

Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Die IR.-Absorptionsspektren wurden unter Leitung von Herrn Prof. *Hs. H. Günt-hard* von Herrn *A. Hübscher* aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Die Herstellung des Cyclononins und der beiden stereoisomeren Cyclononene wird beschrieben.

Die stereoisomeren Cyclononene liefern mit Osmium(VIII)-oxyd die entsprechenden stereoisomeren Cyclononandiole-(1,2), welche durch ihre IR.-Absorptionsspektren und verschiedene Derivate charakterisiert wurden. Das trans-Cyclononandiol-(1,2) reagiert rascher mit Blei(IV)-acetat als das cis-Stereoisomere. Ebenso verläuft die Oxydation des trans-Cyclononens mit Benzopersäure schneller als diejenige des cis-Cyclononens.

Mit Perameisensäure geben die einzelnen sterisch einheitlichen Cyclononene durch transanulare Reaktion ein Gemisch der beiden stereoisomeren Cyclononandiole-(1,5). Die Konstitution dieser letzteren bemerkenswerten Reaktionsprodukte wurde durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd zu dem bekannten  $\Delta^{8,9}$ -Hydrindenon-(4) bewiesen.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 60. Über Steroide und Sexualhormone.

190. Mitteilung<sup>1</sup>).

### Über eine Synthese des $\Delta^{8,14;12,13}$ -8,11-Dimethyl-1,7-dioxo-decahydro-phenanthrens

von *A. Eschenmoser*, *J. Schreiber* und *S. A. Julia*.

(26. I. 53.)

Das Problem der Totalsynthese natürlicher, nicht-aromatischer Steroidverbindungen ist in der letzten Zeit durch die Arbeitskreise von *R. B. Woodward*<sup>2</sup>), *R. Robinson*<sup>3</sup>) und *L. H. Sarett*<sup>4</sup>) auf drei verschiedenen Wegen gelöst worden. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiete sind u. a. im Hinblick auf eine Erweiterung der synthetischen

<sup>1</sup>) 189. Mitt. *Helv.* **36**, 299 (1953).

<sup>2</sup>) *R. B. Woodward*, *F. Sondheimer*, *D. Taub*, *K. Heusler* & *W. M. McLamore*, *Am. Soc.* **73**, 2403 (1951); **74**, 4223 (1952).

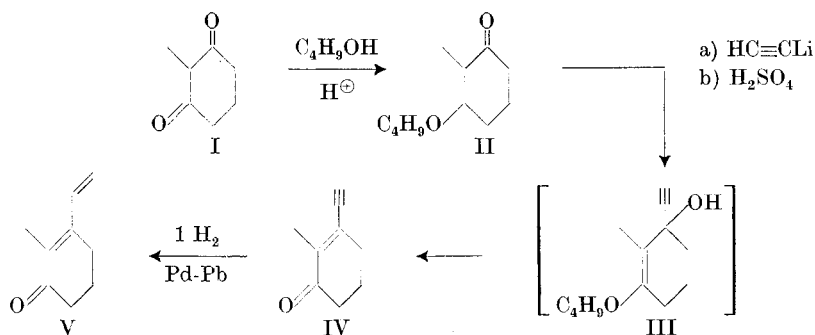
<sup>3</sup>) *H. E. Cardwell*, *J. W. Cornforth*, *S. R. Duff*, *H. Holtermann* & *R. Robinson*, *Chem. & Ind.* **1951**, 389.

<sup>4</sup>) *L. H. Sarett*, *G. E. Arth*, *R. M. Lukes*, *R. E. Beyler*, *G. I. Poos*, *W. F. Johns* & *J. M. Constantin*, *Am. Soc.* **74**, 4974 (1952).

Methoden von Interesse und es ist anzunehmen, dass sich daraus neue präparative Wege zu dieser wichtigen Gruppe von Naturstoffen ergeben werden<sup>1</sup>). In diesem Sinne beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit Versuchen, durch Kondensation von Verbindungen vom Typus des 1-Äthenyl-2-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (V) mit geeigneten Komponenten auf einfachem Wege zu Substanzen zu gelangen, die eventuell als Zwischenprodukte für die Synthese von Verbindungen des Steroidtypus verwendbar sind.

Im folgenden berichten wir über die Herstellung des Dienons V und dessen Überführung in das im Titel genannte Derivat X des Decahydro-phenanthrens.

Ausgehend von 1-Methyl-cyclohexan-dion-(2,6) (I)<sup>2</sup>) gelang uns die Herstellung der Verbindung V in einer Gesamtausbeute von rund 65% auf dem folgenden Wege:



Das Diketon I lieferte bei der säurekatalysierten Verätherung mit Isobutylalkohol den Enoläther II<sup>3</sup>). Daraus erhielten wir bei der Umsetzung mit Lithiumacetylenid in Äther und nachfolgender Behandlung mit wässriger Schwefelsäure in 75–80% Ausbeute das 1-Äthynyl-2-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (IV) (Smp. 41–42°;  $\lambda_{\text{max}}$ : 266 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,22$ ; 2,4-Dinitrophenyl-hydrizon: Smp. 197°)<sup>4</sup>). Bei der ka-

<sup>1</sup>) Vgl. z. B. die Untersuchungen von A. L. Wilds, J. W. Ralls, W. C. Wildman & K. E. McCaleb, Am. Soc. **72**, 5794 (1950) sowie von C. A. Friedmann & R. Robinson, Chem. & Ind. **1951**, 777.

<sup>2</sup>) Wir möchten an dieser Stelle der Ciba Aktiengesellschaft in Basel für die Überlassung grösserer Mengen dieser Verbindung bestens danken.

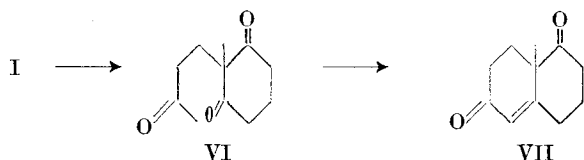
<sup>3</sup>) Bei dieser Verätherung wurden die Reaktionskomponenten in Benzol unter Zusatz von p-Toluolsulfosäure erhitzt und das bei der Reaktion gebildete Wasser mit Hilfe eines Wasserabscheiders kontinuierlich entfernt; vgl. R. L. Frank & H. K. Hall jr., Am. Soc. **72**, 1645 (1950); P. Seifert & H. Schinz, Helv. **34**, 728 (1951). In Übereinstimmung mit den entsprechenden Feststellungen der erstgenannten Autoren gelang die analoge Herstellung des Äthyläthers nur mit geringer Ausbeute.

<sup>4</sup>) Der Übergang II  $\rightarrow$  IV verläuft zweifellos über das Äthynyl-carbinol III, welches durch wässrige Mineralsäure sehr leicht zu IV hydrolysiert wird (vgl. z. B. G. Woods, Am. Soc. **69**, 2549 (1947)). — Die Verbindung IV ist eine leicht kristallisierende, aber relativ unbeständige Substanz. Im Kühlschrank kann sie jedoch längere Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden.

talytischen Hydrierung dieser Verbindung mit dem von *H. Lindlar* beschriebenen Palladium-Blei-Katalysator<sup>1)</sup> in absolutem Hexan erfolgte die Wasserstoffaufnahme sehr rasch. Die Isolierung des Ketons **V** gelang durch Unterbrechung der Reaktion nach Aufnahme eines Mols Wasserstoff ( $C_9H_{12}O$ ; Sdp.<sub>0,7</sub> 76–78°;  $\lambda_{\max.}$ : 275 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,4; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 179°).

In unseren Untersuchungen über die basenkatalysierte Kondensation des 1-Äthenyl-2-methyl-cyclohexen-(1)-ons-(3) mit verschiedenen Verbindungen wählten wir als erste Komponente das 1-Methyl-cyclohexan-dion-(2,6), welches uns bereits als Ausgangsmaterial für die Herstellung von **V** gedient hatte.

Dieses Diketon ist im Zusammenhang mit Versuchen zur Totalsynthese von Steroidverbindungen schon verschiedentlich bearbeitet worden. *P. Wieland & K. Miescher*<sup>2)</sup> beschrieben erstmals u. a. dessen Kondensation mit dem Jodmethylat von 1-Diäthylaminobutanon-(3) zum  $\Delta^{5,10}$ -1,6-dioxo-9-methyl-octalin (**VII**) in Gegenwart von Natriumalkoholat oder Natriumamid.



Sowohl **VII** als auch das als Zwischenprodukt auftretende Triketon **VI**<sup>3)</sup> sind gegenüber starken Basen sehr empfindlich; als Katalysatoren für die Aldolisierung von **VI** zu **VII** sind nach *N. L. Wendler, H. L. Slates & M. Tishler*<sup>4)</sup> Aluminium-tert.-butylat in Methanol, nach *C. A. Friedmann & R. Robinson* (l. c.)<sup>5)</sup> ein Gemisch von Diäthylamin und Pyridin in Benzol geeignet. Schliesslich entsteht das bicyclische Diketon **VII** nach *M. S. Newman*<sup>6)</sup> direkt bei der Kondensation von **I** mit 1-Diäthylamino-butanon-(3) in Gegenwart von Pyridin.

Die gewünschte Kondensation von **V** mit **I** gelang z. B. durch längeres Erhitzen der beiden Komponenten auf 110–130° in einem Gemisch von tert.-Butanol und absolutem Benzol in Gegenwart von Diäthylamin. Neben öligen Reaktionsprodukten konnte dabei in bis zu 42-proz. Ausbeute eine gut kristallisierende, bei 171° schmelzende Verbindung der Bruttoformel  $C_{16}H_{22}O_3$  isoliert werden. In Übereinstimmung mit der Konstitutionsformel **IX** zeigt diese im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 250 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,13) und im IR.-Spektrum treten die Absorptionsbanden der Hydroxylgruppe

<sup>1)</sup> *H. Lindlar*, *Helv.* **35**, 446 (1952).

<sup>2)</sup> *P. Wieland & K. Miescher*, *Helv.* **33**, 2215 (1950).

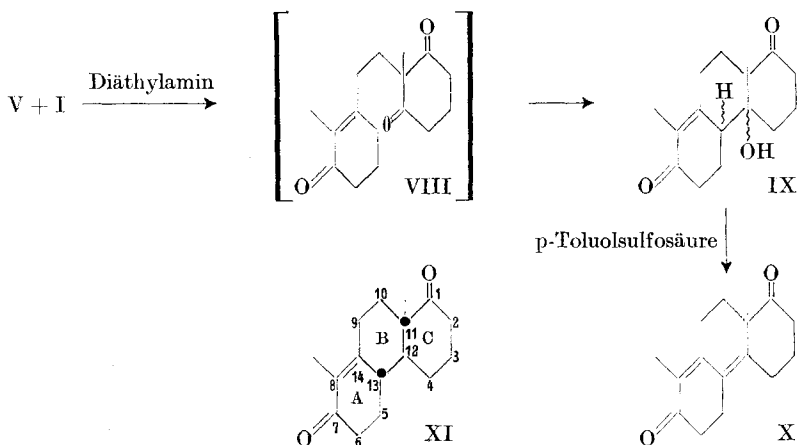
<sup>3)</sup> Dieses Triketon kann nach *N. L. Wendler, H. L. Slates & M. Tishler* (2) auch durch Kondensation von **I** mit Methyl-vinylketon bereitet werden.

<sup>4)</sup> *N. L. Wendler, H. L. Slates & M. Tishler*, *Am. Soc.* **73**, 3816 (1951).

<sup>5)</sup> Wir danken *Sir Robert Robinson* für die freundliche Mitteilung der diesbezüglichen experimentellen Einzelheiten.

<sup>6)</sup> Zitiert in der vorläufigen Mitteilung von *C. A. Friedmann & R. Robinson* (l. c.).

( $3350\text{ cm}^{-1}$ ) und der beiden Carbonylgruppierungen ( $1645, 1699^{-1}$ ) auf. Nach *Zerewitinoff* ist ein aktives Wasserstoffatom nachweisbar<sup>1</sup>).



Auch nach Anwendung höherer Reaktionstemperaturen konnten keinerlei Anhaltspunkte dafür gewonnen werden, dass die Verbindung vom Smp.  $171^{\circ}$  im System Diäthylamin-tert.-Butanol-Benzol unter Verlust von Wasser in das zweifach ungesättigte Diketon X übergeht. Voraussetzung für das Eintreten dieser basenkatalysierten Wasserabspaltung wäre die leichte Enolisierbarkeit der konjugiert ungesättigten Carbonylgruppierung nach C-13. Da insbesondere bei einer trans-Verknüpfung der Ringe B und C die Enolisierung der erwähnten Gruppierung nach C-9 leichter erfolgt als nach C-13<sup>2</sup>), könnte der oben erwähnte Befund als Hinweis auf das Vorliegen der trans-Verbindung gewertet werden. Bei der intramolekularen Aldolisierung des Triketons VIII liegt übrigens eine Gleichgewichtsreaktion vor. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass von den vier möglichen, stereoisomeren Diketocarinolen IX vorwiegend das stabilste Isomere gebildet wird; letzteres dürfte wohl dasjenige mit der anti-trans-Konfiguration sein<sup>3</sup>).

Die Überführung von IX in das Diketon X konnte schliesslich durch Kochen mit p-Toluolsulfosäure in Eisessig erreicht werden<sup>4</sup>). Das Diendion X ( $C_{16}H_{20}O_2$ ) schmilzt bei  $71-72^{\circ}$  und weist im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei  $313\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,24$ ) auf.

<sup>1</sup>) Wurde die Kondensation von V mit I unter analogen Reaktionsbedingungen, jedoch in Gegenwart von Äthanol oder Methanol durchgeführt, so erhielt man nicht die Verbindung IX, sondern flüssige, destillierbare Reaktionsprodukte, deren Analysenwerte auf die Bruttoformeln  $C_{18}H_{28}O_4$  bzw.  $C_{17}H_{26}O_4$  stimmten. Die Entstehung dieser Produkte ist wohl auf Alkoholyse des bei der Kondensation primär entstehenden Triketons VIII zurückzuführen.

<sup>2</sup>) Vgl. auch *R. B. Woodward et al.* (l. c.).

<sup>3</sup>) *D. H. R. Barton*, Exp. **6**, 316 (1950); *W. S. Johnson*, Exp. **7**, 315 (1951).

<sup>4</sup>) Dasselbe Reaktionsprodukt entsteht in allerdings geringerer Menge auch bei gleicher Behandlung des bei der Herstellung von IX anfallenden öligen Anteils.

Die IR.-Absorptionsbanden der beiden Carbonylgruppierungen liegen bei 1650 und 1708  $\text{cm}^{-1}$ .

In der Folge gelang es uns, diese Verbindung mit dem von *P. Wieland, H. Überwasser, G. Anner & K. Miescher*<sup>1)</sup> auf einem anderen Wege hergestellten Diketon XI zu verknüpfen. Über diese Versuche und weitere Umsetzungen mit den Verbindungen IX und X soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner dankt der eine von uns (*S.A.J.*) dem *Centre National de la Recherche Scientifique* in Paris für ein Austausch-Stipendium, das die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichte.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

1-Methyl-2-isobutoxy-cyclohexen-(1)-on-(6) (II). 20 g 1-Methyl-cyclohexan-dion-(2,6) (I) wurden in einem Gemisch von 120  $\text{cm}^3$  Benzol und 30  $\text{cm}^3$  Isobutylalkohol unter Zusatz von 0,5 g p-Toluolsulfosäure 14 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei das bei der Reaktion entstandene Wasser mit Hilfe eines Wasserabscheiders kontinuierlich entfernt wurde. Nach dem Erkalten goss man das Reaktionsgemisch in eine eisgekühlte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Äther. Die ätherische Lösung wurde dann dreimal mit kalter, verd. SodaaLösung und anschliessend mit Wasser gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels lieferte die Destillation des Rückstandes 27,5 g (92%) eines schwach gelblichen Öls vom  $\text{Sdp}_{0,1}$  98—106°. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals destilliert; die dabei erhaltene Mittelfraktion zeigte:  $\text{Sdp}_{0,1}$ : 100°;  $n_D^{20} = 1,5055$ ;  $d_4^{20} = 0,991$ ;  $\lambda_{\text{max.}} = 268 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,25$  (Äthanol).

3,504 mg Substanz gaben 9,300 mg  $\text{CO}_2$  und 3,134 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,41 H 10,01%

1-Äthynyl-2-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (IV). Zu einer Suspension von Lithiumacetylenid in 21 abs. Äther (hergestellt bei  $-70^\circ$  bis  $0^\circ$  aus 22 g Lithium und überschüssigem, acetonefreiem Acetylen in ca. 1 l flüssigem Ammoniak unter nachfolgendem Ersatz des Ammoniaks durch Äther; Reaktionsdauer ca. 30 Std.) wurde bei  $0^\circ$  bis  $10^\circ$  unter energischem Rühren ein Gemisch von 408 g Enoläther II und 300  $\text{cm}^3$  abs. Äther zutropft. Nach Stehenlassen über Nacht kochte man 3 Std. unter Rückfluss, setzte hierauf unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung vorsichtig 500  $\text{cm}^3$  Wasser zu und liess dann bei  $5^\circ$  bis  $15^\circ$  unter inniger Durchmischung der beiden Phasen (Vibromischer) innert einer Std. 1 l eines Gemisches von 1 Vol.-Teil konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 Vol.-Teilen Wasser zutropfen. Nach einer weiteren Std. wurde die wässrige Schicht abgetrennt, mit frischem Äther extrahiert und die ätherischen Lösungen zuerst dreimal mit je 500  $\text{cm}^3$  eisgekühlter, verd. SodaaLösung, dann viermal mit je 500  $\text{cm}^3$  Wasser gewaschen und schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers setzte man dem braunrot gefärbten Rückstand 300  $\text{cm}^3$  Pentan zu und filtrierte die Lösung durch eine Säule von 50 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. II). Bei  $-10^\circ$  kristallisierte das Äthynylketon in gelblich gefärbten Kristallen (240 g, 80%), die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei  $41$ — $42^\circ$  schmolzen. Nach Sublimation einer Probe bei 0,01 mm/40° wurden farblose Kristalle vom gleichen Smp. erhalten, welche sich nach kurzer Zeit wieder gelblich, und beim längeren Aufbewahren bei Zimmertemperatur braunrot färbten<sup>3)</sup>. UV.-Spektrum der subl. Probe:  $\lambda_{\text{max.}} = 266 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,22$  (Äthanol).

<sup>1)</sup> *P. Wieland, H. Überwasser, G. Anner & K. Miescher*, *Helv.* **36**, 376 (1953).

<sup>2)</sup> Die Smp. sind korrigiert und wurden im offenen Röhrchen bestimmt. Die IR.-Spektren wurden mit einem *Baird*-, *Double-beam*-Spektrographen aufgenommen.

<sup>3)</sup> In einem anderen Ansatz wurde das Reaktionsprodukt durch Destillation im Hochvakuum isoliert ( $\text{Sdp}_{0,1} \sim 60^\circ$ ). Wegen der dabei eintretenden partiellen Zersetzung und der spontanen Kristallisation des Ketons IV während der Destillation ist diese Aufarbeitungsmethode für die Isolierung von grösseren Mengen nicht sehr geeignet.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 197° (fünfmal aus Essigester).

3,780 mg Substanz gaben 7,940 mg CO<sub>2</sub> und 1,528 mg H<sub>2</sub>O

3,299 mg Substanz gaben 0,531 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°/725 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 57,32 H 4,49 N 17,83%  
Gef. „ 57,32 „ 4,52 „ 17,71%

Semicarbazon: Smp. > 300° (4mal aus Methanol).

$\lambda_{\max.}$ : 288 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,47 (Äthanol).

3,690 mg Substanz gaben 8,497 mg CO<sub>2</sub> und 2,276 mg H<sub>2</sub>O

2,596 mg Substanz gaben 0,525 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°/710 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 62,80 H 6,85 N 21,98%  
Gef. „ 62,84 „ 6,90 „ 21,86%

1-Äthenyl-2-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (V). 20 g Äthylketon IV wurden in 400 cm<sup>3</sup> abs. Hexan gelöst und nach Filtration der Lösung durch eine Säule von 10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II) in Gegenwart von 5 g Pd-Pb-Katalysator (hergestellt nach H. Lindlar, l. c.) bei Zimmertemperatur hydriert. Nach Aufnahme von 3,3 l Wasserstoff (15 Min.) wurde die Reaktion unterbrochen, die Lösung, welche sich auf ca. 35° erwärmt hatte, abgekühlt und vom Katalysator abfiltriert. Hierauf entfernte man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand im Hochvakuum. Dabei wurden 18,4 g eines schwach gelblichen Öls vom Sdp.<sub>0,7</sub> 76–78° erhalten ( $\lambda_{\max.}$ : 275 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,33).

Unter den angewandten Bedingungen (auch bei Zusatz von geringen Mengen Pyridin) steht die Hydrierung nach Verbrauch eines Mols Wasserstoff nicht still. Dementsprechend wurden in verschiedenen Ansätzen Produkte erhalten, deren UV.-Spektren wohl dieselbe Lage des Absorptionsmaximums, aber etwas verschiedene Extinktionswerte aufwiesen (log  $\epsilon$  4,2–4,4). In einem, dem oben beschriebenen, analog verlaufenen Ansatz wurde ein Teil der erhaltenen Fraktion zur Analyse nochmals destilliert. Die Mittelfraktion zeigte: Sdp.<sub>0,2</sub> 57–58°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5530; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,996;  $\lambda_{\max.}$ : 275 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,46 (Äthanol).

3,550 mg Substanz gaben 10,310 mg CO<sub>2</sub> und 2,859 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,25 H 9,01%

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Smp. 179–181° (fünfmal aus Essigester).

4,474 mg Substanz gaben 9,378 mg CO<sub>2</sub> und 2,050 mg H<sub>2</sub>O

2,900 mg Substanz gaben 0,462 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°/727 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,96 H 5,10 N 17,71%  
Gef. „ 57,20 „ 5,13 „ 17,64%

Semicarbazon: Smp. > 300° (viermal aus Methanol);  $\lambda_{\max.}$ : 296 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,42 (Äthanol).

4,150 mg Substanz gaben 9,439 mg CO<sub>2</sub> und 2,825 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 62,15 H 7,82% Gef. C 62,07 H 7,61%

<sup>18,14</sup> 8,11-Dimethyl-1,7-dioxo-12-oxy-dodecahydro-phenanthren (IX) (Kondensation von V mit I). 17,0 g Keton V, 17,0 g Diketon I (Smp. 207°), 10 g wasserfreies Diäthylamin, 30 cm<sup>3</sup> abs. tert.-Butanol und 25 cm<sup>3</sup> abs. Benzol wurden zusammen in einem geschlossenen Rohr 110 Std. auf 110–130° erhitzt. Nach dem Erkalten entfernte man die leichtflüchtigen Anteile am Wasserstrahlvakuum, nahm den Rückstand in Äther auf und wusch die Lösung zuerst mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, anschliessend mit verd. Salzsäure und schliesslich mit Wasser. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 22,0 g eines teilweise kristallisierten Rückstandes, woraus sich durch Kristallisation aus Äther bei –10° 13,7 g farblose Kristalle vom Smp. 165–168° gewinnen liessen (42%). Das dreimal aus Aceton/Hexan umkristallisierte Produkt schmolz konstant bei 171°; Sublimation im Hochvakuum änderte den Smp. nicht.

UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max.}$ : 250 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,13 (Äthanol).

IR.-Spektrum: vgl. theoretischer Teil.

3,969 mg Substanz gaben 10,689 mg CO<sub>2</sub> und 3,009 mg H<sub>2</sub>O

3,725 mg Substanz gaben 0,389 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> bei 22°/723 mm

C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (IX)	Ber. C 73,25	H 8,45	1 „H“	0,38%
	Gef. „ 73,50	„ 8,48	„	0,41%

In einem anderen Ansatz wurde die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge („ölicher Anteil“) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II—III) chromatographiert. Dabei konnte als einzige kristalline Komponente dieselbe Verbindung vom Smp. 171° abgetrennt werden. Die Analysenwerte der vereinigten, ersten Fraktionen (Sdp.<sub>0,04</sub> 165—175°; λ<sub>max.</sub>: 246 mμ, log ε = 4,1; gef. C 74,48, H 8,31%) deuten auf das Vorliegen von Verbindungen der Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> hin. Unterwarf man die rohe Mutterlauge nochmals den erwähnten Reaktionsbedingungen, so konnten durch direkte Kristallisation weitere Mengen der Verbindung IX isoliert werden. Es ist anzunehmen, dass der „öliche Anteil“ u. a. das bicyclische Triketon VIII enthält.

Δ<sup>8,14;12,13</sup>-8,11-Dimethyl-1,7-dioxo-decahydro-phenanthren (X). 10 g der Verbindung IX (Smp. 171°) wurden mit 2,5 g p-Toluolsulfosäure in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig 2,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend destillierte man das Lösungsmittel im Vakuum ab, nahm den Rückstand in Äther auf und wusch die ätherische Lösung zuerst mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschliessend mit Wasser. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde in einem Gemisch von Benzol und Hexan (1:1) aufgenommen und die Lösung auf eine Säule von 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. III) gegeben. 900 cm<sup>3</sup> des erwähnten Lösungsmittelgemisches eluierten 7,6 g (81%) eines schwach gelblichen Öls, welches nach einiger Zeit völlig durchkristallisierte (Smp. 65 bis 68°). Nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther wurden farblose Kristalle vom Smp. 71—72° erhalten.

UV.-Spektrum: λ<sub>max.</sub>: 313 mμ, log ε = 4,24 (Äthanol).

IR.-Spektrum: vgl. theoretischer Teil.

3,734 mg Substanz gaben 10,950 mg CO<sub>2</sub> und 2,745 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (X)	Ber. C 78,65	H 8,25%	Gef. C 78,57	H 8,23%
----------------------------------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Das Diketon X wurde in wechselnden Mengen (ca. 20—45%) auch nach gleicher Behandlung der bei der Herstellung von IX anfallenden ölichen Anteile erhalten.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Herr A. Hübscher nahm die IR.-Spektren auf; die Interpretation der letzteren verdanken wir Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard.

### Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung des 1-Äthenyl-2-methyl-cyclohexen-(1)-ons-(3) (V) und dessen Kondensation mit 1-Methyl-cyclohexan-dion-(2,6) beschrieben. Letztere führt zu einem Δ<sup>8,14;12,13</sup>-8,11-Dimethyl-1,7-dioxo-12-oxy-dodecahydro-phenanthren (IX), welches bei der säurekatalysierten Wasserabspaltung in Δ<sup>8,14;12,13</sup>-8,11-Dimethyl-1,7-dioxo-decahydro-phenanthren (X) übergeht.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.