MICHEJEV & L. N. GUSEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR. *176*, 368 (1967); D. BELLUŠ & K. SCHAFFNER, Helv. *51*, 221 (1968); J. S. HUMPHREY, ACS. Polymer Preprints *9*, 453 (1968); H. GÖTH, Kunststoffe – Plastics (Solothurn, Schweiz) *15*, 96 (1968) [Chem. Abstr. *69*, 28246]; M. FISCHER, Tetrahedron Letters *1968*, 4295.

[4] a) M. R. SANDNER & D. J. TRECKER, J. Amer. chem. Soc. *89*, 5725 (1967); – b) D. J. TREKKER, R. S. FOOTE & C. L. OSBORN, Chem. Comm. *1968*, 1034.

[5] G. M. COPPINGER & E. R. BELL, J. phys. Chemistry *70*, 3479 (1966).

[6] L. STRATENUS, Dissertation, Rijksuniversiteit, Leiden 1966.

[7] D. BELLUŠ, P. HRDLOVIČ & P. SLÁMA, Coll. czech. chem. Comm. *33*, 2646 (1968).

[8] J. VOIGT, «Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme», S. 263–275, Springer-Verlag, Berlin 1966.

[9] A. DAVIS & J. H. GOLDEN, J. chem. Soc. (B) *1968*, 425.

[10] J. HOIGNÉ in «Aspects of Hydrocarbon Radiolysis», S. 61, Ed.: T. Gäumann & J. Hoigné, Academic Press, 1968.

[11] K. W. ROSENMUND & W. SCHNURR, Liebigs Ann. Chem. *460*, 56 (1928); N. M. CULLINANE, N. M. E. MORGAN & C. A. J. PLUMMER, Rec. trav. chim. Pays-Bas *56*, 627 (1937).

[12] K. FRIES, Ber. deutsch. chem. Ges. *54*, 709 (1921).

[13] O. N. WITT & O. BRAUN, Ber. deutsch. chem. Ges. *47*, 3216 (1914).

[14] N. J. LEONARD & A. M. HYSON, J. org. Chemistry *13*, 164 (1948).

[15] R. W. HOFFMANN & K. R. EICKEN, Tetrahedron Letters *1968*, 1759.

[16] S. LIPSKY, W. P. HELMAN & J. F. MERKLIN in «Luminiscence of Organic and Inorganic Materials», S. 83, Ed.: H. P. Kallmann & G. M. Spruch, Wiley, 1962.

[17] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Helv. *52* (1969), im Druck.

[18] R. A. FINNEGAN & J. J. MATTICE, Tetrahedron *21*, 1015 (1965).

[19] J. C. ANDERSON & C. B. REESE, J. chem. Soc. *1963*, 1781.

[20] W. M. HORSPOOL & P. L. PAUSON, J. chem. Soc. *1965*, 5162.

---

227. Steroide und Sexualhormone

236. Mitteilung [1]

Die Synthese der 5α- und 5β-17-Oxo-19-hydroxy-3-aza-3,19-cyclo-A-homo-androstane

von **R. Binder** und **H. Wehrli**

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

(12. X. 68)

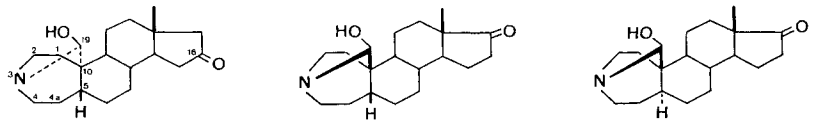
Summary. The synthesis of the novel title compounds (**2** and **3**) is described. These two isomers differ from structure **1**, ascribed to the salamander alkaloid cycloneosamandione, with respect to ring A/B fusion and to the ketone position.

In Fortsetzung unserer synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete der Salamander-Alkaloide [2] [3] berichten wir hier über die Synthese der Aldehydammoniake **2** und **3**[1]). Die beiden Verbindungen sind Isomere, die sich bezüglich der Verknüpfung der Ringe A und B sowie der Lage der Ketogruppe von der Struktur **1**, die dem Salamander-Nebenalkaloid Cycloneosamandion zugeordnet worden ist [5] [6], unterscheiden.

---

[1]) Ein Teil der hier beschriebenen Resultate wurde an der Sommerversammlung 1968 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Einsiedeln vorgetragen [4].

Formelschema 1



1 **2** **3**

A. Versuche in der 5β-Reihe (Formelschema 2). – Als Ausgangsmaterial diente die Verbindung **7**, deren schon früher von KNOX *et al.* [7] beschriebene Herstellung so modifiziert werden konnte, dass sie bedeutend leichter und mit höheren Ausbeuten durchgeführt werden kann[2]). So entsteht bei der katalytischen Hydrierung von **4** [8] in schwach alkalischem Reaktionsmilieu das gewünschte Dihydroderivat **7** ausschliesslich und stereoselektiv. Die 5β-Konfiguration von **7** ergab sich aus ORD.-Messungen [7] sowie einer von uns durchgeführten Verknüpfung von **7** mit 17β-Hydroxy-5β-androstan (**11**) [9][3]). Zu diesem Zwecke wurde die primäre Acetylgruppe des Diacetats **7** unter milden basischen Bedingungen selektiv hydrolysiert und der erhaltene Monoalkohol **8**[4]) mit CrO_3 zum Aldehyd **9** oxydiert. Zum selben Aldehyd **9** gelangte man auch durch selektive Acetalisierung von **5** [8] zum Dimethoxyderivat **6**, das durch katalytische Hydrierung in alkalischer Lösung in die Dihydroverbindung **10** übergeführt werden konnte. Aus der sauren Hydrolyse von **10** resultierte ein mit **9** identisches Präparat. HUANG-MINLON-Reduktion des Ketoaldehyds **9** ergab unter gleichzeitiger Hydrolyse der 17-Acetyl-Gruppierung das bekannte 17β-Hydroxy-5β-androstan **11** [9].

Die BECKMANN-Umlagerung des Oxims **12** mit $SOCl_2$ in Dioxan lieferte ein mittels Dünnschichtchromatographie nicht weiter auftrennbares Kristallisat. Auch die NMR.-Signale gaben keinen Hinweis auf die Inhomogenität dieses Präparates und waren mit einer Lactamstruktur vom Typus **14** oder **15** vereinbar. Dass es sich dabei dennoch um ein Gemisch der beiden Lactame **14** und **15** in einem Mengenverhältnis von ca. 1:1 handelte, ergab ein zweiter Syntheseweg ausgehend vom Dimethylacetal **10**: Die BECKMANN-Umlagerung des Oxims **13** lieferte unter gleichzeitiger Hydrolyse der Acetalgruppierung ein Mischkristallisat der beiden Aldehydlactame **16** und **17** im Mengenverhältnis 1:1. Die binäre Zusammensetzung geht aus dem Vorhandensein von zwei verschiedenen Aldehydsignalen bei $\delta = 9{,}71$ und 9,75 ppm im NMR.-Spektrum hervor. Da die weiteren charakteristischen Signale (CH_3-18 und 17-$OCOCH_3$) nicht aufgetrennt erscheinen, wurden weitere NMR.-Aufnahmen bei verschiedenen Feldstärken (60 und 100 MHz) und Temperaturen (25°, 38° und 120°) gemacht, die unveränderte Spektren ergaben. Diese NMR.-Befunde sind für das Vorliegen von *zwei* Umlagerungsprodukten (vgl. **16** + **17**) beweisend. $NaBH_4$-Reduktion dieses Gemisches führte wieder zu einem bisher nicht aufgetrennten kristallinen Gemisch der bei-

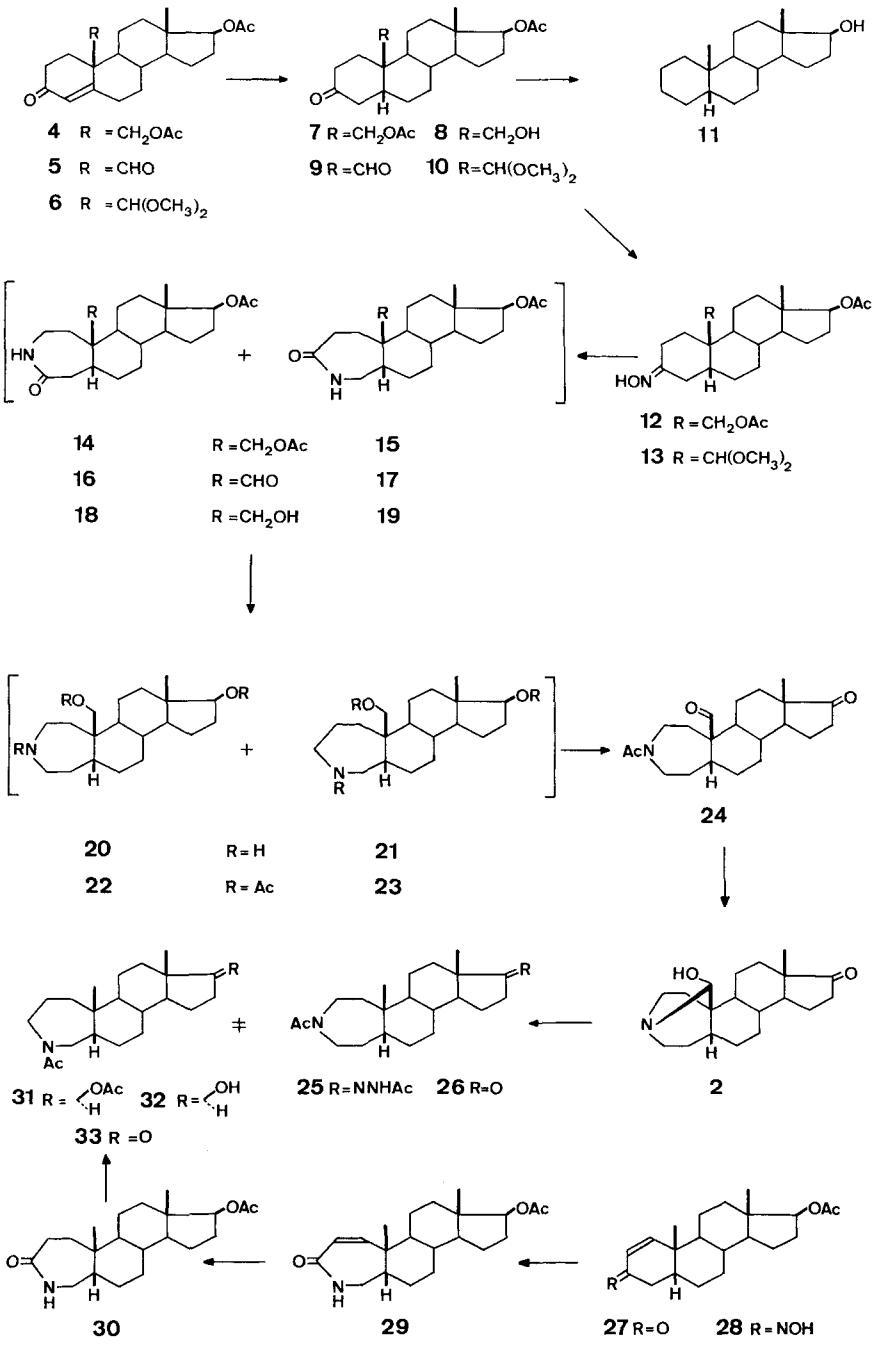
---

[2]) Die erstmalige Herstellung von **7** erfolgte durch Acetylierung von 3-Oxo-17β,19-dihydroxy-5β-androstan, das seinerseits aus dem entsprechenden Δ^4-ungesättigten Derivat mittels sterisch unselektiver Hydrierung erhalten worden war [7].

[3]) Teilweise bearbeitet von Frl. T. GRÜTTER [10].

[4]) Die IR.- und NMR.-Daten stimmen jeweils mit den vorgenommenen Strukturzuordnungen überein und werden in der Regel nur im experimentellen Teil der Arbeit angeführt.

Formelschema 2



den Hydroxylactame **18** und **19**, das zu dem aus der BECKMANN-Umlagerung von **12** erhaltenen Präparat **14** + **15** acetyliert wurde.

$LiAlH_4$-Reduktion von **14** + **15** lieferte ein amorphes Gemisch der beiden Dihydroxy-amine **20** und **21**, das einerseits als Triacetatgemisch (**22** + **23**) charakterisiert und andererseits mit CrO_3 in wässeriger H_2SO_4 oxydiert wurde. Acetylierung des Rohproduktes der Oxydation und chromatographische Auftrennung ermöglichten die Isolierung einer N-Acetyl-17,19-dioxo-Verbindung (vgl. **24**) [NMR.: u.a. $\delta = 9{,}76 + 9{,}81/2s$ CH-19 in $CDCl_3$ bei 20°; $\delta = 9{,}72 + 9{,}77/2s$ CH-19 in $CDBr_3$ bei 38°; $\delta = 9{,}75/s$ CH-19 in $CDBr_3$ bei 120°[5])], die mit HCl zum Aldehydammoniak hydrolysiert werden konnte [NMR.: u.a. $\delta = 5{,}30/s$ CH-19]. Dass es sich dabei um das durch Oxydation von **20** entstandene 17-Oxo-19ξ-hydroxy-3-aza-3,19-cyclo-A-homo-5β-androstan (**2**) und nicht um die entsprechende aus **21** herzuleitende 4-Aza-4,19-cyclo-Verbindung handelt, konnte folgendermassen belegt werden: HUANG-MINLON-Reduktion von **2** unter sehr milden Bedingungen[6]) führte nach Acetylierung zum 17-Acetylhydrazon **25**. Durch saure Hydrolyse wurde aus **25** N-Acetyl-17-oxo-3-aza-A-homo-5β-androstan [**26**; Smp. 146–147°; $[\alpha]_D = +100°$] erhalten, das sich von der entsprechenden, zu Vergleichszwecken hergestellten 4-Aza-Verbindung [**33**; Smp. 156°; $[\alpha]_D = +86°$] unterschied.

Zur Herstellung von **33**[3]) wurde ausgegangen von 3-Oxo-17β-acetoxy-Δ^1-5β-androsten (**27**)[7]), das über das Oxim **28** in das Lactam **29** umgelagert wurde. Die 3-Oxo-4-aza-Δ^1-Struktur von **29** ergab sich eindeutig aus den NMR.- und UV.-spektroskopischen Daten des ungesättigten Lactams. Durch katalytische Hydrierung wurde aus **29** das Dihydrolactam **30** hergestellt, das durch Reduktion mit $LiAlH_4$ und anschliessende Acetylierung in das Diacetat **31** umgewandelt werden konnte. Hydrolyse von **31** lieferte den 17-Alkohol **32**, aus dem durch CrO_3-Oxydation das gewünschte Vergleichspräparat **33** bereitet wurde.

B. Versuche in der 5α-Reihe (Formelschema 3). – Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 5α-Aldehydammoniaks **3** wurde wieder die Verbindung **4** gewählt, deren Oxim **34** bei der BECKMANN-Umlagerung mit $SOCl_2$ in Dioxan in hoher Ausbeute ein einheitliches Lactam lieferte. Die Spektraldaten legen eindeutig die 4-Oxo-3-aza-Δ^{4a}-Struktur **35** für dieses Produkt fest. Die katalytische Hydrierung von **35** verlief weitgehend stereoselektiv. Dem resultierenden Dihydroderivat ist auf Grund des NMR.-Spektrums die 5α-Struktur **36** zuzuordnen: Die C(19)-Methylenprotonen von **36** erscheinen als Singlett bei $\delta = 4{,}36$ ppm. Dagegen geben die entsprechenden Protonen des 5β-Lactams **14** Anlass zu einem AB-Signalsystem bei $\delta = 3{,}94 + 4{,}42$ ppm. Die Reduktion des 5α-Lactams **36** mit $LiAlH_4$ führte zum amorphen Diolamin **37**. Acetylierung desselben zu **38** und anschliessende alkalische Hydrolyse ergab das kristalline N-Acetylderivat **39**. CrO_3-Oxydation von **37** lieferte das gewünschte 17-Oxo-19ξ-hydroxy-3-aza-3,19-cyclo-A-homo-5α-androstan (**3**) [NMR.: u.a. $\delta = 4{,}78/s$ CH-19]. Der Aldehydammoniak **3** wurde weiter charakterisiert durch Überführung in das entsprechende N-Acetylderivat (**40**) [NMR.: u.a. $\delta = 10{,}150 + 10{,}155/2s$ (1 H) CH-19[5])], das auch durch Oxydation von **39** mit SO_3-Pyridinkomplex erhalten werden konnte.

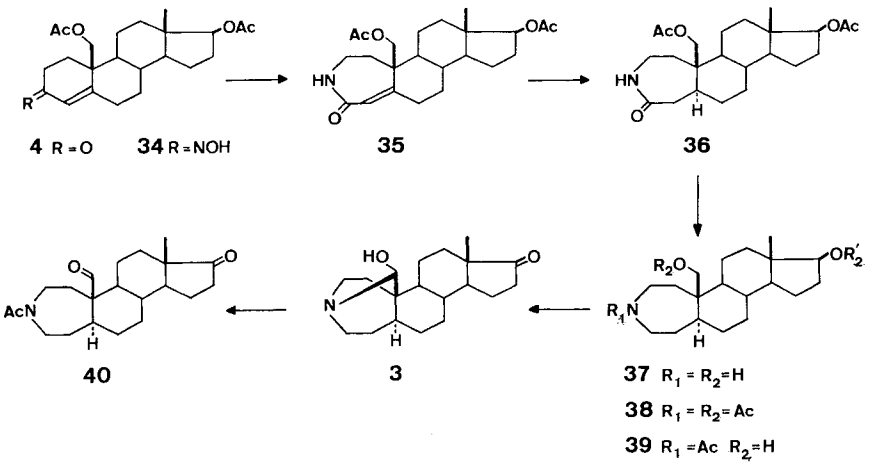
Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[5]) Die zwei Singlette für CH-19 im NMR.-Spektrum von **24** bei Zimmertemperatur werden durch das Vorhandensein von zwei rotameren Formen der N-Acetyl-Gruppierung verursacht. Vgl. dazu z.B. [2] und die dort zitierten Literaturstellen.

[6]) Zur Methodik vgl. [5].

[7]) Zur Herstellung von **27** vgl. [11] und die dort zitierten Literaturstellen sowie [12].

Formelschema 3



Experimenteller Teil

Wenn nicht näher beschrieben, wurde wie folgt *aufgearbeitet*: Aufnehmen des Reaktionsgemisches in Essigester, Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaCl-Lösung bis zum Neutralpunkt, Trocknen über wasserfreiem $MgSO_4$ und Eindampfen im Rotationsverdampfer. *Filtrationen* erfolgten in CH_2Cl_2 an Al_2O_3 WOELM (Akt. III). Zur präparativen *Säulenchromatographie* wurde Kieselgel MERCK (Korngrösse 0,05–0,2 mm; 100fache Menge) verwendet, wobei mit Essigester-Methanol-(9:1) oder einem im Text bezeichneten Lösungsmittel eluiert wurde. Für die *Dünnschichtchromatographie* (DC.) gelangten MERCK-DC-Fertigplatten F_{254} zur Anwendung. Nachweis der Substanzflecke: Besprühen der getrockneten Kieselgelschicht mit konz. H_2SO_4 und anschliessendes Erhitzen der Platte. *Kristallisationen* erfolgten aus Aceton-Hexan oder aus einem jeweils im Text bezeichneten Lösungsmittel. Die *Smp.* sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

Die *NMR.*-Aufnahmen erfolgten in $CDCl_3$ bei 60 oder 100 MHz [δ-Werte (ppm) internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als Bezugssignal; s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, b = breites undeutlich strukturiertes Signal, J = Kopplungskonstante in Hz]. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen jeweils mit der angegebenen Zuordnung überein.

Die *IR.-Spektren* wurden in $CHCl_3$ gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die *UV.-Spektren* wurden in C_2H_5OH oder in einem im Text bezeichneten Lösungsmittel aufgenommen. λ_{max} in nm; ε-Werte in Klammern. Die $[\alpha]_D$-Werte wurden in $CHCl_3$ in einem 0,5-dm-Rohr gemessen; Konzentrationen in Klammern.

Die *Massenspektren* wurden an einem Massenspektrometer HITACHI-PERKIN-ELMER RMU-6A aufgenommen. Temperatur der Ionenquelle 200°; 75 eV.

A. Versuche in der 5β-Reihe

3-Oxo-17β,19-diacetoxy-5β-androstan (**7**) [7]. 14 g **4** [8] wurden in 30 ml Dioxan zu einer vorhydrierten Suspension von 2 g 5-proz. Pd/C in 1 l 0,01N methanolischer KOH gegeben und bis zur Aufnahme von einem Äquivalent H_2 hydriert. Das resultierende Rohprodukt wurde wie üblich nachacetyliert und in Benzol-Essigester-(4:1)-Lösung chromatographiert. Nach Kristallisation resultierten 12,5 g **7**. Smp. 128°. $[\alpha]_D = +15°$ (0,75). IR.: 1730–1700, 1250. NMR.: 0,81/*s* CH_3-18, 2,03+2,06/2*s* 17-+19-OCOCH$_3$, 4,09+4,43/2*d*/*J* = 11 CH_2-19, ca. 4,55/*b* CH-17.

$C_{23}H_{34}O_5$ Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,71 H 8,70%

3-Oxo-17β-acetoxy-19-hydroxy-5β-androstan (**8**). 3 g **7** versetzte man in 660 ml Methanol mit 780 mg $NaHCO_3$ in 60 ml Wasser und erhitzte 1 Std. zum Sieden. Aufarbeitung und Chromato-

graphie in Benzol-Essigester-(2:1)-Lösung lieferte neben 823 mg Edukt **7** 1,598 g Monool **8**. Smp. 186°. $[\alpha]_D = +22°$ (0,46). IR.: 3610, 1715, 1255. NMR.: 0,85/*s* CH_3-18, 2,07/*s* 17-OCOCH$_3$, 3,65+3,97/2*d*/*J* = 11 CH_2-19, 4,62/*b* CH-17.

$C_{21}H_{32}O_4$ Ber. C 72,38 H 9,26% Gef. C 72,38 H 9,22%

3-Oxo-17β-acetoxy-19,19-dimethoxy-Δ⁴-androsten (**6**). Eine Lösung von 100 mg 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ⁴-androsten (**5**) [8] in 20 ml 0,14 N methanolischer HCl wurde 48 Std. bei 20° stehengelassen, auf Eis/$NaHCO_3$ gegossen und aufgearbeitet. Das resultierende Rohprodukt (119 mg) wurde 3 Std. bei 20° nachacetyliert, in Benzol-Essigester-(1:1) chromatographiert und einmal kristallisiert, wobei 55 mg **6** vom Smp. 191–192° erhalten wurden. $[\alpha]_D = +112°$ (0,58). IR.: 1730, 1665, 1620, 1255. NMR.: 0,86/*s* CH_3-18, 2,04/*s* 17-OCOCH$_3$, 3,53+3,56/2*s* 19-(OCH$_3$)$_2$, 4,51/*s* CH-19, ca. 4,60/*b* CH-17, ca. 5,90/*bs* CH-4.

$C_{23}H_{34}O_5$ Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,76 H 8,78%

3-Oxo-17β-acetoxy-19,19-dimethoxy-5β-androstan (**10**). 11,34 g **6** wurden analog zu **4** → **7** hydriert. Das Rohprodukt wurde 1 Std. auf dem Wasserbad nachacetyliert, in Benzol-Essigester-(1:1) chromatographiert und kristallisiert: 9,7 g vom Smp. 139–140°, $[\alpha]_D = -14°$ (0,58). IR.: 1715 (breit), 1260. NMR.: 0,84/*s* CH_3-18, 2,04/*s* 17-OCOCH$_3$, 3,58/*s* 19-(OCH$_3$)$_2$, 4,50/*s* CH-19, ca. 4,60/*b* CH-17. $C_{23}H_{36}O_5$ Ber. C 70,37 H 9,24% Gef. C 70,14 H 9,39%

3,19-Dioxo-17β-acetoxy-5β-androstan (**9**). – a) 100 mg **8** wurden in 10 ml Aceton bei Zimmertemperatur während 15 Min. mit einem Überschuss an 8 N CrO_3 in 8 N H_2SO_4 oxydiert. Dann gab man Methanol zu, arbeitete auf und chromatographierte in Benzol-Essigester-(2:1). Es resultierten 63 mg Kristalle; nach zwei Kristallisationen Smp. 141°. $[\alpha]_D = -6°$ (0,32). IR.: 2690, 1730–1700, 1255. NMR.: 0,88/*s* CH_3-18, 2,05/*s* 17-OCOCH$_3$, 9,70/*s* CH-19. MS.: $M^+ = 346$ ($C_{21}H_{30}O_4$).

b) 250 mg **10** wurden in 25 ml Aceton mit 250 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Wasser 2 Std. gekocht. Aufarbeitung, Chromatographie und Kristallisation wie **8** → **9** lieferte 190 mg **9**. Smp. 141°. $[\alpha]_D = -5°$ (0,63). Identifikation mit **9** mittels Misch-Smp., IR.-, NMR.-, Massen-Spektrum und DC.

17β-Hydroxy-5β-androstan (**11**) [9]. 240 mg **9** kochte man in einer Mischung aus 5 ml Äthanol, 15 ml Diäthylenglykol und 5 ml Hydrazinhydrat 2 Std. Dann kühlte man ab, fügte 2 g KOH zu, kochte weitere 30 Min. und steigerte dann die Siedetemperatur durch Abdestillieren von Lösungsmittel auf 190°. Die Mischung wurde weitere 3 Std. bei dieser Temperatur gehalten, worauf man aufarbeitete und in Benzol-Essigester-(2:1)-Lösung chromatographierte. Es resultierten nach einer Kristallisation 119 mg **11**. Smp. 130°[8]). $[\alpha]_D = +14°$ (0,71). IR.: 3600. Identifikation mit **11**[8]) mittels Misch-Smp., IR.-Spektrum und DC.

$C_{19}H_{32}O$ Ber. C 82,54 H 11,66% Gef. C 82,28 H 11,52%

3-Hydroxyimino-17β,19-diacetoxy-5β-androstan (**12**). Eine Lösung von 5,1 g **7** in 70 ml Pyridin wurde mit 5,1 g NH_2OH, HCl versetzt, 2 Std. gekocht, zur Trockene eingedampft und aufgearbeitet. Chromatographie in Benzol-Essigester-(2:1) ergab 5,25 g Oxim **12**; nach zweimaliger Kristallisation aus Äther-Petroläther, Smp. 142°. $[\alpha]_D = +39°$ (0,94). IR.: 3580, 1730, 1250. NMR.: 0,80/*s* CH_3-18, 2,03+2,06/2*s* 17-+19-OCOCH$_3$, 4,03+4,42/2*d*/*J* = 11 CH_2-19, ca. 4,55/*b* CH-17.

$C_{23}H_{35}NO_5$ Ber. C 68,12 H 8,70% Gef. C 68,17 H 8,87%

4-Oxo-17β,19-diacetoxy-3-aza- und 3-Oxo-17β,19-diacetoxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (**14**+**15**). – a) Eine Lösung von 2,1 g **12** in 10 ml Dioxan wurde bei 5° mit 1 ml $SOCl_2$ versetzt, 2 Std. bei 20° stehengelassen, auf Eis/$NaHCO_3$ gegossen, aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt chromatographiert: 1,8 g. Smp. 204–206°. Nach dreimaliger Kristallisation schmolz das Produktengemisch bei 205–207°. $[\alpha]_D = +29°$ (0,53). IR.: 3410, 1730, 1665, 1245. NMR.: 0,80/*s* CH_3-18, 2,01+2,05/2*s* 17-+19-OCOCH$_3$, ca. 3,10/*b* CH_2-2 bzw. CH_2-4a, 3,94+4,42/2*d*/*J* = 12 CH_2-19, ca. 4,55/*b* CH-17, ca. 6,10/*b* N–H. Bei Zugabe von D_2O verschwindet das Signal bei 6,10. MS.: $M^+ = 405$.

$C_{23}H_{35}NO_5$ Ber. C 68,12 H 8,70 N 3,45% Gef. C 67,81 H 8,75 N 3,39%

---

[8]) GALINOVSKY *et al.* [9] beobachteten für das aus 3-Brom-17β-hydroxy-Δ³,⁵-androstadien bei der katalytischen Hydrierung neben dem 5α-Isomeren anfallende, schwer abzutrennende 17β-Hydroxy-5β-androstan (**11**) einen Smp. von 96°. Dagegen zeigte ein von uns mittels HUANG-MINLON-Reduktion von 3-Oxo-17β-hydroxy-5β-androstan hergestelltes Vergleichspräparat einen Smp. von 131°.

b) 140 mg **18**+**19** wurden über Nacht acetyliert, mit Methanol versetzt, nach $^1/_2$ Std. eingedampft und chromatographiert. Zweimalige Kristallisation lieferte 80 mg eines Lactamgemisches vom Smp. 200–202°. $[\alpha]_D = +30°$ (0,36). Identifikation mit **14**+**15** mittels Misch-Smp., IR.-, NMR.-, Massenspektrum und DC.

3-Hydroxyimino-17β-acetoxy-19,19-dimethoxy-5β-androstan (***13***). 1 g **10** wurde in 30 ml Pyridin gelöst und mit 500 mg NH_2OH, HCl versetzt. Nach $1^1/_4$ Std. wurde aufgearbeitet, ohne das Pyridin abzudampfen. Es resultierte 1 g amorphes, nach DC. einheitliches Produkt. IR.: 3580, 1725, 1255. NMR.: 0,81/*s* CH_3-18, 2,04/*s* 17-OCOCH$_3$, 3,57+3,58/2*s* 19-$(OCH_3)_2$, 4,50/*s* CH-19, ca. 4,65/*b* CH-17.

4,19-Dioxo-17β-acetoxy-3-aza- und 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (***16***+***17***). Eine Lösung von 820 mg **13** in 90 ml Äther wurde bei −15° mit 1 ml $SOCl_2$ versetzt, bei derselben Temperatur 3 Std. gerührt, auf Eis/$NaHCO_3$ gegossen und aufgearbeitet. Nach der Chromatographie in Essigester-Methanol-(30:1) erhielt man 520 mg binäres Gemisch, welches nach Kristallisation aus CH_2Cl_2-Methanol-Petroläther bei 206–225° schmolz. $[\alpha]_D = +4°$ (0,28). IR.: 3410, 1725, 1665, 1250. NMR.: 0,85/*s* CH_3-18, 2,04/*s* 17-OCOCH$_3$, ca. 4,60/*b* CH-17, ca. 6,85/*b* N–H, 9,71+9,75/2*s* (1 H) CH-19 (60 MHz in $CDCl_3$); 0,80/*s* CH_3-18, 2,08/*s* 17-OCOCH$_3$, ca. 4,60/*b* CH-17, ca. 7,10/*b* N–H, 9,71+9,75/2*s* (1 H) CH-19 (60 MHz in $CDBr_3$ bei 38°), 0,80/*s* CH_3-18, 2,05/*s* 17-OCOCH$_3$, ca. 4,60/*b* CH-17, ca. 6,25/*b* N–H, 9,71+9,75/2*s* (1 H) CH-19 (60 MHz in $CDBr_3$ bei 120°); 0,90/*s* CH_3-18, 2,05/*s* 17-OCOCH$_3$, ca. 4,60/*b* CH-17, ca. 6,90/*b* N–H, 9,68+9,72/2*s* (1 H) CH-19 (100 MHz in $CDCl_3$).

$C_{21}H_{31}NO_4$ Ber. C 69,77 H 8,65 N 3,88% Gef. C 69,70 H 8,65 N 3,90%

4-Oxo-17β-acetoxy-19-hydroxy-3-aza- und 3-Oxo-17β-acetoxy-19-hydroxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (***18***+***19***). 250 mg **16**+**17** wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 250 mg $NaBH_4$ in 1 ml Wasser versetzt. Nach $^3/_4$ Std. setzte man nochmals die gleiche Menge $NaBH_4$ zu, arbeitete nach weiteren $^3/_4$ Std. auf und chromatographierte, wobei 234 mg **18**+**19** resultierten. Kristallisation aus Aceton-Methanol-Petroläther ergab 60 mg Kristalle. Zersetzung ab 230°. $[\alpha]_D = +44°$ (0,52). IR.: 3610, 3410, 1730, 1660, 1255. NMR.: 0,82/*s* CH_3-18, 2,04/*s* 17-OCOCH$_3$, ca. 3,15/*b* CH_2-2 bzw. CH_2-4a, ca. 3,45+3,95/2*b* CH_2-19, ca. 4,60/*b* CH-17, ca. 6,20/*b* N–H. Durch Zugabe von D_2O verschwindet das Signal bei 6,20, und die CH_2-19 Signale vereinfachen sich. MS.: $M^+ = 363$ ($C_{21}H_{33}NO_4$).

N-Acetyl-17β,19-diacetoxy-3-aza- und N-Acetyl-17β,19-diacetoxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (***22***+***23***). 2 g **14**+**15** wurden mit 4 g $LiAlH_4$ in 500 ml Dioxan 20 Std. gekocht. Dann tropfte man unter Eiskühlung Wasser zu, filtrierte vom ausgeschiedenen $Al(OH)_3$ ab, wusch mit CH_2Cl_2 nach und dampfte das Filtrat zur Trockene ein: 1,5 g amorphes *Amingemisch* ***20***+***21***. Davon wurden 350 mg wie üblich acetyliert und chromatographiert: 350 mg **22**+**23**. Nach zweimaliger Kristallisation schmolz das Produktengemisch bei 144–145°. $[\alpha]_D = +28°$ (0,40). IR.: 1730, 1625, 1250. NMR.: 0,79/*s* CH_3-18, 2,02+2,07/2*s* (9 H) 17-+19-OCOCH$_3$+NCOCH$_3$, ca. 3,4/*b* CH_2-2+-4 bzw. CH_2-3+-4a, ca. 4,3/*b* CH-17+CH_2-19. MS.: $M^+ = 433$.

$C_{25}H_{39}NO_5$ Ber. C 69,25 H 9,07 N 3,23% Gef. C 69,11 H 9,21 N 3,33%

N-Acetyl-17,19-dioxo-3-aza-A-homo-5β-androstan (***24***). Eine Lösung von 408 mg Amingemisch **20**+**21** in 75 ml 3-proz. H_2SO_4 wurde bei 90° während 30 Min. tropfenweise mit 27 ml 0,2N wässeriger CrO_3-Lösung versetzt. Dann fügte man 5 ml Methanol zu, stellte mit KOH alkalisch, arbeitete auf, acetylierte wie üblich und chromatographierte das erhaltene Rohprodukt in Essigester-Methanol-(20:1)-Lösung. Nach zweimaliger Kristallisation aus CH_2Cl_2-Petroläther-Äther erhielt man 49 mg **24** vom Smp. 167–168°. $[\alpha]_D = +98°$ (0,50). IR.: 2720, 1735, 1720 (Schulter), 1630. NMR.: 0,95/*s* CH_3-18, 2,10/*s* NCOCH$_3$, ca. 3,5/*b* CH_2-2+CH_2-4, 9,76+9,81/2*s* (1 H) CH-19 (100 MHz in $CDCl_3$); 0,91/*s* CH_3-18, 2,13/*s* NCOCH$_3$, ca. 3,5/*b* CH_2-2+CH_2-4, 9,72+9,77/2*s* (1 H) CH-19 (60 MHz in $CDBr_3$ bei 38°); 0,89/*s* CH_3-18, 2,08/*s* NCOCH$_3$, ca. 3,5/*b* CH_2-2+CH_2-4, 9,75/*s* CH-19 (60 MHz in $CDBr_3$ bei 120°). MS.: $M^+ = 345$.

$C_{21}H_{31}NO_3$ Ber. C 73,00 H 9,05 N 4,05% Gef. C 72,94 H 9,11 N 4,14%

17-Oxo-19ξ-hydroxy-3-aza-3,19-cyclo-A-homo-5β-androstan (***2***). Eine Lösung von 15 mg **24** in 15 ml 1N wässriger HCl wurde 18 Std. auf 100° erhitzt, dann alkalisch gestellt und aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus Aceton-Äther resultierten 7 mg Produkt, die ab 280° unter Zersetzung

schmolzen. $[\alpha]_D = 0°$ (0,55). IR.: 3500–2400, 1735. NMR.: 0,92/*s* CH_3-18, ca. 3,0+3,7/2*b* CH_2-2+CH_2-4, 5,30/*s* CH-19. MS.: $M^+ = 303$ ($C_{19}H_{29}NO_2$).

N-Acetylhydrazon ***25***. Eine Lösung von 57 mg **2** in 2 ml Diäthylenglykol wurde mit 0,25 ml Hydrazinhydrat versetzt, 10 Min. erhitzt (Badtemp. 170°), nach dem Erkalten mit 100 mg KOH versetzt und 2 Std. unter Rückfluss gekocht (Badtemp. 200°). Das Gemisch wurde in Chloroform aufgenommen, zweimal mit 0,1N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft, über Nacht acetyliert, mit Methanol versetzt, nach $^1/_2$ Std. eingedampft und chromatographiert: 30 mg **25** vom Smp. 130°. $[\alpha]_D = +100°$ (0,29). IR.: 3340, 1665, 1625. NMR.: 0,90/*s* CH_3-18, 1,04/*s* CH_3-19, 2,08+2,32/2*s* $NCOCH_3$+17-=N–$\underset{H}{N}$$COCH_3$, ca. 3,4/*b* CH_2-2+CH_2-4, 8,16/*s* N–H. Durch Zugabe von D_2O verschwindet das Signal bei 8,16. UV.: 215 (15300), 230 (14300). MS.: $M^+ = 387$ ($C_{23}H_{37}N_3O_3$).

N-Acetyl-17-oxo-3-aza-A-homo-5β-androstan (***26***). 26 mg **25** wurden in einem Gemisch von 4 ml Eisessig, 0,9 ml Wasser und 0,1 ml konz. HCl 2 Std. auf 80° erwärmt und dann aufgearbeitet. Es resultierten 14 mg **26** vom Smp. 146–147° nach Kristallisation aus Petroläther-Äther. $[\alpha]_D = +100°$ (0,48). IR.: 1735, 1625. NMR.: 0,90/*s* CH_3-18, 1,06/*s* CH_3-19, 2,09/*s* $NCOCH_3$, ca. 3,4/*b* CH_2-2+CH_2-4. MS.: $M^+ = 331$ ($C_{21}H_{33}NO_2$).

3-Hydroxyimino-17β-acetoxy-Δ¹-5β-androstan (***28***). 100 mg **27**[7]) setzte man wie **7** → **12** um. Es resultierten 109 mg Kristalle; nach zwei Kristallisationen Smp. 187°. $[\alpha]_D = +125°$ (0,32). IR.: 3570, 1725, 1630, 1255. NMR.: 0,82/*s* CH_3-18, 1,13/*s* CH_3-19, 2,03/*s* 17-$OCOCH_3$, 4,55/*b* CH-17, 6,03/*s* (2 H) CH-1+CH-2.

$C_{21}H_{31}NO_3$ Ber. C 73,00 H 9,05 N 4,05% Gef. C 72,90 H 9,18 N 3,89%

3-Oxo-17β-acetoxy-Δ¹-4-aza-A-homo-5β-androsten (***29***). 83 mg **28** wurden wie **12** → **14**+**15**, jedoch bei 60°, umgesetzt und aufgearbeitet. Chromatographie lieferte 53 mg Kristalle, die zweimal umgelöst bei 211° schmolzen. $[\alpha]_D = +106°$ (0,45). IR.: 3410, 1730, 1660, 1610, 1255. UV.: 213 (15700). NMR.: 0,84/*s* CH_3-18, 1,14/*s* CH_3-19, 2,02/*s* 17-$OCOCH_3$, 2,84/*q*/$J_{4a,4a} = 14$, $J_{4a,NH} = 7$ CH-4a, ca. 3,60/*m* (8 Linien) CH-4a, 4,53/*b* CH-17, 5,63/*q*/$J_{1,2} = 12$, $J_{2,NH} = 2$ CH-2, 6,13/*d*/$J_{1,2} = 12$ CH-1, ca. 7,20/*b* N–H; durch Zugabe von D_2O fällt das N–H-Signal weg und es ergeben sich die folgenden Vereinfachungen: 2,84/*d*/$J_{4a,4a} = 14$ CH-4a, 3,60/*q*/$J_{4a,4a} = 14$, $J_{4a,5} = 7$ CH-4a, 5,63/*d*/$J_{1,2} = 12$ CH-2.

$C_{21}H_{31}NO_3$ Ber. C 73,00 H 9,05 N 4,05% Gef. C 72,94 H 8,99 N 4,20%

3-Oxo-17β-acetoxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (***30***). 100 mg **29** wurden in 10 ml Äthanol in Gegenwart von 100 mg 5-proz. Pd/C erschöpfend hydriert. Anschliessend filtrierte man vom Katalysator ab, dampfte im Vakuum ein und filtrierte durch Al_2O_3. Nach zwei Kristallisationen resultierten 70 mg **30** vom Smp. 267–268°. $[\alpha]_D = +22°$ (0,46). IR.: 3410, 1730, 1665, 1255. NMR.: 0,80/*s* CH_3-18, 1,00/*s* CH_3-19, 2,03/*s* 17-$OCOCH_3$, 3,60–4,00/*bm* CH_2-2, 4,60/*b* CH-17, ca. 5,25/*b* N–H; durch Zugabe von D_2O fällt das N–H-Signal weg und es ergeben sich die folgenden Vereinfachungen: 3,71+3,86/2*d*/$J_{4a,4a} = 10$ CH_2-4a.

$C_{21}H_{33}NO_3$ Ber. C 72,58 H 9,57 N 4,03% Gef. C 72,61 H 9,67 N 3,94%

N-Acetyl-17β-acetoxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (***31***). 200 mg **30** wurden analog zu **14**+**15** → **22**+**23** reduziert, acetyliert und chromatographiert, wobei 140 mg **31** resultierten; nach zwei Kristallisationen Smp. 130–131°. $[\alpha]_D = +15°$ (0,47). IR.: 1730, 1625, 1255. NMR.: 0,84/*s* CH_3-18, 0,95+0,98/2*s* (3 H) CH_3-19, 2,03+2,05+2,08/3*s* (6 H) 4-$NCOCH_3$+17-$OCOCH_3$, 2,60–4,00/*bm* CH_2-3+CH_2-4a, 4,57/*b* CH-17.

$C_{23}H_{37}NO_3$ Ber. C 73,56 H 9,93 N 3,73% Gef. C 73,51 H 10,03 N 3,81%

N-Acetyl-17β-hydroxy-4-aza-A-homo-5β-androstan (***32***). 200 mg **31** wurden in 50 ml 5-proz. methanolischer KOH 40 Min. rückfliessend hydrolysiert. Aufarbeitung lieferte 170 mg **32**; nach drei Kristallisationen aus Methylenchlorid-Petroläther Smp. 195–196°. $[\alpha]_D = +22°$ (0,58). IR.: 3600, 1625. NMR.: 0,79/*s* CH_3-18, 0,98+1,00/2*s* (3 H) CH_3-19, 2,08+2,10/2*s* (3 H) 4-$NCOCH_3$, 2,60–4,40/*bm* CH_2-3+CH_2-4a+CH-17.

$C_{21}H_{35}NO_2$ Ber. C 75,63 H 10,58 N 4,20% Gef. C 75,64 H 10,66 N 4,18%

N-Acetyl-17-oxo-4-aza-A-homo-5β-androstan (***33***). 124 mg **32** oxydierte man analog zu **8** → **9**. Nach Chromatographie des Rohproduktes resultierten 90 mg **33**; nach zwei Kristallisationen aus

Methylenchlorid-Petroläther Smp. 156°. $[\alpha]_D = +86°$ (0,43). IR. 1730, 1625. NMR.: 0,89/*s* CH_3-18, 0,98+1,00/2*s* (3 H) CH_3-19, 2,06+2,09/2*s* (3 H) 4-$NCOCH_3$, 2,60–4,20/*bm* CH_2-3+CH_2-4a.

$C_{21}H_{33}NO_2$ Ber. C 76,09 H 10,03 N 4,23% Gef. C 75,98 H 10,07 N 4,19%

Die Verbindungen **33** und **26** ergaben einen deutlich erniedrigten Misch-Smp. Weiterhin unterscheiden sich deren IR.- und NMR.-Spektren sowie die optischen Drehungen.

B. Versuche in der 5α-Reihe

3-Hydroxyimino-17β,19-diacetoxy-Δ⁴-androsten (***34***). 2 g 3-Oxo-17β,19-diacetoxy-Δ⁴-androsten (**4**) erwärmte man mit 2 g NH_2OH, HCl in 40 ml Pyridin $1^1/_2$ Std. auf 90°. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft und aufgearbeitet. Es resultierten 2,08 g amorphes Produkt. IR.: 3580, 1730, 1240. NMR.: 0,84/*s* CH_3-18, 1,98+2,02/2*s* 17-+19-$OCOCH_3$, 4,02+4,51/2*d*/*J* = 11 CH_2-19, ca. 4,58/*b* CH-17, 5,92/*s* CH-4.

4-Oxo-17β,19-diacetoxy-3-aza-A-homo-Δ⁴ᵃ-androsten (***35***). Eine Lösung von 11,5 g **34** in 50 ml Dioxan wurde mit 2 ml $SOCl_2$ versetzt und 1 Std. auf 60° erwärmt. Dann goss man auf Eis/$NaHCO_3$ und arbeitete auf. Nach zweimaliger Chromatographie, Filtration in Essigester-Methanol-(10:1) und Kristallisation erhielt man 5 g Produkt vom Smp. 195°. $[\alpha]_D = +53°$ (0,49). IR.: 3420, 1730, 1655, 1240. NMR.: 0,84/*s* CH_3-18, 2,04/*s* 17-+19-$OCOCH_3$, 3,24/*b* CH_2-2, 4,00+4,58/2*d*/*J* = 12 CH_2-19, ca. 4,55/*b* CH-17, 5,87/*s* CH-4a, ca. 6,74/*b* N–H. Bei Zugabe von D_2O verschwindet das Signal bei 6,74. UV.: *222* (18900). MS.: $M^+ = 403$.

$C_{23}H_{33}NO_5$ Ber. C 68,46 H 8,24 N 3,47% Gef. C 68,42 H 8,26 N 3,45%

4-Oxo-17β,19-diacetoxy-3-aza-A-homo-5α-androstan (***36***). 3 g **35** wurden in Gegenwart von 1 g 5-proz. Pd/C-Katalysator in 200 ml Äthanol erschöpfend hydriert, aufgearbeitet und filtriert. Nach einmaliger Kristallisation resultierten 2,68 g Produkt mit dem Doppel-Smp. 133° und 165°. $[\alpha]_D = +3°$ (0,39). IR.: 3410, 1730, 1665, 1245. NMR.: 0,79/*s* CH_3-18, 2,01+2,05/2*s* 17-+19-$OCOCH_3$, ca. 3,0/*b* CH_2-2, 4,36/*s* CH_2-19, ca. 4,50/*b* CH-17, 6,42/*b* N–H. Durch Zugabe von D_2O verschwindet das Signal bei 6,42. MS.: $M^+ = 405$ ($C_{23}H_{35}NO_5$).

N-Acetyl-17β,19-diacetoxy-3-aza-A-homo-5α-androstan (***38***). 320 mg **36** wurden mit 600 mg $LiAlH_4$ in 100 ml Dioxan 20 Std. gekocht. Dann tropfte man unter Eiskühlung Wasser zu, filtrierte von den ausgeschiedenen anorganischen Bestandteilen ab, wusch mit CH_2Cl_2 nach, dampfte das Filtrat zur Trockene ein und erhielt 200 mg *rohes* ***37***. – 100 mg davon wurden 1 Std. auf dem Wasserbad acetyliert und chromatographiert. Dabei konnten 76 mg amorphes *Produkt* ***38*** eluiert werden. IR.: 1730, 1625, 1250. NMR.: 0,81/*s* CH_3-18, 2,01+2,06+2,07/3*s* (9 H) 17-+19-$OCOCH_3$ +3-$NCOCH_3$, ca. 3,45/*b* CH_2-2+CH_2-4, ca. 4,25/*m* CH_2-19, ca. 4,5/*b* CH-17.

N-Acetyl-17β,19-dihydroxy-3-aza-A-homo-5α-androstan (***39***). 50 mg **38** wurden über Nacht in 5 ml gesättigter methanolischer K_2CO_3-Lösung verseift. Nach Aufarbeitung und zweimaliger Kristallisation fielen 27 mg **39** an. Smp. 244–246°. $[\alpha]_D = -23°$ (0,44 in Äthanol). IR.: 3500–3100, 1620 (Nujol). MS.: $M^+ = 349$.

$C_{21}H_{35}NO_3$ Ber. C 72,16 H 10,09 N 4,01% Gef. C 71,98 H 10,03 N 4,07%

17-Oxo-19ξ-hydroxy-3-aza-3,19-cyclo-A-homo-5α-androstan (***3***). Eine Lösung von 780 mg **37** in 75 ml 3-proz. H_2SO_4 wurde bei 90° tropfenweise während 30 Min. mit ca. 54 ml 0,2 N CrO_3-Lösung versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Methanol und Alkalischstellen der Lösung mit verd. NaOH wurde aufgearbeitet. Das erhaltene Öl wurde in Aceton gelöst, die entstandenen Kristalle abgetrennt und dreimal aus Aceton umkristallisiert: 160 mg Produkt vom Smp. 251–252°. $[\alpha]_D = +85°$ (0,46). IR.: 3300–2500, 1730. NMR.: 0,92/*s* CH_3-18, 4,78/*s* CH-19. MS.: $M^+ = 303$.

$C_{19}H_{29}NO_2$ Ber. C 75,20 H 9,63 N 4,62% Gef. C 75,18 H 9,72 N 4,60%

N-Acetyl-17,19-dioxo-3-aza-A-homo-5α-androstan (***40***). – a) 57 mg **3** wurden über Nacht acetyliert und chromatographiert. Man erhielt dabei 47 mg eines nach DC. einheitlichen Produktes, Smp. 161–162° nach zweimaliger Kristallisation. $[\alpha]_D = +65°$ (0,37). IR.: 2720, 1735, 1710, 1630. NMR.: 0,84/*s* CH_3-18, 2,06+2,10/2*s* (3 H) $NCOCH_3$, 10,150+10,155/2*s* (1 H) CH-19. MS.: $M^+ = 345$.

$C_{21}H_{31}NO_3$ Ber. C 73,00 H 9,05 N 4,05% Gef. C 72,90 H 9,07 N 3,98%

b) Eine Lösung von 100 mg **39** in 5 ml Dimethylsulfoxid und 3 ml Triäthylamin wurde unter Kühlung mit 1,5 g Pyridin-SO_3-Komplex [13] in 5 ml Dimethylsulfoxid versetzt und 3 Tage bei 20°

gerührt. Dann wurde aufgearbeitet und chromatographiert, wobei 50 mg Produkt resultierten. Die Identifikation mit **40** erfolgte mittels Misch-Smp., IR.-Spektrum, DC. und Drehung.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. Dr. W. SIMON). Die massenspektrometrischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. SEIBL.

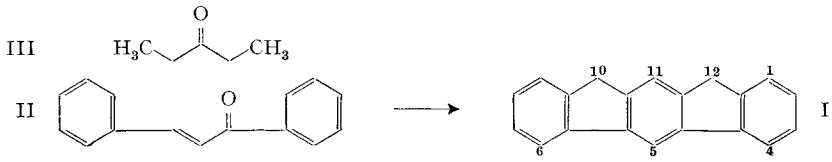
LITERATURVERZEICHNIS

[1] 235. Mitt.: J. PFISTER, C. LEHMANN & H. WEHRLI, Helv. *51*, 1505 (1968).
[2] G. EGGART & H. WEHRLI, Helv. *49*, 2453 (1966).
[3] G. EGGART, C. PASCUAL & H. WEHRLI, Helv. *50*, 985 (1967).
[4] R. BINDER & H. WEHRLI, Chimia *22* (1968), im Druck.
[5] C. SCHÖPF & O. W. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. *633*, 127 (1960).
[6] G. HABERMEHL & S. GÖTTLICHER, Chem. Ber. *98*, 1 (1965).
[7] L. H. KNOX, E. BLOSSEY, H. CARPIO, L. CERVANTES, P. CRABBÉ, E. VELARDE & J. A. EDWARDS, J. org. Chemistry *30*, 2198 (1965).
[8] E. PFENNINGER, D. E. POEL, C. BERSE, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. *51*, 772 (1968).
[9] F. GALINOVSKY, E. KERSCHBAUM & H. JANISCH, Mh. Chem. *84*, 193 (1953).
[10] T. GRÜTTER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1968.
[11] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. *49*, 1986 (1966).
[12] Y. SHIMIZU, H. MITSUHASHI & E. CASPI, Tetrahedron Letters *1966*, 4113.
[13] J. R. PARIKH & W. VON E. DOERING, J. Amer. chem. Soc. *89*, 5505 (1967).

228. Fluorénacènes et fluorénaphènes
Synthèses dans la série des indéno-fluorènes XIII [1]
Dérivés phénylés du *cis*-fluorénacène et du *trans*-fluorénaphène

par **Louis Chardonnens** et **Henri Chardonnens**
Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(14 X 68)

Résumé. A partir de la diéthylcétone et de l'α-phénylchalcone on synthétise, en 6 étapes avec un rendement global de 24%, le phényl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène, dérivé phénylé du *cis*-fluorénacène. En partant de la diméthyl-2,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1, obtenue par condensation de la diéthylcétone sur la chalcone, on aboutit en 5 étapes simultanément au phényl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-b]fluorène, autre dérivé du *cis*-fluorénacène, et au phényl-6-dihydro-7,12-indéno[1,2-a]fluorène, dérivé phénylé du *trans*-fluorénaphène.

Il a été montré autrefois [2] que le *cis*-fluorénacène (I) (dihydro-10,12-indéno-[2,1-b]fluorène en nomenclature rationnelle) est accessible en 6 étapes avec un rendement global de 37% de la théorie à partir de la chalcone (II) et la diéthylcétone (III).