

SUMMARY

1. The catalytic condensation of dibromopyromellitic acid dianhydride (I) with liquid ammonia at high temperature yielded 1,4-diamino-pyromellitic acid diimide (III).

2. Alkaline saponification of III and esterification of the resulting product gave tetramethyl diaminopyromellitate (V) and compound IV resp.

3. The structure of compound IV as dimethyl ester of diaminopyromellitic acid monoanhydride is deduced from analytical data, absorption spectra, and from its reaction with diazomethane and aniline resp.

4. The condensation of II with *n*-propylamine or *n*-butylamine gave the blue compounds 1,4-di-propylamino-pyromellitic acid di-propylimide (VIII) and 1,4-di-butylamino-pyromellitic acid di-butylimide (IX) resp.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

308. Photochemische Reaktionen

25. Mitteilung¹⁾

Die UV.-Bestrahlung von O-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron

von E. Altenburger, H. Wehrli und K. Schaffner

(28. IX. 63)

Im Rahmen systematischer Untersuchungen des photochemischen Verhaltens von gekreuzt konjugierten Ring-A-Dienonen der Steroidreihe²⁾ wird in unserem Laboratorium auch der Einfluss von Substituenten am chromophoren System des 1-Dehydrotestosterons überprüft³⁾. Im folgenden berichten wir über die UV.-Bestrahlung von O-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron (**1**), das leicht aus 2-Formyltestosteron durch Dehydrierung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon⁴⁾ und anschließende Acetylierung erhältlich ist. In Dioxanlösung bei Zimmertemperatur erwies sich die Verbindung **1** ($\lambda_{max} = 222, 248 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 8990, 10510$) bei der Einstrahlung von weitgehend monochromatischem Licht der Wellenlänge 2537 Å – im Vergleich zum 2-Methyl-Analogon **12** ($\lambda_{max} = 248 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16900$)⁵⁾ – als bemerkenswert

¹⁾ 24. Mitt.: Helv. 46, 2473 (1963).

²⁾ Vgl. C. GANTER, R. WARSZAWSKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 46, 320 (1963), und frühere Arbeiten.

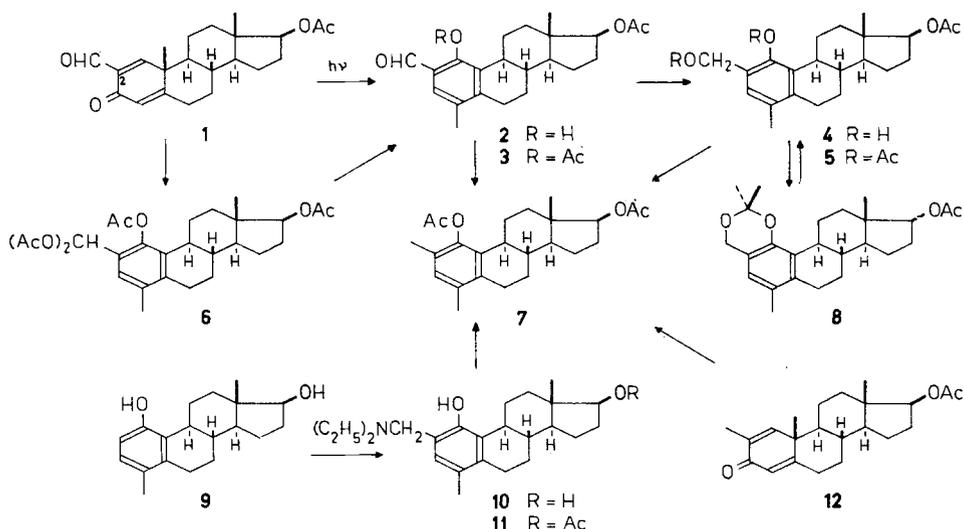
³⁾ a) K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI & O. JEGER, Helv. 43, 236 (1960). – b) Unveröffentlichte Arbeiten von J. BOLLINI, J. FREI, C. GANTER (Diss. ETH, Zürich 1963), D. KÄGI und H. RYF (Diss. ETH, Zürich 1961).

⁴⁾ Über die Methode vgl. J. A. EDWARDS, J. C. ORR & A. BOWERS, J. org. Chemistry 27, 3378 (1962).

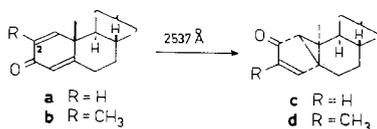
⁵⁾ J. IRIARTE & H. J. RINGOLD, Tetrahedron 3, 28 (1958).

stabil⁶⁾. Wenn hingegen das unfiltrierte Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners verwendet wurde, entstand ein komplexes Gemisch, das nach dreistündiger Bestrahlungsdauer chromatographisch aufgetrennt wurde. Es konnten dabei nebst 27% Ausgangsmaterial (**1**) lediglich 9% eines Photoisomeren **2** in einheitlicher Form gefasst werden. In sehr kleiner Ausbeute (< 0,5%) liess sich ausserdem noch ein zweites Phenol isolieren, welches als das kürzlich beschriebene 2-Methyl-4-hydroxy-17 β -acetoxy- Δ^1 ; **3**; ^{5,10}-östratrien⁷⁾ identifiziert werden konnte.

Die nachfolgend besprochene Beweisführung für die Struktur **2** des neuen Photoisomeren beruht auf dessen chemischen Umwandlungen und der experimentellen Verknüpfung mit der bekannten Verbindung **9**⁸⁾. Auf das Vorliegen eines dialkylierten Methylsalicylaldehyd-Derivates kann zudem auch aus den spektroskopisch erfassbaren Strukturelementen von **2** und seiner Umwandlungsprodukte geschlossen werden (für UV.-, IR.- und NMR.-Daten vgl. exp. Teil).



⁶⁾ Die stabilisierende Wirkung gegenüber Licht der Wellenlänge von 2537 Å durch die zusätzliche Formylgruppe in **1** erhellt sich aus der Tatsache, dass unter den gleichen Reaktionsbedingungen die O-Acetyl-derivate sowohl von 1-Dehydrotestosteron (**a**) wie von 1-Dehydro-2-methyltestosteron (**b**) selektiv und in hoher Ausbeute zu den Primär-Photoprodukten **c**⁷⁾ und **d**^{3b)} isomerisiert werden.



⁷⁾ H. DUTLER, C. GANTER, H. RYF, E. C. UTZINGER, K. WEINBERG, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **45**, 2346 (1962).

⁸⁾ H. H. INHOFFEN & G. ZÜHLSDORFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **74**, 604 (1941); vgl. dazu R. B. WOODWARD, H. H. INHOFFEN, H. O. LARSON & K. H. MENZEL, *ibid.* **86**, 594 (1953), sowie A. S. DREIDING & A. VOLTMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 537 (1954).

Natriumborhydrid-Reduktion von **2** lieferte das Trihydroxy-monoacetat **4**, das als Triacetat **5** charakterisiert wurde. Die 1,3-Stellung der beiden Hydroxylgruppen von **4** konnte durch die glatte Überführung dieses Produktes in ein Acetonid **8** nachgewiesen werden, aus welchem durch säurekatalysierte Hydrolyse wieder das Ausgangsprodukt **4** regeneriert wurde. Die Verbindungen **2** (in Perchlorsäure-Essigsäure) und **5** (in Eisessig) liessen sich bei der Hydrierung mit Palladiumkatalysator zum Dimethyl-diacetat **7** reduzieren, welches aus 1,17 β -Dihydroxy-*A*¹; **3**; **5**, 10-östratrien (**9**) auf eine eindeutige Weise hergestellt werden konnte⁹⁾. So ergab die MANNICH-Kondensation von **9** mit Diäthylamin und Formaldehyd ein amorphes Dihydroxy-amin (**10**). Zu dessen näherer Charakterisierung wurde sein Di-O-acetyl-derivat an Aluminiumoxid partiell zum kristallinen Monoacetylderivat **11** hydrolysiert, von welchem zusätzlich noch das Hydrochlorid bereitete wurde. Bei der reduktiven Entfernung der benzylischen Diäthylamino-Gruppe mittels RANEY-Nickel in siedendem Äthanol und anschliessender Acetylierung entstand schliesslich das Dimethyl-diacetat **7**.

Der Verlauf der lichtinduzierten Dienon-Phenol-Umlagerung **1** \rightarrow **2** entspricht demjenigen der Umlagerung, die auch bei der Behandlung des 2-Formyldienons **1** sowie des 2-Methyl-Analogons **12** mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid bei Zimmertemperatur zu beobachten ist. **1** wurde unter diesen Reaktionsbedingungen glatt in das Diacetyl-acetal **6** umgewandelt, das mit wässriger Essigsäure zum Aldehyd **3** hydrolysiert wurde. Ebenso lieferte **12** erwartungsgemäss das Dimethyl-diacetat **7**.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 2266) zur Verfügung. Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, danken wir für die Überlassung von Testosteron.

Experimenteller Teil

Die Smp. sind nicht korrigiert und wurden in evakuierten Kapillaren im Ölbad bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in CHCl_3 gemessen. Wenn nicht näher beschrieben, wurde wie folgt aufgearbeitet: Aufnahme des Reaktionsgemisches in Äther, Waschen der organischen Phase mit Wasser bis zum Neutralpunkt und Eindampfen der über wasserfreiem Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösung im Rotationsverdampfer.

Die Aufnahme der UV.-Spektren erfolgte in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und die der IR.-Spektren in CHCl_3 . Die NMR.-Spektren wurden in 5–8-proz. CDCl_3 -Lösung bei 60 Megahertz aufgenommen. Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Die Signale werden wie folgt charakterisiert: *s* (Singlett), *d* (Dublett), *t* (Triplett), *q* (Quadruplett), *b* (breites, undeutlich strukturiertes Signal); die anschliessenden Zuordnungen stimmen mit der durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahl überein.

O-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron (**1**). 3 g 2-Formyltestosteron wurden in 100 ml Dioxan mit 3 g Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon und 10 mg *p*-Nitrophenol 4 Std. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde vom gebildeten Hydrochinon abfiltriert und darauf mit Äther verdünnt. Die ätherische Phase wurde nacheinander mit 2N NaOH-Lösung und mit Wasser gewaschen. Das resultierende Rohprodukt wurde in Benzol durch Silicagel filtriert und die Eluate anschliessend in 10 ml Acetanhydrid-Pyridin-(1:1)-Gemisch 2 Std. bei 90° acetyliert. Die Lösung wurde darauf im Vakuum eingedampft und der Rückstand erneut in Benzollösung durch Silicagel filtriert. Man erhielt 1,55 g Kristalle, die nach viermaligem Umlösen aus Methylenchlorid-Methanol bei 210° schmolzen. $[\alpha]_{\text{D}} = -31^\circ$ ($c = 1,39$). IR.: $\nu_{\text{max}} = 1725, 1703, 1665, 1628, 1605, 1250 \text{ cm}^{-1}$.

⁹⁾ Über die Methode vgl. T. L. PATTON, J. org. Chemistry 25, 2148 (1960).

UV.: $\lambda_{max} = 222, 248 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8990, 10510$). NMR.: $\delta = 0,89/s \text{ CH}_3-18; 1,33/s \text{ CH}_3-19; 2,05/s \text{ 17-OCOCH}_3$; ca. $4,55/b \text{ CH-17; 6,13/s CH-4; 7,73/s CH-1; 10,25/s CH-2'}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$ Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 73,83 H 7,65%

UV.-Bestrahlung von *O*-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron (**1**). 1,7 g **1** wurden in 500 ml Dioxan 3 Std. bestrahlt. Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (QUARZLAMPEN GMBH, Hanau), der zentral in einem wassergekühlten Quarzfinger angeordnet war. Das nach dem Eindampfen im Vakuum erhaltene Öl wurde an Silicagel chromatographiert.

Mit Petroläther-Benzol-(1:1) und mit Benzol wurden 152 mg kristallines *1*-Hydroxy-2-formyl-4-methyl-17 β -acetoxy- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**2**) eluiert: Smp. 147° nach viermaligem Umlösen aus Methylenchlorid-Methanol. $[\alpha]_D = +186^\circ$ ($c = 0,46$). IR.: $\nu_{max} = 2730, 1722, 1645, 1625, 1577, 1260 \text{ cm}^{-1}$. UV.: $\lambda_{max} = 223, 277, 350 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18560, 14990, 3920$). NMR.: $\delta = 0,88/s \text{ CH}_3-18; 2,07/s \text{ 17-OCOCH}_3; 2,22/s \text{ CH}_3-4'$; ca. $4,65/b \text{ CH-17; 7,11/s CH-3; 9,72/s CH-2'; 11,56/s 1-OH}$. Zugabe einer Spur CF_3COOH ergab keine Veränderung des Spektrums: Wasserstoffbrücke -CHO...HO-.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$ Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 74,10 H 7,98%

Durch wiederholtes Chromatographieren der späteren amorphen Benzolfractionen an Silicagel konnte in einer Ausbeute von weniger als 0,5% kristallines *2*-Methyl-4-hydroxy-17 β -acetoxy- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien⁷⁾ isoliert werden (identifiziert mittels Misch-Smp., IR. und Dünnschichtchromatogramm).

Mit Benzol-Äther-(19:1) wurden noch 465 mg Ausgangsmaterial (**1**) erhalten.

1,17 β -Diacetoxy-2-formyl-4-methyl- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**3**). 50 mg **2** wurden in 2 ml Acetanhydrid-Pyridin-(1:1) 1 Std. auf 80° erwärmt. Das Gemisch wurde darauf im Vakuum eingedampft. Das krist. Rohprodukt (56 mg) wurde in Benzollösung durch Silicagel filtriert und der Abdampfdruckstand des Filtrats viermal aus Methylenchlorid-Methanol umgelöst: Smp. $151-152^\circ$. $[\alpha]_D = +109^\circ$ ($c = 0,55$). IR.: $\nu_{max} = 2749, 1760, 1722, 1690, 1600, 1570, 1255 \text{ cm}^{-1}$. UV.: $\lambda_{max} = 217, 268 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18670, 10940$). NMR.: $\delta = 0,93/s \text{ CH}_3-18; 2,07/s \text{ 17-OCOCH}_3; 2,28, 2,37/2s \text{ CH}_3-4'$ und 1-OCOCH_3 ; ca. $4,75/b \text{ CH-17; 7,49/s CH-3; 9,80/s CH-2'}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5$ Ber. C 72,33 H 7,59% Gef. C 72,19 H 7,37%

Säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung von *O*-Acetyl-1-dehydro-2-formyl-testosteron (**1**). 100 mg **1** wurden in 1 ml Acetanhydrid gelöst, unter Kühlung mit 1 ml konz. H_2SO_4 in 0,9 ml Acetanhydrid versetzt und die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 98 mg kristallines *1,17* β -Diacetoxy-2-diacetoxymethyl-4-methyl- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**6**) erhalten, welches in Benzollösung durch Silicagel filtriert wurde. Nach viermaliger Kristallisation der Eluate aus Äther-Petroläther, Smp. 196° . $[\alpha]_D = +101^\circ$ ($c = 0,35$). IR.: $\nu_{max} = 1755, 1722, 1609, 1250 \text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,83/s \text{ CH}_3-18; 2,04, 2,11, 2,23, 2,29/4s$ (6+3+3+3 H) 1- und $17\text{-OCOCH}_3, 2'-(\text{OCOCH}_3)_2, \text{CH}_3-4'$; ca. $4,70/b \text{ CH-17; 7,25/s CH-3; 7,81/s CH-2'}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_3$ Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 67,13 H 7,22%

Saure Hydrolyse der Verbindung **6**. 22 mg **6** in 5 ml wässriger 80-proz. Essigsäure wurden mit 1 Tropfen 2N HCl versetzt und $4\frac{1}{2}$ Std. auf 80° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten 15 mg kristallines *1,17* β -Diacetoxy-2-formyl-4-methyl- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**3**), Smp. 150° nach dreimaligem Umlösen aus Äther-Methanol (identifiziert nach Misch-Smp., IR. und Dünnschichtchromatogramm).

1,17 β -Diacetoxy-2-acetoxymethyl-4-methyl- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**5**). 150 mg **2** in 10 ml Methanol wurden unter Kühlung mit 150 mg NaBH_4 in 4 ml Wasser versetzt. Die Lösung wurde 2 Std. bei Zimmertemperatur belassen und dann aufgearbeitet. Das rohe Reduktionsprodukt (147 mg **4**) acetylierte man 2 Std. mit 3 ml Acetanhydrid-Pyridin-(1:1) bei Zimmertemperatur. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand (155 mg) viermal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert: Smp. 109° . $[\alpha]_D = +185^\circ$ ($c = 0,32$). IR.: $\nu_{max} = 1760-1710$ (breit), 1260 cm^{-1} . NMR.: $\delta = 0,84/s \text{ CH}_3-18; 2,03, 2,20, 2,27/3s$ (3+6+3 H) 1-, 2'- und $17\text{-OCOCH}_3, \text{CH}_3-4'$; ca. $4,60/b \text{ CH-17; 4,98/s CH}_2-2'; 7,05/s \text{ CH-3}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$ Ber. C 70,56 H 7,74% Gef. C 70,99 H 8,02%

1,17 β -Diacetoxy-2,4-dimethyl- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**7**). - a) Aus *1,17* β -Diacetoxy-2-acetoxymethyl-4-methyl- $\Delta^1; 3; 5,10$ -östratrien (**5**). 43 mg **5** wurden in 10 ml Eisessig in Gegenwart von 80 mg 5-proz.

Pd-Kohle hydriert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde viermal aus Äther-Methanol umgelöst: Smp. 179–180°; $[\alpha]_D = +154^\circ$ ($c = 0,24$). IR.: $\nu_{max} = 1755\text{--}1720$ (breit), 1255 cm^{-1} . NMR.: $\delta = 0,85/s\text{ CH}_3\text{-18}$; $2,05, 2,17, 2,28/s$ (6 + 3 + 3 H) 1- und 17-OCOCH₃, CH₃-2' und -4'; ca. $4,71/b\text{ CH-17}$; $6,88/s\text{ CH-3}$.

$C_{24}H_{32}O_4$ Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,83 H 7,95%

b) Aus 1-Hydroxy-2-formyl-4-methyl-17 β -acetoxy- $\Delta^{1;3;5,10}$ -östratrien (**2**). 35 mg **2** wurden in 5 ml Eisessig gelöst, mit 1 ml 60-proz. HClO₄ versetzt und in Gegenwart von 70 mg 5-proz. Pd-Kohle bis zur Aufnahme von 1 Mol. H₂ hydriert. Die durch Filtration vom Katalysator befreite Lösung wurde mit 5-proz. wässriger CH₃COOK-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 21 mg kristallines Rohprodukt, das 2 Std. mit 1 ml Acetanhydrid-Pyridin-(1:1) acetyliert wurde. Nach dem Eindampfen im Vakuum resultierten 20 mg Kristalle, die in Benzollösung durch Silicagel filtriert wurden; nach viermaliger Kristallisation, Smp. 178°. Nach Misch-Smp., IR. und Dünnschichtchromatogramm erwies sich das Produkt als identisch mit der unter a) hergestellten Verbindung **7**.

c) Aus O-Acetyl-1-dehydro-2-methyl-testosteron (**12**)⁵. 100 mg **12** in 4 ml Acetanhydrid wurden unter Kühlung mit einem Gemisch von 0,25 ml konz. H₂SO₄ und 0,5 ml Acetanhydrid versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Die Reaktionsmischung wurde darauf in Äther aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen der getrockneten organischen Phase resultierten 96 mg Kristalle, die, dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umgelöst, bei 179° schmolzen. Nach Misch-Smp., IR. und Dünnschichtchromatogramm liegt die Verbindung **7** vor

d) Aus 1,17 β -Dihydroxy-4-methyl- $\Delta^{1;3;5,10}$ -östratrien (**9**). 270 mg **9** wurden in einem Gemisch von 20 ml Benzol, 50 ml Äthanol, 1,5 ml Diäthylamin und 1,5 ml 30-proz. wässriger Formaldehydlösung auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 1 Std. wurden weitere 1,5 ml Formaldehydlösung zugefügt und anschliessend 14 Std. gekocht. Die Reaktionsmischung wurde darauf im Vakuum eingedampft und in Äther aufgenommen. Die organische Phase wurde nacheinander mit Wasser und 10-proz. HCl-Lösung gewaschen. Der saure Auszug wurde in der Folge mit Na₂CO₃ neutralisiert und aufgearbeitet. Dabei resultierten 198 mg amorphes Dihydroxy-amin **10** [IR.: $\nu_{max} = 3200\text{--}2400$ (breit), $1613, 1582\text{ cm}^{-1}$]. 90 mg **10** wurden 10 Std. mit 4 ml Acetanhydrid-Pyridin-(1:1)-Gemisch bei 90° acetyliert. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum wurden 92 mg kristallines Diacetoxyderivat erhalten, dessen phenolische Estergruppe schon in heissem Methanol hydrolysiert wurde. Zur Vervollständigung der partiellen Hydrolyse wurde das Material in Benzol durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) filtriert. Das resultierende Diäthylamino-dihydroxy-mono-O-acetyl-Derivat **11** schmolz nach fünfmaliger Kristallisation aus Äther-Methanol bei 98–99°. $[\alpha]_D = +162^\circ$ ($c = 0,44$). IR.: $\nu_{max} = 2400\text{--}3100$ (breit), $1722, 1612, 1583, 1258\text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,86/s\text{ CH}_3\text{-18}$; $1,07/t/J = 7\text{ Hz}$ (6 H) + $2,56/q/J = 7\text{ Hz}$ (4 H) (C₂H₅)₂N; $2,01/s\text{ 17-OCOCH}_3$; $2,09/s\text{ CH}_3\text{-4'}$; $3,61/s\text{ CH}_2\text{-2}$; ca. $4,55/b\text{ CH-17}$; $6,49/s\text{ CH-3}$. Das Hydrochlorid von **11** zeigt nach dreimaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Äther einen Smp. von 208°.

$C_{26}H_{40}O_3NCl$ Ber. C 69,37 H 8,88% Gef. C 69,06 H 8,93%

100 mg der rohen Verbindung **10** wurden mit ca. 1 g RANBY-Ni in 25 ml Äthanol über Nacht zum Sieden erhitzt. Die durch Filtration vom Katalysator befreite Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) filtriert. Nach dem Eindampfen des Eluates wurde 1 Std. bei 90° mit Acetanhydrid-Pyridin-(1:1) acetyliert, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand (85 mg) in Benzollösung durch Silicagel filtriert. Dabei wurden 80 mg Kristalle erhalten, die nach viermaligem Umlösen aus Äther-Methanol bei 177–178° schmolzen. Nach Misch-Smp., IR.-Spektren und Dünnschichtchromatogramm liegt das Diacetat **7** vor.

Acetomid **8**. 250 mg der rohen Verbindung **4** in 10 ml Aceton wurden mit 2 Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt und 1 Std. bei Zimmertemperatur belassen. Darauf wurde die Reaktionslösung mit einer 5-proz. wässrigen NaHCO₃-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 230 mg Kristalle, die, viermal aus Äther-Methanol umgefällt, bei 110° schmolzen. $[\alpha]_D = +164^\circ$ ($c = 0,35$). IR.: $\nu_{max} = 1720, 1580, 1260\text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,85/s\text{ CH}_3\text{-18}$; $1,46 + 1,53/2s\text{ (CH}_3)_2\text{C}$; $2,01/s\text{ 17-OCOCH}_3$; $2,10/s\text{ CH}_3\text{-4'}$; $4,69/s\text{ CH}_2\text{-2'}$; ca. $4,7/b\text{ CH-17}$; $6,46/s\text{ CH-3}$.

$C_{25}H_{34}O_4$ Ber. C 75,34 H 8,60% Gef. C 75,07 H 8,31%

Saure Hydrolyse des Acetonids **8**. 50 mg **8** wurden in 10 ml 80-proz. wässriger Essigsäure 3 Std. gekocht. Darauf wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand (**4**) 2 Std. mit 4 ml Acetanhydrid-Pyridin-(1:1) bei 90° acetyliert. Das nach dem Eindampfen im Vakuum erhaltene Rohprodukt wurde in Benzollösung durch Silicagel filtriert. Dabei konnten 21 mg Kristalle eluiert werden, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Äther-Methanol bei 108° schmolzen. Nach Mischprobe, IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm liegt das *Triacetat* **5** vor.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Frau A. VON WARTBURG und Herr CHR. CHYLEWSKI besorgten die Aufnahme der NMR.-Spektren, Herr R. DOHNER die Aufnahme der IR.-Spektren.

SUMMARY

Ultra-violet irradiation of 1-dehydro-2-formyl-testosterone acetate (**1**) in dioxane leads to a complex mixture containing the salicylic aldehyde derivative **2** as the major component. Traces of 2-methyl-4-hydroxy-17 β -acetoxy- $\Delta^{1,3,5,10}$ -estratriene have also been isolated. Acid-catalysed dienone-phenol rearrangement of **1** yields a phenol (**6**) of the same structure type as the major photoproduct **2**.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

309. Hircinol, eine antifungisch wirksame Substanz aus Knollen von *Loroglossum hircinum* (L.) RICH.

von J. Urech, B. Fechtig, J. Nüesch und E. Vischer

Herrn Prof. K. BERNHARD zum 60. Geburtstag gewidmet

(30. IX. 63)

Viele Orchideen vermögen sich nur dann zu entwickeln, wenn ihre Keimlinge und Wurzeln von Pilzen besiedelt werden. Die Pilze dringen dabei in das Wirtsgewebe ein, wobei ihre Ausbreitung jedoch begrenzt bleibt. Die Lokalisation der Infektion muss auf Abwehrreaktionen in den Orchideengeweben beruhen. In der Tat konnte in verschiedenen Arbeiten¹⁾ gezeigt werden, dass in den Knollen mehrerer Ophrydeen, z. B. *Orchis militaris* L., *Loroglossum hircinum* (L.) RICH., solche chemische Abwehrreaktionen ablaufen, welche die eindringenden Pilze aufhalten. Diese Reaktionen stehen im Zusammenhang mit der Bildung von pilzwirksamen Substanzen, deren fungistatische Wirkung *in vitro* nachgewiesen werden konnte²⁾.

BOLLER und Mitarbeiter³⁾ untersuchten vor einigen Jahren die Inhaltsstoffe der Knollen von *Orchis militaris* L., welche mit dem Pilz *Rhizoctonia repens* BERN.

¹⁾ J. NÜESCH, Defense Reactions in Orchid Bulbs. 13th Symposium of the Soc. for Gen. Microbiol. [Symbiotic Associations], held at the Royal Institution, London, April 1963, University Press Cambridge 1963, p. 335-343, und dort verzeichnete Lit.

²⁾ E. GÄUMANN, J. NÜESCH & R. H. RIMPAU, Phytopathol. Z. **38**, 274 (1960).

³⁾ A. BOLLER, H. CORRODI, E. GÄUMANN, E. HARDEGGER, H. KERN & N. WINTERHALDER-WILD, Helv. **40**, 1062 (1957).