

gefüllt. Die Halterung der Küvette war mit einem Thermostaten verbunden; die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,1^\circ$. Die Ablesung der Extinktionswerte erfolgte je nach den Reaktionsbedingungen im Abstand von 20 bis 120 Sekunden. Für die zu Kontrollzwecken aufgenommenen Spektren im Bereich von 500 bis 800 nm diente ein PERKIN-ELMER-Spektrometer 4000 A.

Die Darstellung des für vergleichende Absorptionsmessungen benötigten Reaktionsprodukts $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ schloss sich eng an die von OLECHOWSKI *et al.* [3] angegebene Vorschrift zur Synthese der entsprechenden Phenylverbindung an. 1,5 g (7,95 mMol) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 30 ml (0,1745 Mol) $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wurden in 30 ml Dioxan bei $\sim 40^\circ$ während 15 Std. geführt und danach das Solvens sowie das überschüssige Phosphit im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 107–108° (Lit.: 108° [5]). Ausbeute: 82%.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 10. Mitteilung: H. WERNER, W. BECK & H. ENGELMANN, *Inorg. chim. Acta* 3 (1969), im Druck.
- [2] H. BEHRENS & K. MEYER, *Z. Naturforsch.* 27b, 489 (1966).
- [3] J. R. OLECHOWSKI, C. G. McALISTER & R. F. CLARK, *Inorg. Chemistry* 4, 246 (1965).
- [4] H. WERNER & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4976 (1968); *idem*, unveröffentlicht; siehe: Annual Report of the Division of Chemistry and Chemical Engineering at the California Institute of Technology, 1964, S. 88.
- [5] R. S. VINAL & L. T. REYNOLDS, *Inorg. Chemistry* 3, 1062 (1964).
- [6] K. A. JENSEN, B. NYGAARD, G. ELISSON & P. H. NIELSEN, *Acta chem. scand.* 19, 768 (1965).
- [7] E. O. FISCHER & R. JIRA, *Z. Naturforsch.* 8b, 217 (1953).
- [8] A. A. FROST & R. G. PEARSON, «Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen», S. 181, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1964.
- [9] E. DECKELMANN & H. WERNER, *Helv.* 52, 892 (1969).
- [10] E. O. FISCHER & H. WERNER, *Chem. Ber.* 95, 703 (1962).

119. Viminolon, Strukturbeweis

Glykoside und Aglykone, 315. Mitteilung¹⁾

von K. Stöckel, H. Hürzeler und T. Reichstein

Physikalische Abteilung der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, und
Institut für Organische Chemie der Universität, Basel

(16. IV. 69)

Summary. Reduction of di-O-benzoyl-viminolon (1) with LiAlH_4 gave a mixture of 17-isopregn-5-ene-heptols. Treatment of this mixture with NaIO_4 produced the amorphous 12-O-formyl sarcostinketone (= 12-O-formyl-3 β ,8 β ,12 β ,14 β -tetrahydroxy androst-5-en-20-one) (4). This together with former results proves the structure of 1.

Die Stengel von *Sarcostemma viminale* (L.) R. Br., einer afrikanischen Asclepiadacee, enthalten ca. 2% eines Gemisches von Pregnanglykosiden [2]. Nach milder saurer Hydrolyse wurde, neben Zuckern, ein Gemisch von Geninen erhalten, aus dem 5 reine Stoffe abgetrennt werden konnten, drei weitere wurden chromatographisch nachgewiesen. Von den 8 Stoffen konnten 6 mit bekannten Pregnanderivaten identifiziert werden, zwei (G und H) waren neu. Die Struktur von H = 12-O-benzoyl-desacetyl-metaplexigenin wurde aufgeklärt [3]. Für das zweite unbekannte Genin, als Di-O-

¹⁾ 314. Mitteilung, vgl. [1].

benzoyl-viminolon bezeichnet, wurde die hypothetische Formel **1** vorgeschlagen [3]. Diese Formel stützt sich zur Hauptsache auf UV-, IR-, NMR.- und Massenspektren, Opt. Rotationsdispersion und die Tatsache, dass der Stoff alkalische Silberdiammin-Lösung deutlich reduziert. Dazu kamen phytochemische Überlegungen. Durch die folgenden Umsetzungen konnten wir die Struktur **1** weitgehend sicherstellen.

Da Di-O-benzoyl-viminolon (**1**) wegen der empfindlichen Dihydroxyaceton-Seitenkette von Alkali weitgehend verändert wird [3] [4], haben wir auf Versuche zur Bereitung des noch unbekannten freien Viminolons verzichtet. Das Di-O-benzoyl-derivat (**1**) wurde direkt mit überschüssigem LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran reduziert. Das so erhaltene Rohprodukt (Präp. KST-84) war ein Gemisch, das nach Dünnschichtchromatogramm (Fig. 1) zwei Hauptkomponenten enthielt. Wir vermuten, dass es sich um die zwei in 20-Stellung raumisomeren Heptole **2A** und **2B** handelt hat. Auf eine Trennung wurde verzichtet und das Gemisch direkt mit überschüssigem NaJO_4 in Methanol-Wasser abgebaut. Wir hatten erwartet, dabei das bekannte Sarcostinketon (**6**) zu erhalten. Dieses kann in gleicher Weise aus Sarcostin (**5**) gewonnen werden, dessen Struktur weitgehend abgeklärt ist [5]. Der Versuch lieferte ein Gemisch, das tatsächlich eine kleine Menge Sarcostinketon (**6**) enthielt, das daraus mit einiger Mühe in nicht ganz reinen Kristallen isoliert werden konnte. Als Hauptprodukt wurde jedoch ein neuer Stoff erhalten, der amorph blieb, aber durch Chromatographie in einheitlicher Form gewonnen wurde. Überraschenderweise zeigte es sich, dass das 12-O-Formyl-sarcostinketon (**4**) vorlag. Seine Bildung lässt

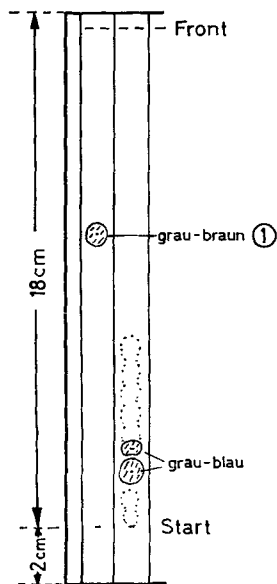


Fig. 1
Chf-Me-(9:1)
ca. 40 Min.

Fig. 1–2 sind Beispiele von Dünnschichtchromatogrammen. Ausführung aufsteigend an Silicagel G («MERCK») auf Linienglas [11].

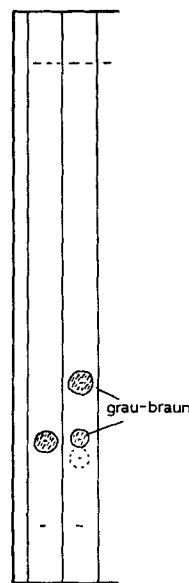


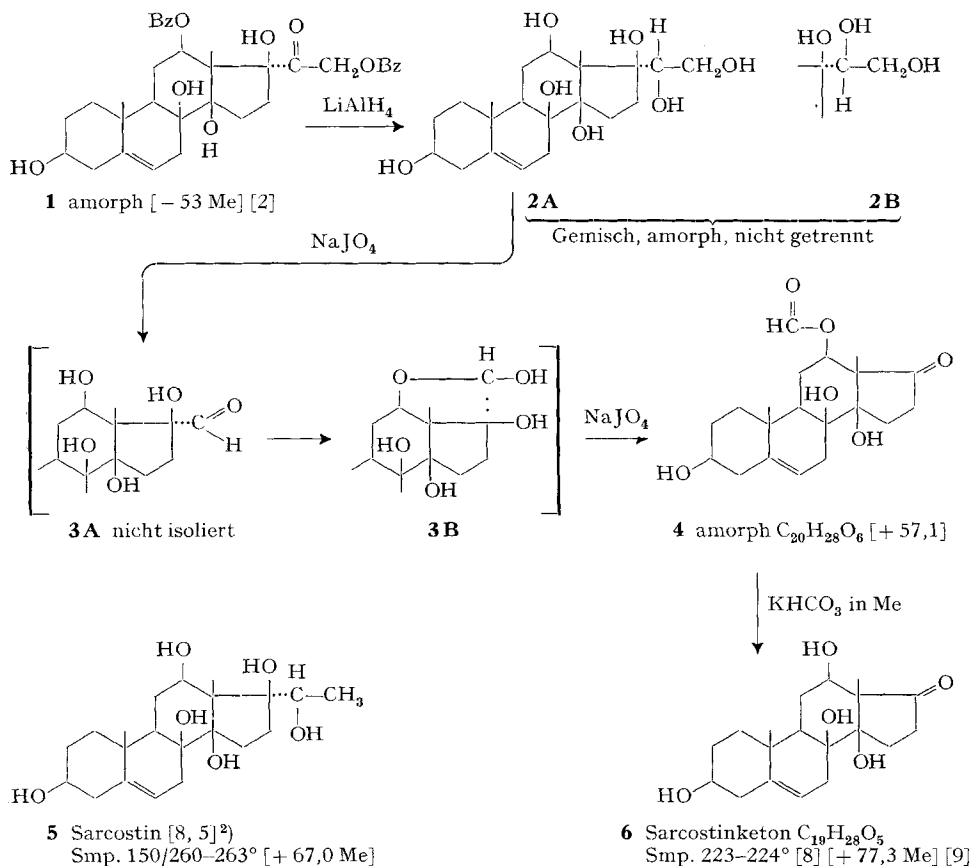
Fig. 2
Chf-Me-(94:6)
ca. 40 Min.

Fig. 1: Linke Bahn = **1**; rechte Bahn = rohes Gemisch von **2A** + **2B**

Fig. 2: Linke Bahn = **6**; rechte Bahn = rohes Gemisch von **4** + **6**.

sich leicht verstehen, wenn man annimmt, dass **2A** + **2B** zunächst zum Aldehyd **3A** abgebaut werden und dann dieser rasch in die Cyclohalbacetalform **3B** übergeht. Letztere kann von NaJO_4 weiter zu **4** abgebaut werden. Analoge Reaktionen sind beim NaJO_4 -Abbau von pyranosyden Zuckern wohl bekannt [6].

Die Struktur von **4** ergibt sich aus der Tatsache, dass bei milder Verseifung mit KHCO_3 in Methanol [7] in guter Ausbeute krist. Sarcostinketon (**6**) entsteht. Die Anwesenheit der Formylgruppe ist auch im IR.-Spektrum (Fig. 3, starke Bande bei 1721 und 1170 cm^{-1}) ersichtlich, besonders aber aus dem Massenspektrum (Fig. 4). Die Struktur des Sarcostins (**5**) ist zwar noch nicht in allen Einzelheiten vollständig bewiesen, aber doch so gut begründet [5]²⁾, dass man an ihrer Richtigkeit kaum zweifeln kann. Durch die hier beschriebene Verknüpfung ist die Struktur des Di-O-benzoyl-viminolons (**1**) ebenso gesichert.



Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spezifische Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln an.

²⁾ Die (20*S*)-Konfiguration ist von HOREAU *et al.* (noch nicht publiziert) entspr. Formel **5** bewiesen worden, wie früher erwähnt [10].

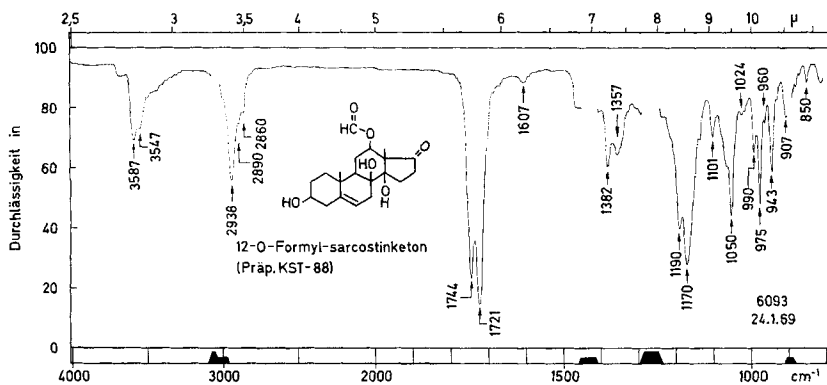


Fig. 3. IR-Absorptionsspektrum von 12-O-Formyl-sarcostinketon (4)
amorph, $c = 0,06$ molar in CH_2Cl_2 -Lösung, $d = 0,2 \text{ mm}^3$)

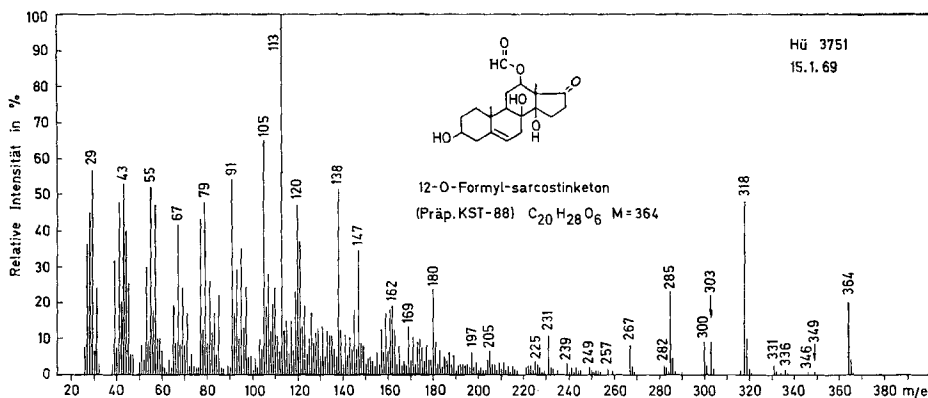


Fig. 4. Massenspektrum von 12-O-Formyl-sarcostinketon (4), Präp. KST-88, amorph
Versuchsweise Zuordnung: $364 = M$; $349 = M - \text{CH}_3$; $346 = M - \text{H}_2\text{O}$; $336 = M - \text{C}_2\text{H}_4$ oder $M - \text{CO}$; $331 = M - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $318 = M - 46(\text{HCOOH})$ (m^* ber.: 277,8; gef.: 278); $303 = 318 - \text{CH}_3$; $300 = 318 - \text{H}_2\text{O}$ (m^* ber.: 283,0; gef.: 283); $285 = 318 - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $267 = 285 - \text{H}_2\text{O}$ (m^* ber.: 250,1; gef.: 250,5). Weitere Spitzen vgl. KAPUR *et al.* [9].

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles. – Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführung bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehungsbestimmung und für die Spektren wurden jeweils ca. 1 Std. bei $22^\circ/0,01$ Torr getrocknet. Die Adsorptionschromatographien wurden nach dem Durchlaufverfahren [12] an SiO_2 MERCK, Korngrösse 0,05–0,2 mm, durchgeführt. Abkürzungen: Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, Chf = Chloroform, DC. = Dünnschichtchromatogramm, Eg = Essigester, Fr. = Fraktion(en), Me = Methylalkohol, MSp. = Massenspektrum, W = Wasser.

1. Reduktion von Di-O-benzoylviminolon (1) mit LiAlH_4 . Zu einer siedenden Lösung von 55 mg LiAlH_4 in 5 ml abs. Tetrahydrofuran liess man langsam eine Lösung von 40,7 mg Di-O-benzoyl-

³) Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER im Spektrallabor des Instituts für Organische Chemie, auf einem PERKIN-ELMER Zweistrahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

viminolon (**1**) in 4 ml Tetrahydrofuran tropfen. Anschliessend kochte man noch $2\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss, liess dann erkalten, zerstörte das überschüssige LiAlH_4 mit Eg, gab etwas Eis zu, stellte mit $2N$ H_2SO_4 kongosauer, neutralisierte mit festem KHCO_3 und dampfte ein. Den Rückstand extrahierte man 3mal mit 30 ml Chf-Alk-(3:1), wusch die Extrakte mit wenig W, trocknete über Na_2SO_4 und dampfte im Vakuum ein. Als Rückstand blieben 41 mg gelblicher Schaum (**2A** + **2B** = Präp. KST-84). DC. vgl. Fig. 1.

2. *Oxydation von Präp. KST-84 (2A + 2B) mit NaJO_4 .* 40 mg Präp. KST-84 wurden in 5 ml Me gelöst, mit 320 mg NaJO_4 in 2 ml W versetzt und 4 Std. bei 20° stehengelassen. Danach wurden 10 ml W zugegeben, das Me im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung 3mal mit 30 ml Chf-Alk-(3:1) ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden 2mal mit wenig W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt (29 mg) (DC. vgl. Fig. 2) wurde an 10 g SiO_2 chromatographiert, vgl. Tabelle.

Die Fr. 9–10 (13 mg) stellten reines **4** dar. Die Fr. 13–21 enthielten ferner Sarcostinketon (**6**), von diesen war Fr. 16 die beste.

12-O-Formyl-sarcostinketon (**4**). Die Fr. 9–10 der Tabelle (13 mg) waren nach DC. (Chf-Me-(9:1)) einheitlich, konnten aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Dieses Präparat (KST-88) zeigte $[\alpha]_D^{23} = +57,1^\circ \pm 8^\circ$ ($c = 0,245$ in Me). IR.-Spektrum vgl. Fig. 3, MSp. vgl. Fig. 4.

Sarcostinketon (**6**) direkt aus NaJO_4 -Abbau isoliert. Die Fr. 13–21 von der Tabelle (2,9 mg) waren kristallin und enthielten nach DC. (Chf-Me-(9:1)) relativ viel Sarcostinketon (**6**). Es gelang aber nicht, dieses daraus in reiner Form abzuscheiden. Die Fr. 16 (1 mg) war am reinsten. Dieses Präp. KST-90 zeigte Smp. $120\text{--}135^\circ$ und wurde im MSp. untersucht. Dieses lieferte bei $m/e = 382, 380, 364, 352, 334$ und 310 kleine Spitzen, die von Verunreinigungen herrührten. Alle weiteren deutlichen Spitzen waren gleich wie beim MSp. des reinen Sarcostinketons, (**6**) [9].

Chromatographie von 29 mg Rohprodukt an 10 g SiO_2

Fr. Nr.	Lösungsmittel 8 ml je Fr.	Menge in mg	Habitus	Zusammensetzung nach DC.
1-4	Chf-Me-(94:6)	—		
5-8	Chf-Me-(94:6)	8	gelbes Öl	mehrere Stoffe, nicht weiter untersucht
9, 10	Chf-Me-(94:6)	13	farbloses Glas	4
11, 12	Chf-Me-(94:6)	2,5	gelbliches Glas	4 + Nebenprodukte
13-15	Chf-Me-(94:6)	1,5	gelbliche Krist.	6 + Nebenprodukte
16	Chf-Me-(94:6)	1,0	farblose Krist.	6 + Nebenprodukte Smp. $120\text{--}135^\circ$
17-21	Chf-Me-(94:6)	0,4	farblose Krist.	6 + Nebenprodukte
Total		26,4		

Reines Sarcostinketon (**6**) aus dem 12-O-Formylderivat **4**. 7 mg 12-O-Formyl-sarcostinketon (**4**) (Präp. KST-85) wurden in 3,2 ml Me gelöst, mit der Lösung von 80 mg KHCO_3 in 1,6 ml W versetzt und $2\frac{1}{2}$ Tage bei 20° stehengelassen; dann war die Verseifung nach DC. weitgehend, aber nicht vollständig beendet. Nach Zugabe von 1 ml W wurde das Me im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung 3mal mit je 20 ml Chf-Alk-(3:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 5,5 mg gelbliches Rohprodukt, das an 2 g SiO_2 mit Chf-Me-(94:6) chromatographiert wurde. Die ersten Fraktionen lieferten wenig amorphe Verunreinigungen. Die Hauptfraktionen (4 mg) gaben aus Me-Ae 3 mg krist. Präp. KST-95 vom Doppel-Smp. $173\text{--}176/219\text{--}227^\circ$. Nach Misch-Smp. und DC. identisch mit Sarcostinketon (**6**). Auch das MSp. (Hü 3852, 6. 3. 1969) bestätigt die Identität. Die Übereinstimmung mit dem Spektrum Hü 1808 (Fig. 2 in [9]) ist zwar nicht ganz vollständig, da die Spitzen bei 282 und 264 jetzt viel schwächer waren. Dies hängt aber vermutlich damit zusammen, dass bei

der früheren Aufnahme eine höhere Verdampfungstemperatur (260° statt 160° beim neuen Präparat) nötig war. Die übrigen Spitzen zeigten sehr gute Übereinstimmung mit der früheren Aufnahme. Diesmal konnten auch noch 5 metastabile Ionen festgestellt werden, die den folgenden Übergängen entsprechen: $321 = 336 (M) - CH_3$ (m^* ber. 306,7; gef. 307); $318 = 336 - H_2O$ (m^* ber. 301; gef. 301); $303 = 321 - H_2O$ (m^* ber. 286; gef. 286); $285 = 303 - H_2O$ (m^* ber. 268,1; gef. 268); $267 = 285 - H_2O$ (m^* ber. 250,1; gef. 250).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. FUHRER, R. F. ZÜRCHER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **52**, 616 (1969).
- [2] F. SCHAUB, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **51**, 738 (1968).
- [3] F. SCHAUB, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **51**, 767 (1968).
- [4] L. & F. FIESER, «Steroide» (übersetzt von H. GRÜNEWALD), p. 632–635, Verlag Chemie, Weinheim 1961.
- [5] K. A. JÄGGI, E. K. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 694 (1963); H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, *Steroids* **2**, 373 (1963); Y. SHIMIZU & H. MITSUHASHI, *Tetrahedron* **24**, 4143 (1968).
- [6] p. 133 in J. STANEK, M. ČERNÝ, J. KOCOUREK, J. PACÁK, «The Monosaccharides», Academic Press, New York and London 1963.
- [7] T. REICHSTEIN & J. VON EUW, *Helv.* **21**, 1181 (1938).
- [8] J. W. CORNFORTH, *Chemistry & Ind.* **1959**, 602.
- [9] B. M. KAPUR, H. ALLGEIER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 2147 (1967).
- [10] T. REICHSTEIN, *Naturwiss.* **54**, 53 (1967).
- [11] A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* **18**, 292 (1962).
- [12] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).

120. Fluorénacènes et fluorénaphènes

Synthèses dans la série des indéno-fluorènes XIV [1]

Nouvelle synthèse du *trans*-fluorénacène

par Louis Chardonens et Lajos Avar

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(23 IV 69)

Summary. A new synthesis of 6,12-dihydro-indeno[1,2-*b*]fluorene (*trans*-fluorene) in 9 steps starting from fluorene (overall yield 24,5%) is recorded. By partial oxidation of the hydrocarbon its 6-oxo derivative is also obtained.

Les divers modes de formation ou de préparation du *trans*-fluorénacène (dihydro-6,12-indéno[1,2-*b*]fluorène en nomenclature rationnelle) ont été rappelés dans un mémoire récent [2]. Nous en décrivons ci-après une nouvelle synthèse, partant du fluorène (I) (v. formules). L'iodation directe des hydrocarbures aromatiques se fait par l'iode et l'acide iodique en milieu acétique-aqueux en présence d'acide sulfurique [3]; pour une mono-iodation, on emploie l'hydrocarbure, l'iode et l'acide iodique dans le rapport moléculaire 5:2:1. Appliquée au fluorène, la méthode fournit, avec un bon rendement, l'iodo-2-fluorène (II), composé connu que BARNETT et coll. [4] ont obtenu à partir de l'amino-2-fluorène, mais avec un rendement plus faible. L'oxydation de l'iodo-2-fluorène en iodo-2-fluorénone (III) se fait d'après les indications des mêmes auteurs. En condensant l'iodo-2-fluorénone avec l'*o*-iodotoluène en grand excès, au