang.

*1,4-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )* (IV*d*): 0.10 mMol 17 $\beta$ -Hydroxy-östra-*p*-chinol-(10 $\beta$ ) (III*c*) werden in 0.5 ccm Trifluoacetanhydrid gelöst, nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur zur Trockene gebracht und der Rückstand 24 Stdn. mit Dioxan/Wasser behandelt. Man erhält

im Papierchromatogramm (System C) neben einem UV-absorbierenden Flecken ( $R_F$  0.62) 2 Substanzen ( $R_F$  0.16 und 0.86) die Folins Reagenz ohne Ammoniak reduzieren. Die Intensität des Fleckens mit dem größeren  $R_F$ -Wert nimmt nach längerem Stehenlassen (132 Stdn.) mit Dioxan/Wasser zugunsten der Intensität des Fleckens mit dem kleineren  $R_F$ -Wert ab. Der Trockenrückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

1.4-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-acetat und 17 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^{2.5(10)}$ -östradien-dion-(1.4) (Vb): 0.5 mMol 17 $\beta$ -Acetoxy-östra-p-chinol-(10 $\beta$ ) (III d) werden in 2 ccm Trifluoracetanhydrid gelöst. Nach 24 Stdn. wird das Anhydrid in üblicher Weise entfernt, sodann mit Dioxan/Wasser verseift. Der Trockenrückstand zeigt in System B und C wenig Ausgangsmaterial sowie 2 phenolische Flecken, die bereits ohne Räuchern mit Ammoniak erscheinen. Da der Trockenrückstand nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde mit Natriummeta-perjodat oxydiert. Nach Chromatographie des Reaktionsproduktes über Aluminiumoxyd (anionotrop, Akt.-St. IV,  $2 \times 30$  cm) mit Benzol wird eine gelbe Bande erhalten. Das Chinon schmilzt aus Cyclohexan bei 167–168°.



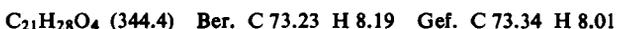
$\lambda_{\max}$  249, (338) m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  12700, (1010); IR:  $\nu_{CO}$  Ester 5.76 (1736),  $\nu_{CO}$  Chinon 6.05 (1653),  $\nu_{C=C}$  Chinon 6.27  $\mu$  (1595/cm).

1-Hydroxy-4-methoxy-(IVe), 4-Hydroxy-1-methoxy-(IVf) und 3-Hydroxy-1-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-acetat (IIg): 2.0 mMol 17 $\beta$ -Acetoxy-östra-p-chinol-(10 $\beta$ )-methyläther (IIIe) werden in 8 ccm Trifluoracetanhydrid gelöst. Nach 24 Stdn. entfernt man das Anhydrid und hydrolysiert 4 Stdn. mit Dioxan/Wasser. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rohe Trockenrückstand läßt sich papierchromatographisch (System B) nicht sauber trennen. Dünnschichtchromatographie im System Benzol/Essigester (20:1) zeigt dagegen 3 Substanzen mit  $R_F$  0.49, 0.27 und 0.12.

Die beiden Substanzen mit den größeren  $R_F$ -Werten werden mit Folins Reagenz allein, die dritte Substanz erst nach Räuchern mit Ammoniak angefärbt. Man chromatographiert das Gemisch auf Aluminiumoxyd (anionotrop, Akt.-St. IV,  $1.5 \times 150$  cm) mit Benzol und fängt folgende Fraktionen (20 ml) auf:

Fraktion Nr.	Substanzmenge, Beschaffenheit	Dünnschichtchromatographie $R_F$ -Wert	Anfärbeverhalten mit Folins Reagenz
1–9	—	—	—
10–14	100 mg, Krist. (15% d. Th.)	0.49	+ ohne NH <sub>3</sub>
15–17	38 mg, Öl	0.49 und 0.27	+ ohne NH <sub>3</sub>
14–47	352 mg, Krist. (51% d. Th.)	0.27	+ ohne NH <sub>3</sub>
48–73	60 mg, Krist. (9% d. Th.)	0.12	+ mit NH <sub>3</sub>

Die Substanz mit  $R_F$  0.49 schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol und Benzol/Cyclohexan (1:1) bei 195–196°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +188°.



$\lambda_{\max}$  (222), 291 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  (7620), 3760; i. NaOH:  $\lambda_{\max}$  243, 305 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  8050, 4370; IR:  $\nu_{OH}$  2.91 (3436),  $\nu_{CO}$  5.86 (1706); in Tetrachlorkohlenstoff (2 mg/ccm):  $\nu_{OH}$  frei 2.76 (3623),  $\nu_{CO}$  5.75  $\mu$  (1739/cm). NMR (i. CDCl<sub>3</sub>): 2 gleichartige arom. Protonen 6.66 ppm, Proton an C-17 Triplett 4.70 ppm ( $J = 7$  Hz), OCH<sub>3</sub> Singulett 3.70 ppm, CH<sub>3</sub>CO Singulett 2.04 ppm, anguläres CH<sub>3</sub> Singulett 0.85 ppm. Die Daten sind mit der Struktur des 1-Hydroxy-4-methoxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienol-(17 $\beta$ )-acetats (IVe) vereinbar.

0.25 mMol des Umlagerungsproduktes *IVe* geben bei Oxydation mit *Natriumperjodat* in Eisessig/Wasser, Chromatographie über Aluminiumoxyd und Umkristallisieren aus Cyclohexan 54 mg (66% d. Th.) eines Chinons, Schmp. 167–168°, dessen spektrale Daten mit denen des *Chinons Vb* übereinstimmen.

Die Substanz mit  $R_F$  0.27 schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol und Cyclohexan/Benzol (1:1) bei 185–186°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +167°. Misch-Schmp. mit dem Umlagerungsprodukt  $R_F$  0.49 159–162°.

$C_{21}H_{28}O_4$  (344.4) Ber. C 73.23 H 8.19 Gef. C 73.36 H 8.02

$\lambda_{max}$  (223), 292 m $\mu$ ,  $\epsilon_{max}$  (6850), 3640; i. NaOH:  $\lambda_{max}$  244, 306 m $\mu$ ,  $\epsilon_{max}$  6500, 3900, IR:  $\nu_{OH}$  2.90 (3448),  $\nu_{CO}$  5.83 (1715); in Tetrachlorkohlenstoff (gesätt. Lösung):  $\nu_{OH}$  frei 2.76 (3623),  $\nu_{OH}$  Brücke 2.90 (3448),  $\nu_{CO}$  5.75  $\mu$  (1739/cm). 2 gleichartige arom. Protonen 6.51 ppm, mit D<sub>2</sub>O austauschbares Proton 5.5 ppm. Singulett, Proton an C-17 4.70 ppm, Triplett ( $J = 7$  Hz), OCH<sub>3</sub> Singulett 3.72 ppm, CH<sub>3</sub>CO Singulett 2.05 ppm, anguläres CH<sub>3</sub> Singulett 0.85 ppm. Die Daten stehen mit der Struktur *IVf* in Einklang.

1.00 mMol *IVf* liefert bei Oxydation mit *Natriumperjodat* und üblicher Chromatographie sowie Umkristallisieren aus Cyclohexan 251 mg (73% d. Th.) Chinon, Schmp. 168–169°, das in allen spektralen Eigenschaften mit dem *Chinon Vb* identisch ist.

Die Substanz mit  $R_F$  0.12 schmilzt aus Cyclohexan/Benzol (1:1) umkristallisiert bei 183–184°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +22°, Misch-Schmp. mit Substanz  $R_F$  0.27 153–156°.  $\lambda_{max}$  216, 226, 283 m $\mu$ ,  $\epsilon_{max}$  7570, 7400, 3100; i. NaOH:  $\lambda_{max}$  240, 300 m $\mu$ ,  $\epsilon_{max}$  11900, 3940; IR:  $\nu_{OH}$  3.01 (3322),  $\nu_{CO}$  5.78 (1730, Schulter),  $\nu_{CO}$  5.86 (1706),  $\gamma_{CH}$  11.46, 11.57 (873, 864/cm). Die Daten lassen die Struktur *IIg* möglich erscheinen.